

Versuche zur Synthese möbiusaromatischer Kohlenwasserstoffe



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Jan Bornhöft

Kiel 2009

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Koreferent:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt:

Prof. Dr. Kipp, 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 September 2004 bis März 2009 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.

Eidesstattliche Erklärung

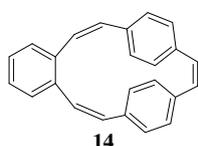
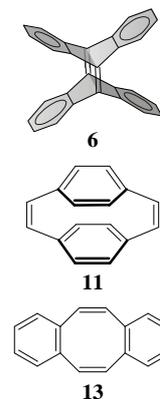
Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit wurde von mir nicht an anderer Stelle eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel,

Jan Bornhöft

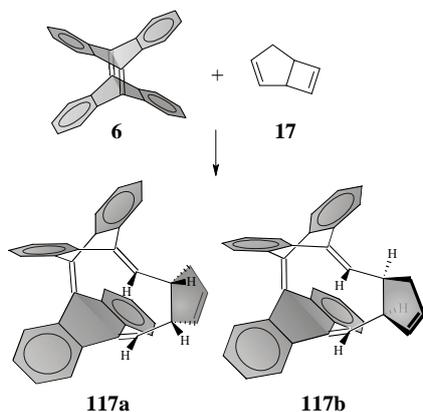
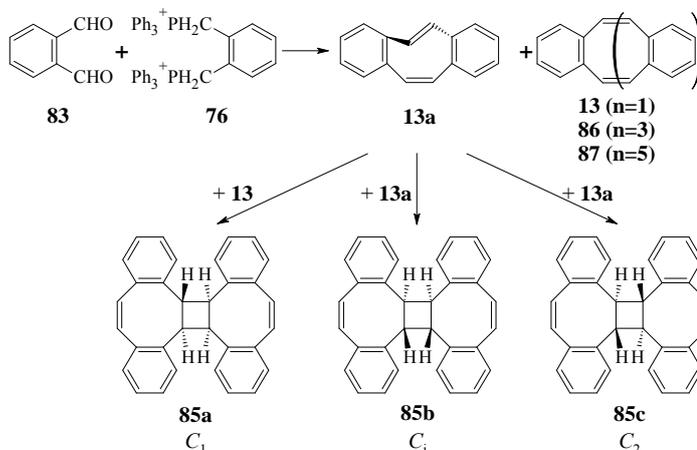
Kurzdarstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese möbiusaromatischer Kohlenwasserstoffe. Das erste Teilprojekt beschäftigte sich mit Annulensystemen, die durch eine Bianthrachinodimethaneinheit bevorzugt in Möbiustopologie vorliegen sollten. Als Precursor für diese Einheit diente Tetradehydrodianthracen (TDDA) **6**, welches in photochemischen Metathesen mit unterschiedlichen cyclischen Alkenen umgesetzt werden sollte. Beinahe sämtliche Metatheseversuche mit Cyclophan- bzw. Annulenstrukturen wie beispielsweise **11** oder **13** verliefen erfolglos. Lediglich bei der Umsetzung von TDDA **6** und [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15** konnten Additionsprodukte massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Eine vollständige Charakterisierung der Produkte war bisher jedoch nicht möglich.



Das bisher unbekannte 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** konnte im Zuge dieser Arbeit erstmals synthetisiert werden. Hierzu wurde eine Sequenz aus Wittig-Reaktion und intramolekularer McMurry-Kupplung angewendet.

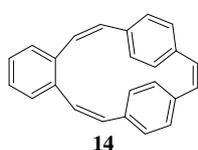
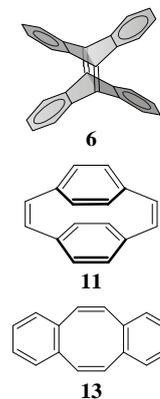
Die literaturbekannte Synthese von *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** durch eine doppelte Wittig-Reaktion lieferte unerwartete Nebenprodukte. Es konnte gezeigt werden, dass das thermodynamisch labile *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** das Hauptprodukt der Umsetzung von Phthalaldehyd **83** und *o*-Xylylenbis(triphenylphosphonium)chlorid **76** ist. Das gespannte *trans*-Cycloalken **13a** verfügt über außergewöhnliche Eigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Beispielsweise geht **13a** eine thermische [2+2]Cyclodimerisierung zu Cyclobutanderivaten des Typs **85a-c** ein. Das gespannte [8]Annulen **13a** könnte aufgrund seiner besonderen Reaktivität als Startmaterial für die verschiedensten Umsetzungen dienen.



Eine einfache Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** wurde entwickelt und optimiert. Hierdurch ist das Dien **17** erstmals im Grammaßstab zugänglich. Die photochemische Umsetzung von TDDA **6** und dem Bicyclus **17** lieferte zwei isomere Metatheseprodukte **117a** und **117b**. Die nachfolgende Deprotonierung zu einem Bianthrachinodimethan stabilisierten Möbiusannulen anion war bisher noch nicht erfolgreich. Eine Variation der Reaktionsbedingungen und eine weitere Optimierung der Synthese stehen noch aus.

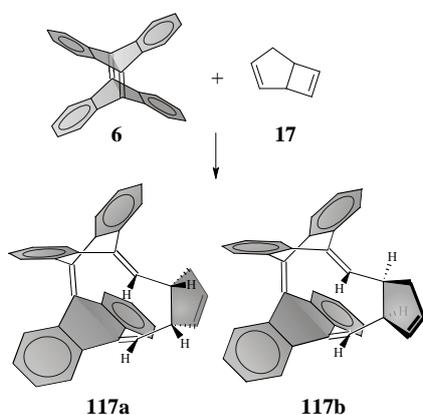
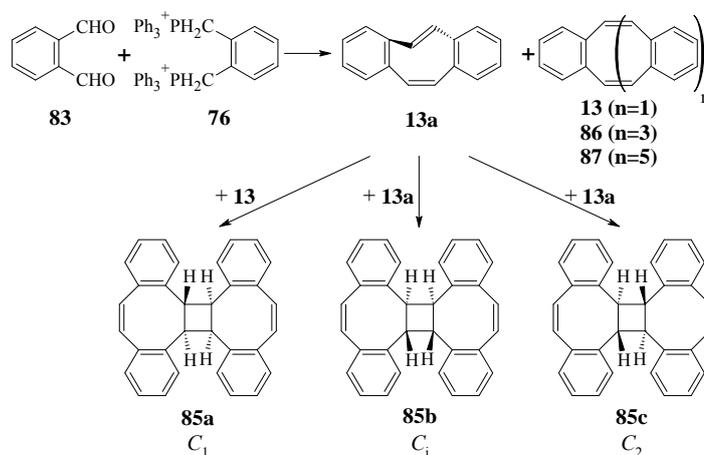
Abstract

Final aim of the present work was the synthesis of Möbius aromatic hydrocarbons. A preliminary study was devoted to the preparation of annulene systems containing a bianthrachinodimethane unit. The latter should stabilise the annulene system in Möbius topology. Tetradehydroanthracene (TDDA) **6** was used as a precursor for this subunit. With this in mind photochemically induced metathesis reactions between TDDA **6** and a variety of cyclic alkenes were performed. Nearly every attempt failed when cyclophane- and annulene-structures like **11** or **13** were used. The metathesis reaction between TDDA **6** and [2₄]paracyclophane-1,9,17,25-tetraene **15** yielded addition products that could be detected by mass spectrometry. The final characterisation of these products, however, failed so far.



3,4-Benzo[6.2]paracyclophane-1,5,13-triene **14**, which had not yet been reported in the literature, was prepared as an additional metathesis reaction partner with TDDA **6** using a sequence of Wittig-reactions followed by an intramolecular McMurry-coupling.

The synthesis of *cis,cis*-dibenzocyclooctatetraene **13** reported in 1963 was reproduced and gave unexpected results. The thermodynamically unstable *cis,trans*-dibenzocyclooctatetraene **13a** is the main product of the twofold Wittig-reaction between phthalaldehyde **83** and *o*-xylylene-bis(triphenylphosphonium) chloride **76**. The strained *trans*-cycloalkene **13a** shows extraordinary properties that were further examined within the present work. For instance, cyclobutane structures **85a-c** are formed from **13a** by a thermal [2+2]cyclodimerisation. The strained [8]annulene **13a** represents an interesting starting material for various purposes.



A simple synthesis of bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene **17** was developed and optimised. Thus diene **17** is now available on the gram scale. The photochemically induced metathesis reaction between TDDA **6** and bicyclic structure **17** gave two isomers of the metathesis product **117a** and **117b**, respectively. Deprotonation to the corresponding bianthrachinodimethane stabilised Möbius annulene anion was not successful so far. Improvement of the synthesis and the reaction conditions is subject of current research.

Meinen Eltern

Danksagung

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Rainer Herges dafür, dass er mir dieses interessante Thema zur Verfügung gestellt hat. Er hat die Entstehung dieser Arbeit stets mit Interesse, Ideen, Rat und Tat unterstützt.

Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern, die mich all die Jahre unterstützt und an mich geglaubt haben. Ohne Euch wäre ich nie so weit gekommen!

Meinen Arbeitskollegen Dr. Bengt Buchheim-Stehn, Dr. Jan Siegwarth, Catrin Goeschen, Claudia Bornholdt, Jens Walther, Dr. Torsten Winkler, Dr. Felix Köhler, Marscha Ried, Eva Mucke, Hannelore Pohl und vielen vielen anderen – sie alle aufzuzählen würde den Rahmen dieser Danksagung sprengen – möchte ich für das konstruktive, freundliche und rundum fröhliche Arbeitsklima danken. Solch ein Zusammenhalt ist alles andere als selbstverständlich und hat maßgeblich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Zu außerordentlichem Dank verpflichtet bin ich meinen Laborkollegen Bengt und Jan. Der Raum 208 war all die Jahre eine wahre Institution! Aus dem guten Arbeitsklima, dem gegenseitigen Vertrauen und der Verlässlichkeit sind tiefe Freundschaften erwachsen.

Dem technischen Personal des Otto-Diels-Institutes möchte ich für das Messen unzähliger Spektren, der Bereitstellung von Chemikalien und Glasgeräten und für das stets offene Ohr für Probleme aller Art danken. Besonderer Dank gebührt Regina Meinlschmidt, die zu jeder Zeit für die Lösung aller denkbaren Probleme da war.

Für das Ausmerzen von Tippfehlern in dieser Arbeit danke ich Bianca Kunz, Dr. Torsten Winkler, Dr. Bengt Buchheim-Stehn und Dr. Jan Siegwarth. Ganz besonderer Dank gebührt hier Bianca Kunz, die mich besonders in der heißen Phase des Zusammenschreibens sehr unterstützt hat. Insbesondere danke ich Catrin Goeschen, die in der Schlussphase stets dafür gesorgt hat, dass ich das Ziel nicht aus den Augen verliere!

Ich bedanke mich bei meinen F3-Praktikanten Jan Boeckmann, Julia Bahrenburg und Diana Schinkel für die nette und konstruktive Zusammenarbeit.

All denen, die ich an dieser Stelle vergessen haben sollte, danke ich für ihr Verständnis.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Möbius-Topologie	1
1.2	Möbius-Topologie in der Chemie	3
1.2.1	Nicht-konjugierte Möbiusbänder	3
1.2.2	Konjugierte π -Systeme mit Möbius-Topologie	6
1.2.3	Synthese des ersten möbiusaromatischen Kohlenwasserstoffes	9
1.2.4	Erweiterte Porphyrine als Hückel-Möbius-Aromatizitäts-, „Schalter“	12
2	Aufgabenstellung	13
3	Bianthrachinodimethanstabilisierte Möbius-Annulene	17
3.1	Tetradehydrodianthracen 6	17
3.1.1	Eigenschaften von Tetradehydrodianthracen 6	17
3.1.2	Synthese von Tetradehydrodianthracen 6	19
3.1.2.1	Erfolgreiche Syntheseveruche von <i>D. E. Applequist et al.</i>	19
3.1.2.2	Synthese von TDDA nach <i>F. D. Greene et al.</i>	20
3.1.2.3	Verbesserte TDDA-Synthese nach <i>H. Neumann</i> und <i>M. Deichmann</i>	21
3.1.3	Synthese des (CH) ₄ -Adduktes von TDDA 6	22
3.2	Synthese von Carpinos Reagenz 39	23
3.3	Auswahl der Reaktionspartner für TDDA 6	25
3.3.1	Cyclophan- bzw. Annulensysteme	25
3.3.2	Cycloalkensysteme	29
3.4	Synthese der Ausgangsverbindungen	31
3.4.1	Synthese von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien 11	31
3.4.1.1	Bromierungs/Eliminierungs-Variante	31
3.4.1.2	Dithiacyclophan-Variante	33
3.4.1.3	Die Schwefel-Variante der Stevens-Umlagerung	34
3.4.1.4	Phenylsulfoxid-Pyrolyse	36
3.4.1.5	Bissulfon-Variante	39
3.4.2	Synthese von [2.2]Paracyclophan-1-en 68	40
3.4.3	Synthese von [2 ₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen 15	42
3.4.4	Synthese von 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien 14	46
3.4.4.1	Variante A: Cyclisierung durch Wittig-Reaktion	46
3.4.4.2	Variante B: Cyclisierung durch McMurry-Kupplung	47

3.4.5	Synthese von <i>cis,cis</i> -Dibenzocyclooctatetraen 13	52
3.4.5.1	Dibenzocyclooctatetraen 13	54
3.4.5.2	Synthese und Eigenschaften von <i>cis,trans</i> -Dibenzocyclooctatetraen 13a	55
3.4.5.3	ACID-Rechnung von <i>cis,trans</i> -Dibenzocyclooctatetraen 13a	62
3.4.5.4	Dibenzocyclooctatetraen-Dimere	64
3.4.5.5	Tetrabenzo[16]- 86 und Hexabenzo[24]annulene 87	69
3.4.6	Reaktivität und Eigenschaften gespannter <i>trans</i> -Cycloalkene	75
3.4.6.1	Dimerisierung von <i>cis,trans</i> -Cycloocta-1,5-dien 93	75
3.4.6.2	Ausgewählte Reaktionen von <i>cis,trans</i> -Cycloocta-1,5-dien 93	78
3.4.7	Mechanismus der Dimerisierung von <i>cis,trans</i> -Dibenzocyclooctatetraen 13a	81
3.4.8	Reaktivität von <i>cis,trans</i> -Dibenzocyclooctatetraen 13a	86
3.4.8.1	Umsetzungen von Dibenzocyclooctatetraen in Cycloadditionen	86
3.4.8.2	[4+2]Cycloadditionen mit <i>cis,trans</i> -Dibenzocyclooctatetraen 13a	87
3.4.8.4	ROMP von <i>cis,trans</i> -Dibenzocyclooctatetraen 13a	90
3.4.9	Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 17	91
3.4.9.1	Valenzisomerisierung von Cycloheptatrien 16	91
3.4.9.2	Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 17	92
3.5	Metathesereaktionen mit Tetradehydrodianthracen 6	96
3.5.1	Photochemische Metathesereaktionen mit Tetradehydrodianthracen 6	96
3.5.2	Belichtungsapparatur	99
3.5.3	Metatheseversuche von TDDA 6 und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien 11 und [2.2]Paracyclophan-1-en 68	101
3.5.4	Metatheseversuche von TDDA 6 und <i>cis,cis</i> -Dibenzocyclooctatetraen 13 und <i>cis,trans</i> -Dibenzocyclooctatetraen 13a	103
3.5.5	Metathese von TDDA 6 und [2 ₄]Paracyclophantetraen 15	106
3.5.6	Metatheseversuche von TDDA 6 und <i>cis</i> -Stilben 116	108
3.5.7	Metathese von TDDA 6 und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 17	109
3.5.8	Deprotonierungsexperimente	112
3.5.9	Metatheseversuche von TDDA 6 und <i>O-p</i> -Toluolsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en- 6-ol 103 bzw. 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-2-en 104	115
3.5.10	Metatheseversuche von TDDA 6 und 9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien 18	116
4	Möbius-Annulenkationen	118
4.1	[13]Annulenkation	118

4.1.1 Fluorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0 ^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen 19	118
4.1.1.1 Synthese von Tricyclo[6.4.0.0 ^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen 19	118
4.1.1.2 Synthese von Diiodfluormethan 125	120
4.1.1.3 Fluorcarbenadditionen	122
4.2 Versuche zur Synthese des Tribenzo[13]annulenkations	123
4.3 Tetrabenzo[17]annulenkation	125
4.3.1 Synthese des Kationenvorläufers	125
4.3.2. Ionisierungsexperimente	125
4.3.3 Abfangreaktionen des Tetrabenzo[17]annulenkations	127
5 Versuche zur Synthese röhrenförmiger Aromaten	129
5.1 Allgemeines	129
5.2 Untersuchungen zur Synthese von Tetrabenzo[2 ₄]paracyclophantetraen 24	133
5.2.1 Tetrabenzo[2 ₄]paracyclophantetraen 24 - Terephthalaldehyd-Variante	134
5.2.3 Tetrabenzo[2 ₄]paracyclophantetraen 24 - 9,10-Diformylanthracen-Variante	137
5.2.4 Tetrabenzo[2 ₄]paracyclophantetraen 24 - Horner-Wadsworth-Emmons-Variante	140
5.2.5 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Synthese von Tetrabenzo[2 ₄]paracyclophantetraen 24	142
6 Zusammenfassung und Ausblick	143
7 Experimenteller Teil	151
7.1 Analytik	151
7.2 Allgemeine Arbeitsmethoden	153
7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften	155
7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung von Alkenen	155
7.3.2 Herstellung der Dimsyllösung	155
7.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zu photochemisch induzierten Metathesen mit TDDA 6	156
7.4 Synthesen	157
7.4.1 Tetradehydrodianthracen 6	157
7.4.2 Carpinos Reagenz 39	162
7.4.3 [2.2]Paracyclophan-1,9-dien 11	166
7.4.4 [2.2]Paracyclophan-1-en 68	173
7.4.5 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien 14	181
7.4.6 [2 ₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen 15	188

7.4.7	Dibenzocyclooctatetraen 13	192
7.4.8	Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 17	205
7.4.9	Metathesereaktionen von Tetradehydrodianthracen 6	216
7.4.10	Untersuchungen zur Synthese von 4,5;7,8;20,21;23,24- Tetrabenzo[2 ₄]paracyclophan-1,9,17,25-tetraen 24	222
7.4.11	Versuche zur Synthese eines [13]Annulenkations	229
7.4.12	Versuche zur Synthese eines Tetrabenzo[17]annulenkations 23	233
8	Anhang	235
8.1	verwendete Abkürzungen.....	235
8.2	Röntgenstrukturanalysen.....	237
8.2.1	all- <i>cis</i> -[2 ₆]Paracyclophan-1,9,17,25,33,41-hexaen 74	237
8.2.2	C ₁ -symmetrisches Dibenzocyclooctatetraen-Dimer 85a	243
8.2.3	D ₂ -symmetrisches Dibenzocyclooctatetraen-Dimer 85c	248
8.2.4	all- <i>trans</i> -Tetrabenzo[16]annulen all-trans-86	253
9	Literatur	258

1 Einleitung

1.1 Möbius-Topologie

Ein Möbius-Band lässt sich formen, indem man die Enden eines flachen Streifens Papier um 180° gegeneinander verdrillt und die Enden zusammenfügt. Auf diesem Wege kann man recht einfach ein Modell des mathematischen Konstruktes erzeugen, das *J. B. Listing* und *A. F. Möbius* im 19. Jahrhundert publizierten. *J. B. Listing* veröffentlichte seine Arbeiten bereits vier Jahre vor *A. F. Möbius*.^[1,2] Trotzdem spricht man heutzutage vom „Möbius-Band“, obwohl dies vermutlich nicht ganz gerechtfertigt ist.

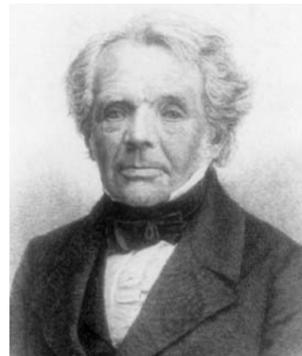


Abb. 1: *Johann Benedict Listing* (links) und *August Ferdinand Möbius* (rechts).

Das Außergewöhnliche am Möbius-Band ist, dass es über nur eine Fläche und eine Kante verfügt. Die meisten Objekte die uns umgeben sind zweiseitig - sie besitzen eine Innen- und eine Außenseite. Bei einem Möbius-Band ist dies nicht der Fall. Mathematisch formuliert bedeutet dies: ein Normalenvektor auf der Oberfläche eines Möbius-Bandes lässt sich zu jedem Punkt der Oberfläche verschieben. Auf der Oberfläche eines zweiseitigen Objektes wie einem Gürtel ist dies nicht möglich, ohne eine der Kanten zu überschreiten.

Das Möbius-Band ist jedoch viel mehr als nur eine mathematische Spielerei. Es inspirierte Künstler, Philosophen und Naturwissenschaftler gleichermaßen. Philosophen und Künstler sehen in ihm ein Symbol für die Unendlichkeit oder die Unerreichbarkeit der gegenüberliegenden Seite. Schon mehr als 100 Jahre vor den Publikationen *Listings* und *Möbius'* komponierte *Johann Sebastian Bach* sein „Musikalisches Opfer“ anlässlich eines Besuches Friedrichs des Großen. Das Werk beinhaltet den „Canon Cancricans“, welcher für

zwei Violinen geschrieben ist, die dieselben Noten in umgekehrter Richtung spielen. Schneidet man die Noten beider Violinen aus, fügt sie zu einem Band zusammen und schließt dieses unter 180°-Verdrillung, so erhält man einen nicht endenden Kanon in Form eines Möbius-Bandes (vgl. *Abbildung 2*).



Abb. 2: Bachs Canon Canticans, zusammengefügt zu einem Möbius-Band.

Eine ganze Reihe von Malern und Bildhauern griff das Thema Möbius-Band auf. In diesem Zusammenhang sei auf die Werke des Schweizer Künstlers *M. Bill* (vgl. *Abbildung 3*) und des niederländischen Künstlers *M. C. Escher* verwiesen. Neben der künstlerischen Ästhetik findet das Möbius-Band auch in der Technik Anwendung. Die Firma Goodrich Corporation ließ sich beispielsweise Förderbänder mit Möbius-Topologie patentieren, welche nicht einseitig verschleifen und somit eine erheblich verlängerte Lebensdauer erreichen. Auch Farbbänder mit Möbius-Topologie profitieren vom Vorteil der Einseitigkeit.

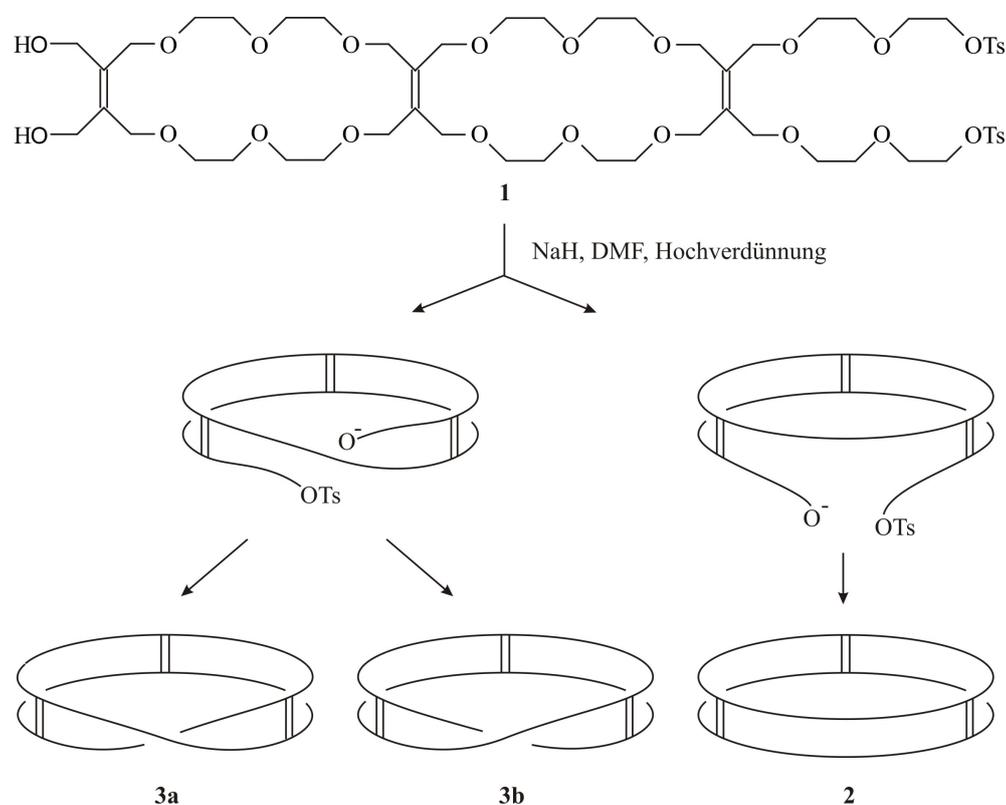


Abb. 2: Skulptur von *Max Bill* (1908-1994) im Open Air Museum for Sculpture, Belgien.

1.2 Möbius-Topologie in der Chemie

1.2.1 Nicht-konjugierte Möbiusbänder

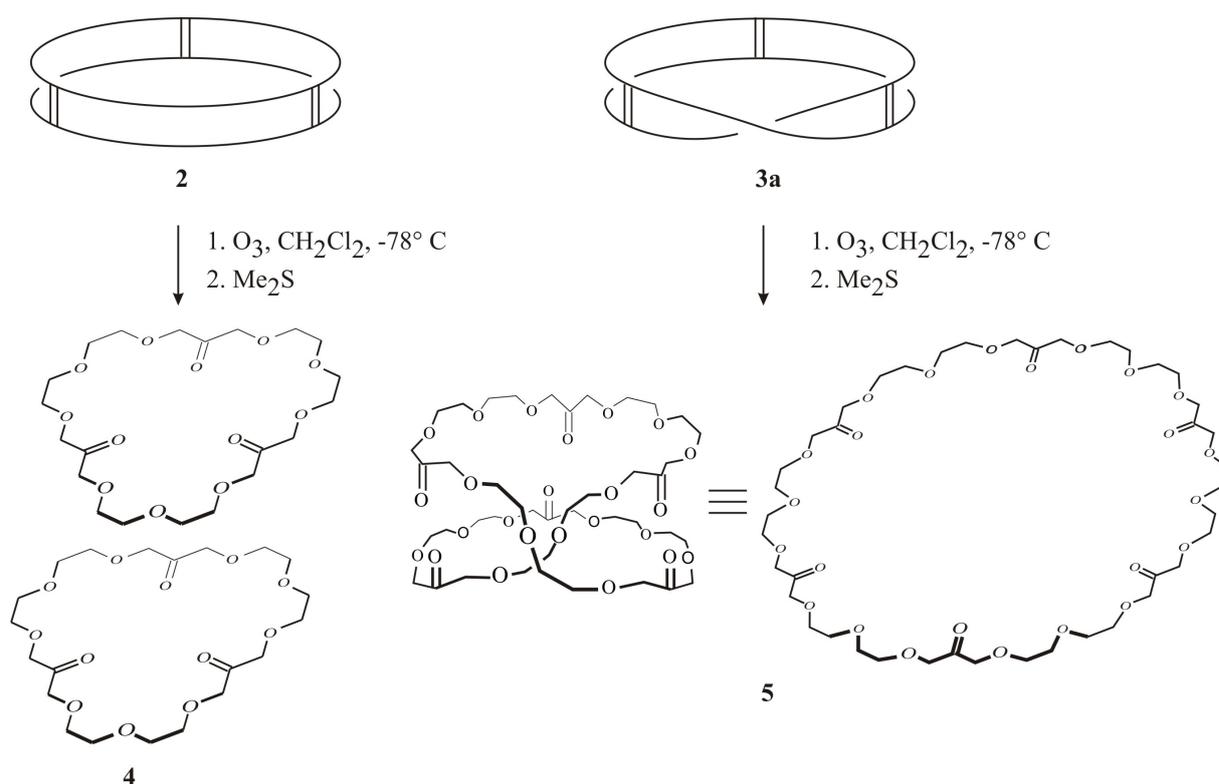
Auch Chemiker blieben von der außergewöhnlichen Möbius-Topologie nicht unbeeindruckt. Die Synthese des ersten molekularen Möbius-Bandes wurde von *D. M. Walba et al.* publiziert.^[3] Die Synthese ging von einem Molekül **1** aus, das an eine Strickleiter aufgebaut aus „Polyether-Seilen“ und „Ethylen-Sprossen“ erinnert (vgl. *Schema 1*).



Schema 1: Die Cyclisierung des leiterartigen Moleküls **1** liefert das zylindrische Band **2** und zwei Enantiomere eines Möbius-Bandes **3a** und **3b**.

Cyclisierung der „Strickleiter“ **1** unter Hochverdünnung lieferte unterschiedliche Produkte. Neben einem zylindrischen Cyclus **2** erhielten *D. M. Walba et al.* zwei Enantiomere **3a** und **3b** eines Cyclus mit Möbius-Topologie. Die Symmetrieeigenschaften und die daraus resultierenden spektroskopischen Eigenschaften der Cyclen **3a** und **3b** sind äußerst komplex und deren Interpretation ist nicht trivial. Zum zweifelsfreien Strukturbeweis bedienen sich

D. M. Walba et al. der Ozonolyse, durch die die Sprossen des cyclischen Strickleitermoleküls **2**, **3a** und **3b** förmlich „zerschnitten“ wurden (vgl. *Schema 2*). Die Ozonolyse des zylindrischen Cyclus **2** lieferte zwei identische cyclische Triketone **4**. Die Enantiomere des Möbius-Ringes **3a** bzw. **3b** lieferten jedoch das cyclische Hexaketon **5** doppelter Ringgröße (vgl. *Schema 2*). Auf diesem Wege gelang ein äußerst eleganter Nachweis der Möbius-Topologie im Cyclus **3a** bzw. **3b**.



Schema 2: Ozonolyse des zylindrischen Bandes **2** liefert zwei Ringe gleicher Größe (links), wohingegen das verdrillte Möbius-Band **3a** einen Ring doppelter Größe liefert (rechts).

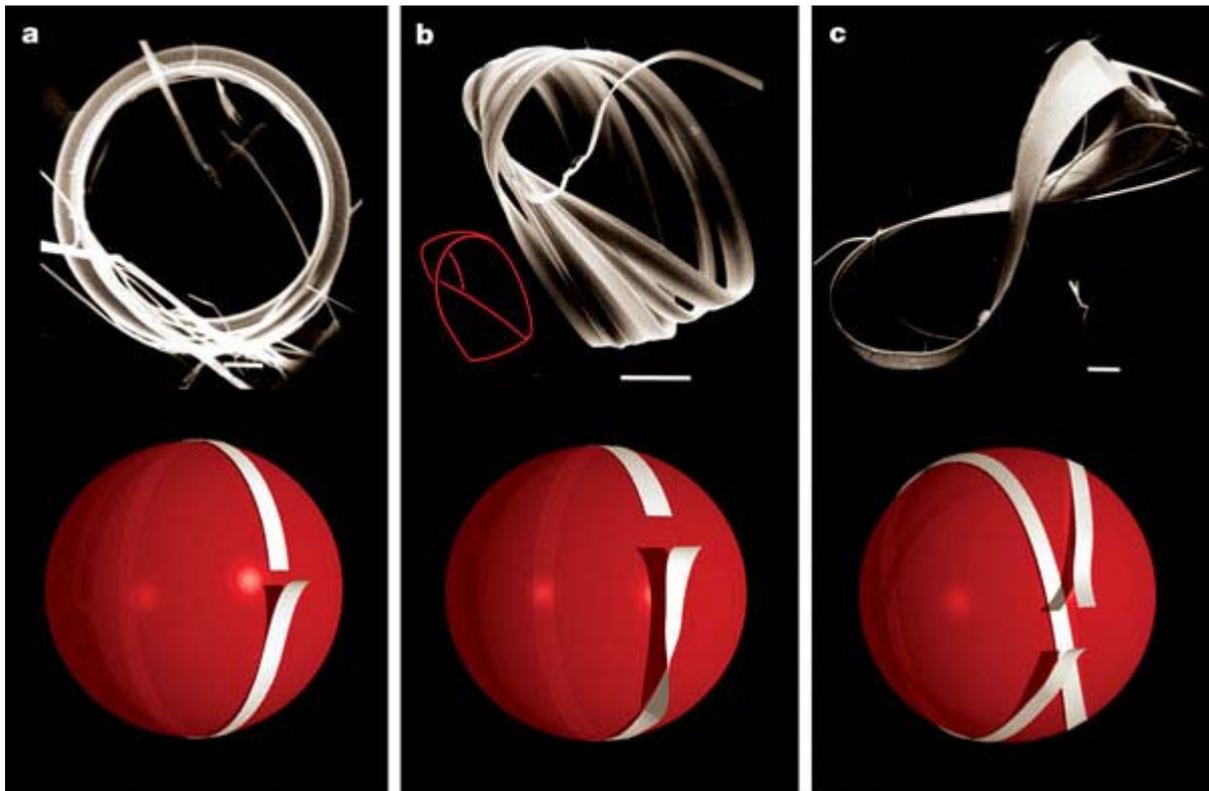


Abb. 4: SEM-Aufnahmen von NbSb_3 -Kristallen mit unterschiedlichen Topologien (oben) und eine schematische Darstellung ihrer Entstehung (unten); (a) gürtelförmiger Kristall (0° verdrillt); (b) Kristall mit Möbius-Topologie (180° verdrillt); (c) Kristall in Form einer Acht (360° verdrillt); die weißen Balken entsprechen einer Länge von $10\ \mu\text{m}$.^[4]

Eine weitere Erscheinungsform der Möbius-Topologie konnten im Jahre 2002 *S. Tanda et al.* beobachten. Bei Kristallisationsexperimenten von NbSb_3 beobachteten sie mittels SEM-Mikroskopie Kristalle in Form eines Möbius-Bandes.^[4] *S. Tanda et al.* erklärten die Entstehung dieser Kristalle dadurch, dass die sich bildenden Kristalle an der Oberfläche von Selentröpfchen wachsen (vgl. *Abbildung 4*). Schließt sich das Band ohne Verdrillung, so entsteht ein gürtelförmiger Kristall (*Abbildung 4a*). Verdrillt sich das wachsende Band vor dem Ringschluss um 180° , so wird ein Kristall mit Möbius-Topologie gebildet (*Abbildung 4b*). Achtförmige Gebilde wurden ebenso gebildet (*Abbildung 4c*). Diese können dadurch erklärt werden, dass sich das wachsende Band vor dem Ringschluss zweifach um das Selentröpfchen legt. Dieses Phänomen ist jedoch nur von ästhetischem Interesse. Weder bewirkt die Möbius-Topologie besondere Eigenschaften noch sind Anwendungen bekannt.

1.2.2 Konjugierte π -Systeme mit Möbius-Topologie

In aromatischen Systemen wie beispielsweise Benzol sind die p-Orbitale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome wie auf einem Gürtel angeordnet. Wird dieser Gürtel gedanklich geöffnet, um 180° verdrillt und wieder geschlossen, erhält man ein π -Elektronensystem mit Möbius-Topologie (vgl. *Abbildung 5*).

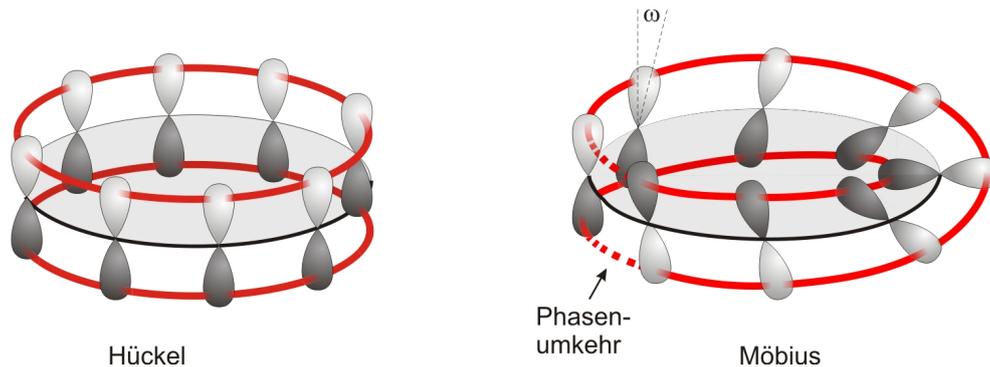


Abb. 5: Schematischer Aufbau eines Hückel-Annulens (links) und eines idealisierten Möbius-Annulens (rechts).

Die 180° -Verdrillung des cyclischen π -Systems bedingt, dass mindestens eine Phasenumkehr innerhalb des Ringes stattfinden muss (vgl. *Abbildung 5*). Eine weitere Konsequenz der Verdrillung ist ein Winkel ω zwischen den benachbarten p-Orbitalen größer als 0° . Die optimale Überlappung der p-Orbitale wird hierdurch gestört. Gleichung 1 gibt den Zusammenhang zwischen Resonanzintegral β und dem Diederwinkel ω zweier benachbarter p-Orbitale wieder.

$$\beta_{\text{verdrillt}} = \beta_{\text{coplanar}} \cdot \cos \omega \quad (1)$$

$$\beta_{\text{Möbius}} = \beta \cdot \cos \frac{\pi}{N} \quad (2)$$

Gleichung 1 lässt vermuten, dass mit zunehmendem Verdrillungswinkel das Resonanzintegral β eines konjugierten Systems kontinuierlich abnimmt. Bereits im Jahre 1964 publizierte *E. Heilbronner* seine Arbeit zu Möbius-Annulenen.^[5] Die idealisierte Verdrillung innerhalb des $[N]$ Annulens um 180° bedingt einen Winkel von π / N zwischen benachbarten p-Orbitalen. *E. Heilbronner* ersetzte in der HMO-Theorie das Resonanzintegral β durch den Ausdruck in Gleichung 2. Die entsprechenden Ausdrücke für die Energien der

Molekülorbitale eines Hückel- bzw. eines Möbius-Annulens sind in *Abbildung 6* dargestellt. *E. Heilbronner* postulierte, dass ein planares $4n$ π -Elektronensystem, was entsprechend der Hückel-Regel eine Open-Shell-Konfiguration ergeben würde, ohne Verlust von π -Energie in ein Closed-Shell-Möbius-Annulen überführt werden könne.

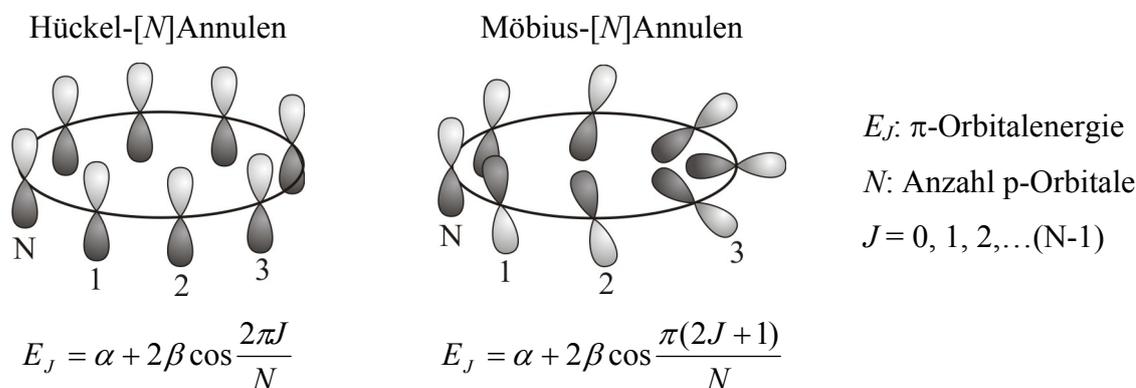


Abb. 6: Einfluss der Verdrillung auf die Orbitalenergien nach der HMO-Theorie; α = Coulomb-Integral, β = Resonanz-Integral.

Um die energetische Lage der π -Orbitale in Annulensystemen abzuleiten, ist das Frost-Musulin-Diagramm ein hilfreiches Mittel (vgl. *Abbildung 7*).^[6] Das Annulensystem wird als Polygon in einen Kreis mit dem Durchmesser 4β gezeichnet und der Mittelpunkt des Kreises auf der Energieskala auf den Wert α gesetzt. Das Polygon wird auf eine der Spitzen gestellt. Die Punkte, in denen das Polygon den Kreis berührt, bestimmen die Lage der Energieniveaus. *H. E. Zimmermann* formulierte ein analoges Diagramm zur Beschreibung der Orbitalenergien eines Möbius-Annulens.^[7] Der einzige Unterschied zum Frost-Musulin-Diagramm liegt darin, dass das Polygon hier auf eine der Kanten gestellt wird. *Abbildung 7* stellt die Frost-Musulin- und die Zimmermann-Diagramme für Benzol und Cyclooctatetraen gegenüber.

Bei einer geraden Anzahl von Ringgliedern sind im Zimmermann-Diagramm alle Orbitale entartet. Im Frost-Musulin-Diagramm sind alle Orbitale bis auf dasjenige niedrigster und dasjenige höchster Energie zweifach entartet. Dies hat maßgeblichen Einfluss auf die Stabilitätskriterien solcher Annulensysteme. In Hückel-Systemen (repräsentiert durch das Frost-Musulin-Diagramm) liefern Systeme mit $4n+2$ π -Elektronen ($n = 0, 1, 2, \dots$) eine Closed-Shell-Konfiguration und sind aromatisch. Systeme mit $4n$ π -Elektronen ($n = 1, 2, 3, \dots$) liegen als Diradikale vor und sind antiaromatisch. Dies entspricht den Aussagen der Hückel-Regel. Für die Möbius-Annulene (repräsentiert durch das Zimmermann-Diagramm) liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Systeme mit $4n$ π -Elektronen ($n = 1, 2, 3, \dots$) liefern

Closed-Shell-Konfigurationen sind aromatisch, wohingegen $4n+2$ π -Elektronen-Systeme ($n = 0, 1, 2, \dots$) antiaromatisch sind.

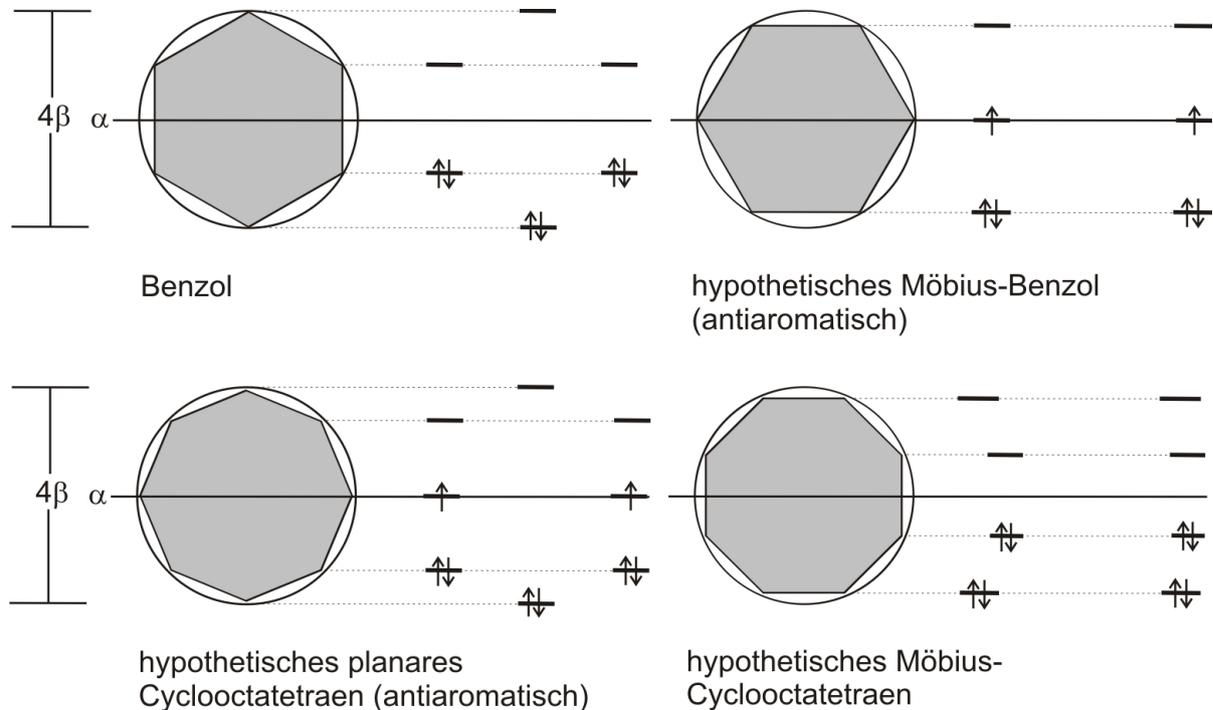


Abb. 7: Frost-Musulin- (links) bzw. Zimmermann-Diagramm (rechts) von Benzol (oben) und Cyclooctatetraen (unten).

Dieser Erkenntnis nach sollten $4n$ π -Elektronensysteme mit Möbius-Topologie der Hückel-Regel widersprechen, aromatisch und somit besonders stabil sein. Dem stabilisierenden Effekt der Möbius-Aromatizität steht jedoch die Ringspannung entgegen, welche für die Verdrillung des Systems nötig ist. Im Fall des Benzols zeigen Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP/6-31G*-Niveau), dass ein hypothetisches *trans*-Benzol eine extrem hohe Spannungsenergie aufweist und gegenüber dem nicht verdrillten Benzol um 107 kcal/mol destabilisiert ist.^[8] Bei dem [8]Annulen Cyclooctatetraen liegt die Energiedifferenz zwischen all-*cis*-Cyclooctatetraen und *cis,cis,cis,trans*-Cyclooctatetraen nur noch bei ca. 21 kcal/mol. Dieser Energieunterschied sinkt weiter bei Erweiterung des Ringsystems. *E. Heilbronner* postulierte, dass eine Möbius-Verdrillung in Annulensystemen oberhalb von 20 (CH)-Einheiten ohne nennenswerte Spannungsenergie realisiert werden könne.^[5]

1.2.3 Synthese des ersten möbiusaromatischen Kohlenwasserstoffes

Nach *E. Heilbronners* Postulat zu Möbius-Annulenen^[5] im Jahre 1964 wurden π -Systeme mit Möbius-Topologie lediglich als Übergangszustände^[7,9] oder reaktive Intermediate^[10] erwähnt. Trotz zahlreicher Bemühungen dauerte es bis in das Jahr 2003, bis die Synthese des ersten cyclisch konjugierten Annulensystems mit Möbius-Topologie im Grundzustand publiziert wurde.^[11] Bei der Synthese derartiger Systeme sind verschiedene Effekte von Bedeutung. Um die Verdrillung zum Möbius-Band zu ermöglichen, ohne zu hohe Spannungsenergie in das System einführen zu müssen, muss das Annulen über eine gewisse Ringgröße verfügen. Große Ringsysteme verfügen jedoch über eine ausgeprägte konformative und konfigurative Flexibilität. Daher ist das Annulensystem in der Lage, der Verdrillung auszuweichen. Folglich sind Möbius-Konformationen gegenüber ungespannteren Hückel-Systemen bzw. nicht-konjugierten Strukturen häufig energiereicher und daher kinetisch labil.

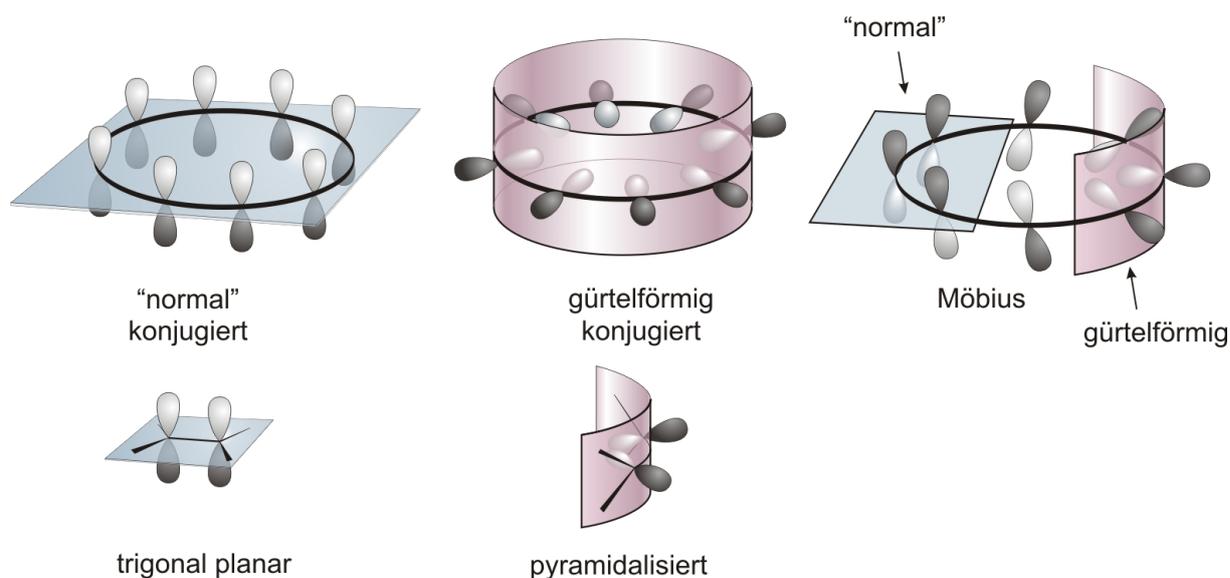


Abb. 8: Konzept zur Synthese eines Möbius-Annulens aus einem „normal“ konjugierten mit einem gürtelförmig konjugierten π -System.

D. Ajami und *R. Herges* lösten diese Probleme beim Design eines Annulens mit Möbius-Topologie äußerst trickreich.^[11] Sie gingen von zwei unterschiedlichen Formen cyclisch konjugierter π -Elektronensysteme aus. Der eine Teil des Moleküls besteht aus einem „normal“ konjugierten π -System, bei dem die p-Orbitale senkrecht zur Ringebene stehen (vgl. *Abbildung 8*). Auf der anderen Seite des Moleküls ist das π -System gürtelförmig konjugiert.

Hier liegen die p-Orbitale also in der Ringebene. Werden die beiden Arten der Konjugation in einer Struktur miteinander kombiniert, so ergibt sich ein Möbius-System (vgl. *Abbildung 8*).

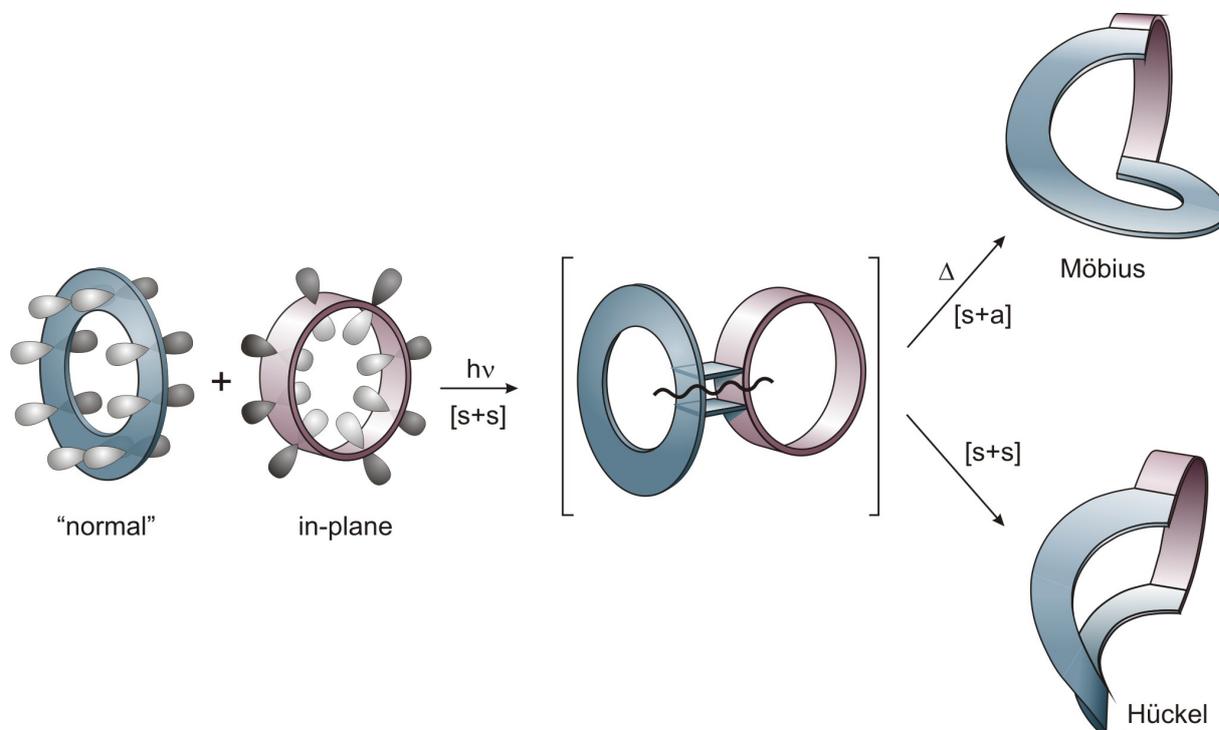
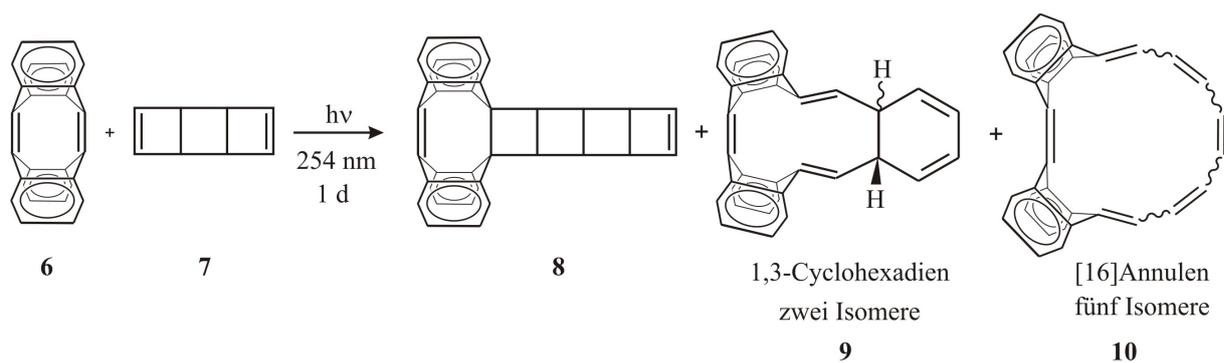


Abb. 9: Umsetzung eines „normal“ konjugierten mit einem gürtelförmig konjugierten π -System in einer photochemischen Ringerweiterungsmetathese zur Synthese eines Möbius-Annulens.

Um die beiden π -Elektronensysteme miteinander zu kombinieren, wählten *D. Ajami et al.* die photochemisch induzierte Metathese. Die [2+2]Cycloaddition zwischen dem „normal“ konjugierten und dem gürtelförmig konjugierten System lieferte ein Cyclobutanaddukt, welches unter electrocyclischer Ringöffnung ein π -System mit Möbius-Topologie lieferte (vgl. *Abbildung 9*). Zur Synthese des ersten möbiusaromatischen Kohlenwasserstoffes verwendeten *D. Ajami et al.* als „normal“ konjugiertes System *syn*-Tricyclooctadien **7** (*syn*-TCOD) - ein Syntheseäquivalent für Cyclooctatetraen. Tetradehydrodianthracen **6** (TDDA) diente als gürtelförmig konjugiertes π -Elektronensystem. Die [2+2]Cycloaddition ergab ein leiterförmiges Molekül **8**, welches eine Kaskade von electrocyclischen Ringöffnungen einging (vgl. *Schema 3*).



Schema 3: [2+2]Cycloaddition zwischen TDDA **6** und *syn*-Tricyclooctadien **7** liefert das leiterartige Molekül **8**, das eine Kaskade von elektrocyclischen Ringöffnungen eingeht.

Die Synthese von *D. Ajami et al.* lieferte unterschiedliche Isomere eines cyclischen Annulens. Die Struktur des C_2 -symmetrischen Metatheseproduktes **10a** ist in *Abbildung 10 (a)* dargestellt. Es besteht aus einer Bianthrachinodimethaneinheit, die mit einer [8]Annuleneinheit verbrückt ist. Durch die eingeschränkte Flexibilität der Bianthrachinodimethan-Substruktur wird die Annulenbrücke in der für das Möbius-Band nötigen Form fixiert. Verfolgt man die p-Orbitale des Systems, stellt man fest, dass zwei Umläufe nötig sind, um zum Ausgangspunkt zurückzukehren (vgl. *Abbildung 10 (b)*).

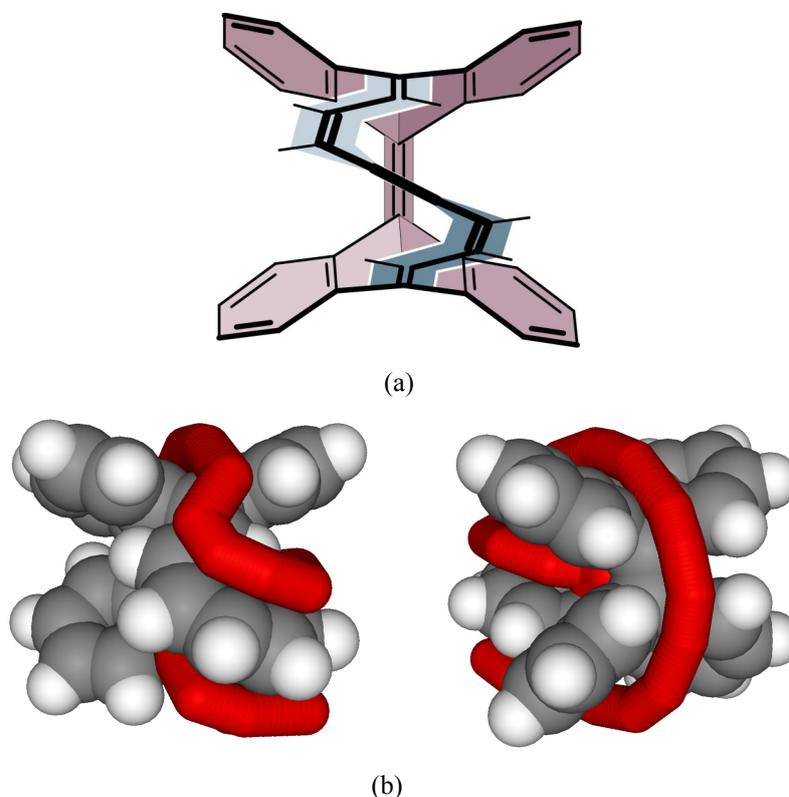


Abb. 10: (a) Struktur des C_2 -symmetrischen Metatheseproduktes **10a**, das *D. Ajami et al.* durch Metathese von TDDA **6** und *syn*-Tricyclooctadien **7** erhielten; (b) Blick auf das Metatheseprodukt von der Vorder- (links) und der Rückseite (rechts).

1.2.4 Erweiterte Porphyrine als Hückel-Möbius-Aromatizitäts-, „Schalter“

L. Latos-Grażyński et al. synthetisierten ein erweitertes Porphyrin (vgl. *Abbildung 11*).^[12] Durch Einschub zweier Benzolringe in den Porphyrinkörper erweiterten sie das π -Elektronensystem von 18 auf 28 Elektronen. Das Kernresonanzspektrum des so erzeugten 4n-Systems wies in unpolaren Lösungsmitteln auf Antiaromatizität hin, wie es die Hückel-Regel erwarten ließ. Wechselt man jedoch zu polaren Lösungsmitteln, so geht die Antiaromatizität verloren. Dieses Phänomen kann durch eine Konformationsänderung erklärt werden. Die Benzolringe nehmen in unpolaren Lösungsmitteln eine koplanare Anordnung ein (vgl. *Abbildung 11* links). Das Molekül liegt somit in Hückel-Topologie vor. In polaren Lösungsmitteln hingegen richten sich die Benzolringe senkrecht zueinander aus (vgl. *Abbildung 11* rechts). Nun weist das Molekül Möbius-Topologie auf. In der Möbius-Form ist das Molekül nicht-aromatisch. Dies kann vermutlich auf die geringe π -Überlappung in dieser Struktur zurückgeführt werden. Das erweiterte Porphyrin ist das erste Beispiel für ein Molekül, welches reversibel zwischen einem hückelaromatischen und einem nicht-aromatischen (schwach Möbius-aromatischen) Zustand schaltet.

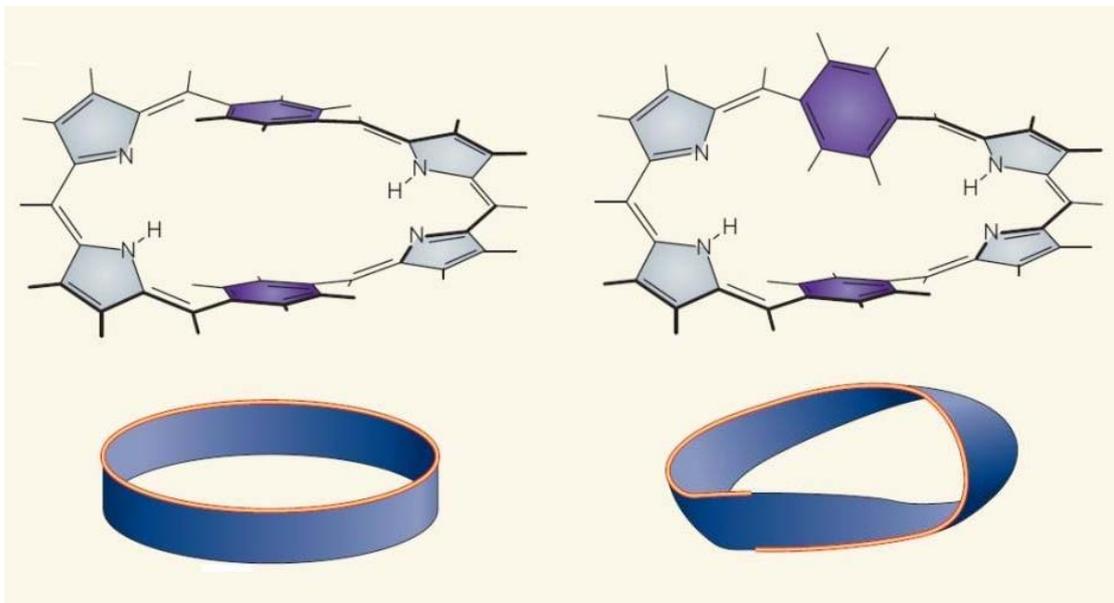


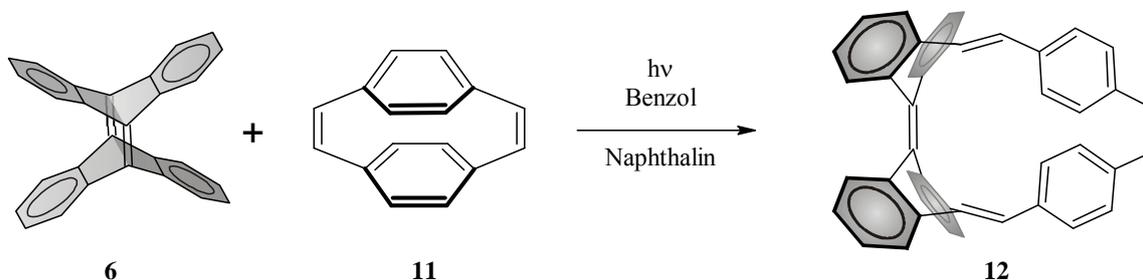
Abb. 11: Von *L. Latos-Grażyński et al.* synthetisiertes, erweitertes Porphyrin (zur besseren Übersichtlichkeit wurden Substituenten weggelassen); je nach Polarität des Lösungsmittels liegt das System in Hückel-Topologie (links) bzw. in Möbius-Topologie (rechts) vor.

2 Aufgabenstellung

Zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit war das Design und die Synthese von möbiusaromatischen Kohlenwasserstoffen. Hierzu sollten verschiedene Ansätze verfolgt werden.

Bianthrachinodimethan-stabilisierte Möbius-Annulene

Das Konzept der Bianthrachinodimethan-stabilisierten Möbius-Annulene beruht auf dem Aufbau des Annulens aus zwei vororganisierten Grundbausteinen. Tetradehydrodianthracen **6** (TDDA) dient als gürtelförmig konjugiertes π -Elektronensystem (vgl. *Abbildungen 8* und *9*), welches mit einem „normal“ konjugierten π -System in einer photochemisch induzierten Metathesereaktion umgesetzt wird.



Schema 4: Geplanter Aufbau eines möbiusaromatischen Kohlenwasserstoffes durch Metathese von Tetradehydrodianthracen **6** mit [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**.

Die Bianthrachinodimethaneinheit des Metatheseproduktes erfüllt hierbei die Aufgabe, die Flexibilität des Systems einzuschränken, den gürtelförmig konjugierten Teil des Ringes zu stabilisieren und somit die Möbius-Topologie zu begünstigen. Bei der von *D. Ajami et al.* durchgeführten Synthese^[11] entstanden trotz des stabilisierenden Einflusses der Bianthrachinodimethaneinheit fünf Isomere des gewünschten Metatheseproduktes. Ein formaler Ansatz, die Anzahl der Isomere solcher Systeme weiter zu verringern, ging vom Einsatz von Cyclophanen mit ungesättigten Ethanobrücken als „normal“ konjugierte

Komponente aus (vgl. *Schema 4*). Am Beispiel von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** als Reaktionspartner für TDDA **6** wurden Berechnungen durchgeführt. Die eingeschobenen *p*-Phenyleneinheiten schränken die Flexibilität innerhalb der Annulenbrücke zusätzlich ein. Theoretische Betrachtungen durch Dichtefunktional-Rechnungen konnten zeigen, dass drei Produktisomere Minima auf der Potentialhyperfläche darstellen. Die geometrieoptimierten Strukturen der gefundenen Minima sind in *Abbildung 12* dargestellt.

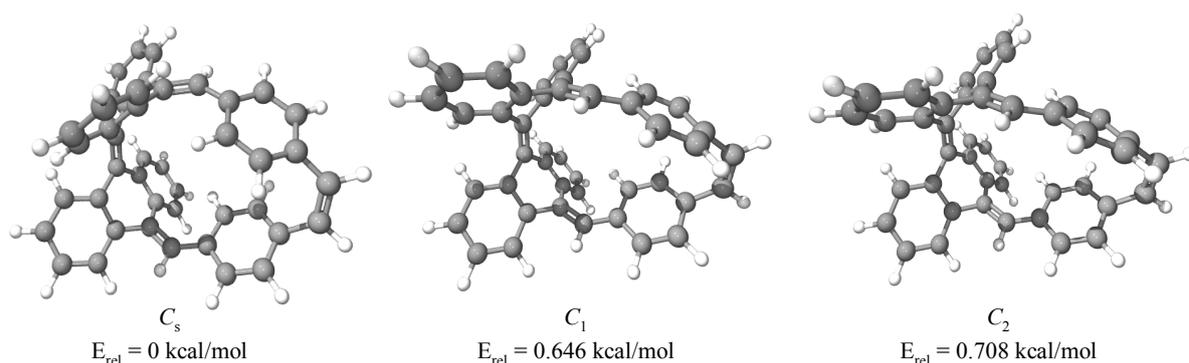


Abb. 12: Dichtefunktional (B3LYP/6-31G**) geometrieoptimierte Strukturen eines hypothetischen Metatheseproduktes von TDDA **6** und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**.

Neben [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** sollte eine Auswahl an anderen geeigneten Cyclophanensystemen synthetisiert und mit TDDA **6** in einer Metathesereaktion umgesetzt werden. *Abbildung 13* stellt die Verbindungen zusammen, die als Metathesepartner von TDDA **6** in Frage kommen. Mit Ausnahme von 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** sind die ausgewählten Strukturen bekannt. Für das bisher noch nicht beschriebene Cyclophan **14** sollte eine geeignete Synthese entwickelt, durchgeführt und optimiert werden.

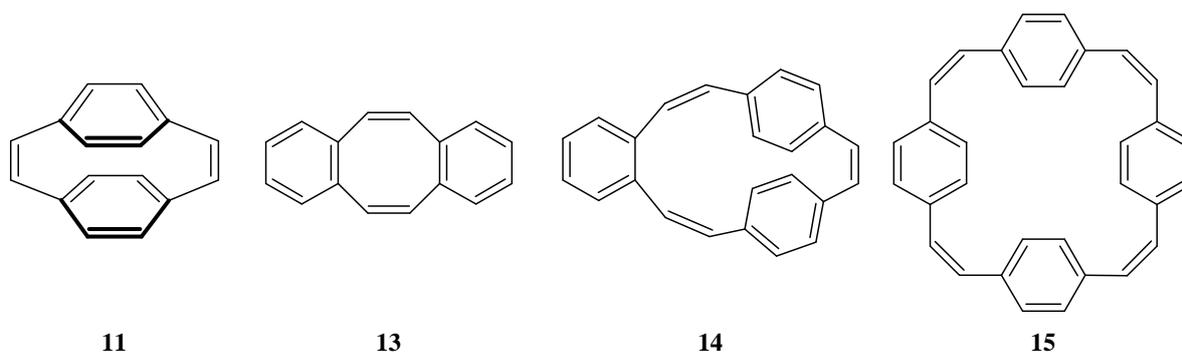


Abb. 13: Cyclophan- bzw. Annulensysteme die als Reaktionspartner von TDDA **6** in Frage kommen.

Neben den Cyclophan- bzw. Annulenstrukturen aus *Abbildung 13* kommt eine Reihe von Cycloalkenen für eine Metathese mit TDDA **6** in Frage. *Abbildung 14* gibt eine Übersicht über die Cycloalkene **16**, **17** und **18**, die untersucht werden sollten (vgl. Kapitel 3.3.2). Ggf. mussten entsprechende Synthesen entwickelt und die Alkene anschließend mit TDDA **6** in photochemischen Metathesen umgesetzt werden. Je nach eingesetztem Cycloalken sollte durch Deprotonierung, Hydridabstraktion bzw. durch Ionisierung mit Lewissäuren das vollständig konjugierte Annulenkatation bzw. -anion hergestellt werden.

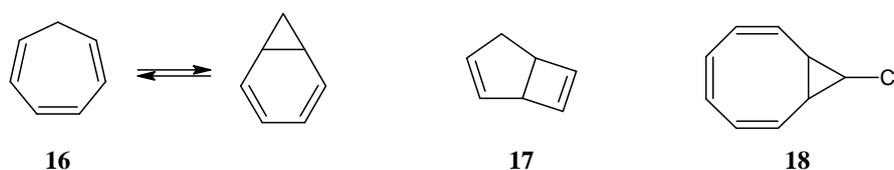
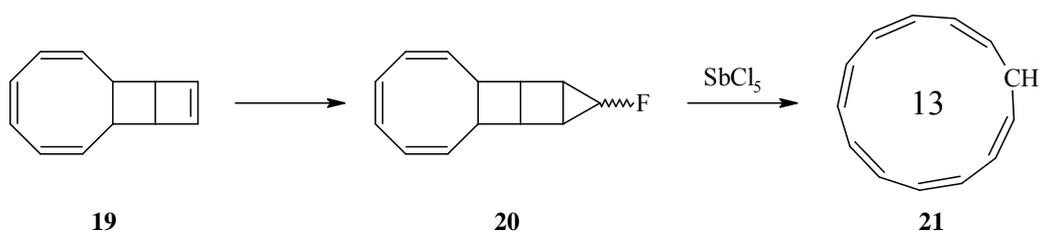


Abb. 14: Übersicht über Cycloalkensysteme, die als Reaktionspartner für TDDA **6** in Frage kommen.

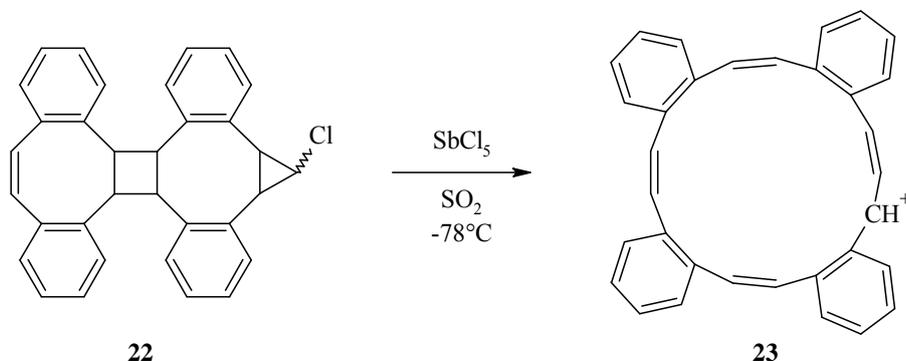
Möbius-Annulenkatationen

Konformationsanalysen basierend auf Dichtefunktionalrechnungen von [13]- und [17]Annulenkatationen konnten zeigen, dass es hier durchaus wahrscheinlich ist, dass das stabilste Konformer Möbius-Topologie besitzt.^[13] Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine Synthese für ein [13]Annulenkatation zu entwickeln. Ausgehend von dem tricyclischen System **19** sollte eine Fluorcarbenaddition durchgeführt werden. Anschließend sollten Ionisierungsexperimente des Fluorocyclopropan **20** beispielsweise mit Antimonpentachlorid ein Möbius-Annulenkatation **21** erzeugen.



Schema 5: Geplante Synthese eines [13]Annulenkatations.

J. Siegwarth synthetisierte im Rahmen seiner Dissertation ein Monochlorcyclopropan **22**, das als Vorläufer eines Tetrabenzol[17]annulenkations **23** dienen könnte (vgl. *Schema 6*).^[14] Die Interpretation der Ergebnisse entsprechender Ionisierungsexperimente war bisher nicht zweifelsfrei möglich. Die Untersuchungen sollten wiederholt und weiter vertieft werden.



Schema 6: Geplante Synthese eines Tetrabenzol[17]annulenkations **23** ausgehend vom Chloreyclopropan **22**.

Synthese röhrenförmiger Aromaten

Röhrenförmige Aromaten sind äußerst interessante Verbindungen, da sie Nanotube-Fragmente darstellen. Eine rationale Synthese eines solchen Fragmentes könnte von großem Nutzen sein, da man es möglicherweise als Templat für die sogenannte CVD-Synthese von Nanotubes verwenden kann. Eine mögliche Synthese eines potentiell interessanten röhrenförmigen Systems könnte von der Synthese des [2₄]Paracyclophantetraens **15** ausgehen. Sukzessiver Ersatz der *p*-Phenylene- durch Anthracen-9,10-diyl-Einheiten würde ein röhrenförmiges System ergeben, wie es in *Abbildung 15* dargestellt ist.

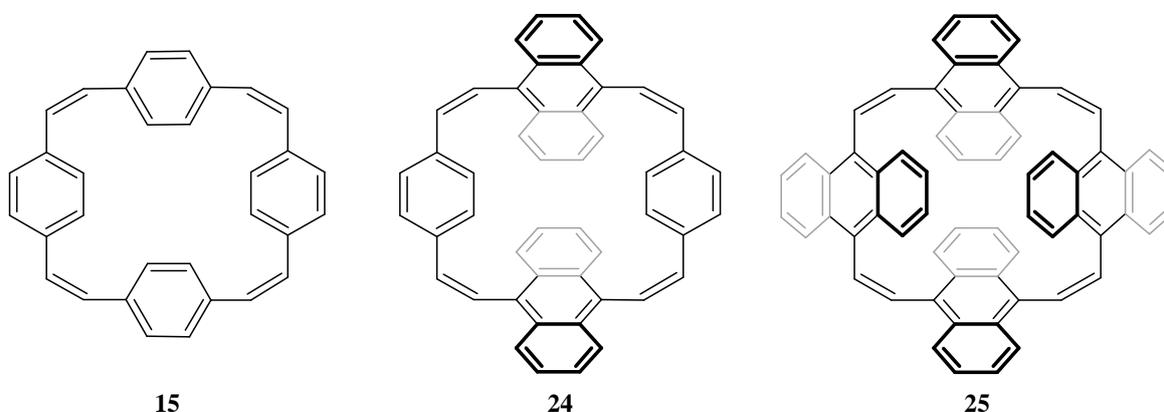


Abb. 15: Sukzessiver Ersatz der *p*-Phenyleneinheiten im Cyclophan **15** durch 9,10-Anthracendiyl-Einheiten könnte einen interessanten Vorläufer eines röhrenförmigen Aromaten ergeben.

3 Bianthrachinodimethanstabilisierte Möbius-Annulene

3.1 Tetradehydrodianthracen 6

3.1.1 Eigenschaften von Tetradehydrodianthracen 6

Bei Tetradehydrodianthracen **6** (TDDA) handelt es sich um einen äußerst interessanten Kohlenwasserstoff. Das Kohlenstoffgerüst weist aufgrund der chinoiden Doppelbindungen (9-9' bzw. 10-10') eine beachtliche Ringspannung auf. Diese zwingt die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome dieser Doppelbindungen durch Pyramidalisierung^[15] von der trigonalplanaren Anordnung der Substituenten abzuweichen. Die Daten der Röntgenstrukturanalyse von TDDA **6** zeigen, dass an den Brückenkopf-Atomen ein Pyramidalisierungswinkel von 35° vorliegt (vgl. *Abbildung 16*). Hierbei handelt es sich um den bisher größten experimentell bestimmten Wert für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome.^[16]

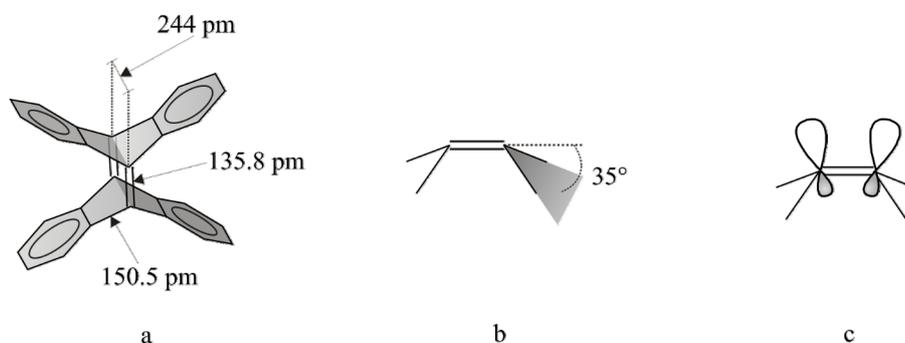


Abb. 16: Veranschaulichung der Pyramidalisierung der chinoiden Doppelbindungen im TDDA **6**. Die Werte für die Bindungslängen stammen aus der von *H. Neumann* ermittelten Röntgenstrukturanalyse.^[24]

Die Struktur des Systems hat großen Einfluss auf dessen elektronische Eigenschaften und Reaktivität. Verschiedene Effekte spielen hier eine Rolle. Die beiden chinoiden Doppelbindungen sind exakt parallel ausgerichtet und weisen einen Abstand von 2.4 \AA auf. Dies liegt deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome von 3.4 \AA . Daher finden zwischen den beiden chinoiden Doppelbindungen verschiedene Wechselwirkungen statt.^[17]

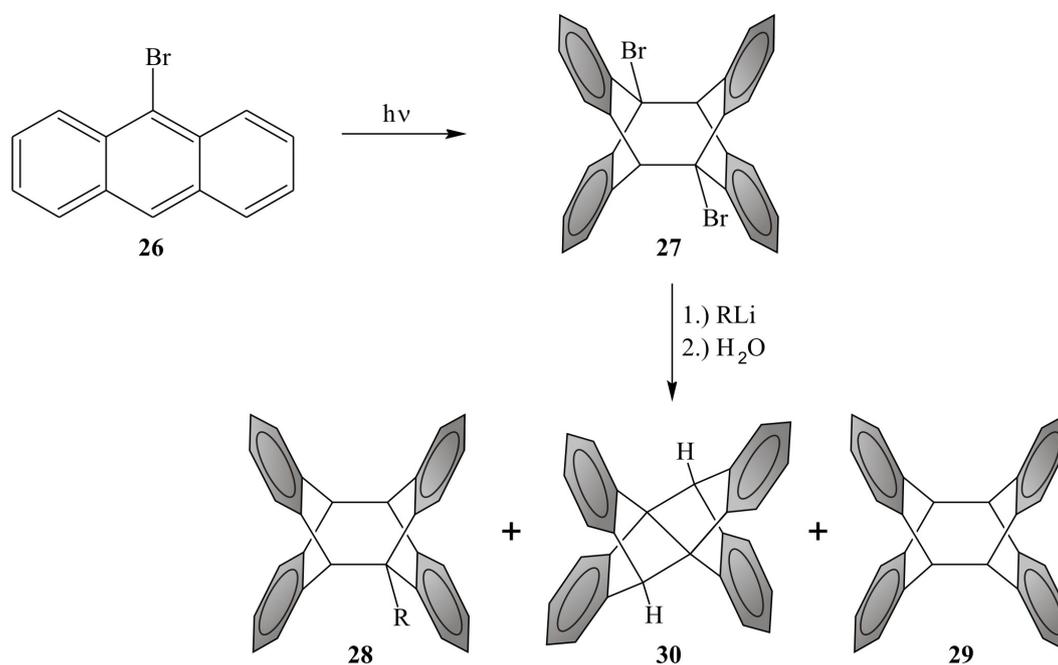
- „through space“-Wechselwirkung der Doppelbindungen. Aufgrund ihrer räumlichen Nähe spalten die π -Orbitale in eine bindende und eine antibindende Kombination auf.
- „through bond“-Wechselwirkung. Die chinoiden Doppelbindungen wechselwirken durch die σ -Bindungen der Benzogruppen. Dies führt zur Destabilisierung des HOMO sowie einer Stabilisierung des LUMO.
- Durch die Verzerrung der trigonal-planaren Anordnung der Substituenten der sp^2 -Zentren sind die p-Orbitalphasen nicht mehr parallel (*Abbildung 16c*). Die Pyramidalisierung bewirkt einen größeren Abstand zwischen den großen und kleineren Abstand zwischen den kleinen Orbitalphasen. Im Fall der bindenden Orbitale bedeutet dies Destabilisierung, im Fall der antibindenden Stabilisierung. Also wird das HOMO energetisch angehoben und das LUMO energetisch abgesenkt.

Die oben erläuterten Effekte resultieren in einer Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes für TDDA **6**. Dies manifestiert sich in der hohen Reaktivität von TDDA **6** gegenüber Nucleophilen, Elektrophilen, Radikalen und vor allem elektronenarmen Dienen.

3.1.2 Synthese von Tetradehydroanthracen 6

3.1.2.1 Erfolgreiche Syntheseversuche von *D. E. Applequist et al.*

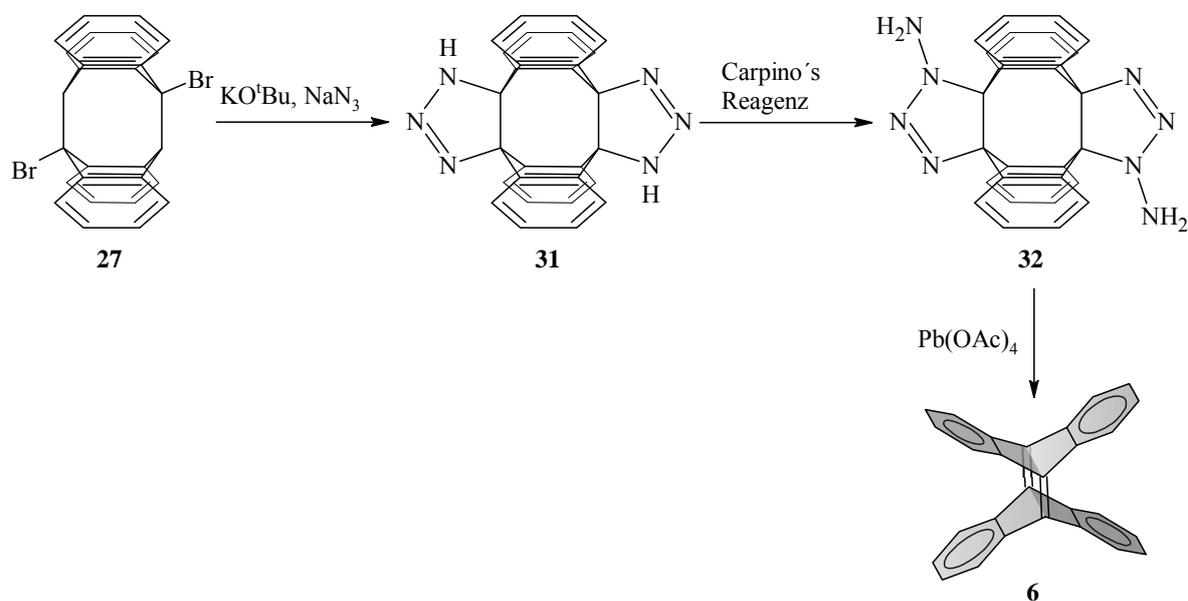
Schon seit 1867 ist bekannt, dass Anthracen unter der Einwirkung von Sonnenlicht eine [4+4]Cycloaddition zum entsprechenden Dianthracen eingeht.^[18] Erste Syntheseversuche von TDDA **6** gehen auf *D. E. Applequist et al.* zurück.^[19] Bromierung von Anthracen mit *N*-Bromsuccinimid lieferte 9-Bromanthracen **26**.^[20] Durch photochemische Dimerisierung von 9-Bromanthracen **26** unter Bestrahlung mit Sonnenlicht konnte 9,10'-Dibromdianthracen **27** erhalten werden. Direkte zweifache Eliminierung von Bromwasserstoff mit Kalium-*tert*-butylat lieferte jedoch kein TDDA **6**. Versuche, Bromwasserstoff mit Lithiumorganylen aus dem Dibromid **27** zu eliminieren, ergaben das Additionsprodukt **28** des Organyls, die Reduktion zum Dianthracen **29** und die Bildung eines Produktes **30**, welches durch eine intramolekulare, transannulare Reaktion gebildet wird (vgl. *Schema 7*).



Schema 7: Missglückte Versuche, TDDA **6** direkt durch zweifache Eliminierung von Bromwasserstoff aus 9,10'-Dibromdianthracen **27** zu erhalten.

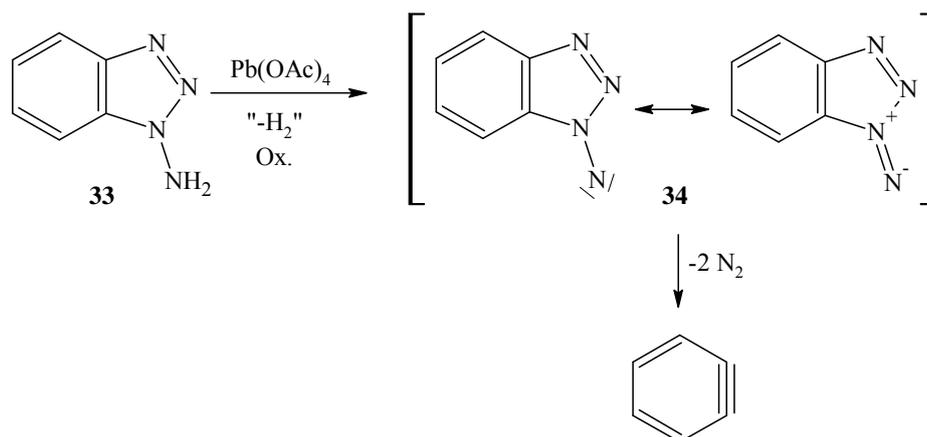
3.2.2.2 Synthese von TDDA nach *F. D. Greene et al.*

F. D. Greene et al. stellten 1974 eine Methode zur Synthese von TDDA **6** vor. Hierbei wurde 9,10'-Dibromdianthracen **27** mit Kalium-*tert*-butylat umgesetzt. Das intermediär auftretende Eliminierungsprodukt TDDA **6** reagiert direkt mit zugesetztem Natriumazid ab.^[21] In einer 1,3-dipolaren Cycloaddition erhielten *F. D. Greene et al.* Dianthracen-bistriazolol **31** (vgl. *Schema 9*).



Schema 9: Synthese von Tetradehydrodianthracen **6** nach *F. D. Greene et al.*.

Das Azid fungiert hierbei als eine Art Schutzgruppe für das gebildete TDDA **6**, die im folgenden unter milden Bedingungen entfernt wird. Dies geschieht in Analogie zu einer Methode, die *C. D. Campbell* und *C. W. Rees* für die Synthese von *o*-Dehydrobenzol verwendet haben.^[22] Hierbei wurde *N*-Aminobenzotriazol **33** mit Bleitetraacetat oxidiert, wobei ein Nitren **34** entsteht. Dieses spaltet zwei Moleküle Stickstoff ab, und es entsteht *o*-Dehydrobenzol (vgl. *Schema 10*). *F. D. Greene et al.* verwendeten diese Methode, um die Doppelbindung entgegen der hohen Spannungsenergie des TDDA **6** in das Dianthracengerüst einzuführen. Hierzu wird das Dianthracen-bistriazolol **31** zunächst unter der Verwendung von Carpinos Reagenz **39** (vgl. *Kapitel 3.2*) in das entsprechende *N,N*-Diaminodianthracenbistriazolol **32** überführt. Oxidation von **32** mit Bleitetraacetat liefert das freie TDDA **6** (vgl. *Schema 9*).



Schema 10: Synthese von *o*-Dehydrobenzol nach *C. D. Campbell* und *C. W. Rees*.

3.2.2.3 Verbesserte TDDA-Synthese nach *H. Neumann* und *M. Deichmann*

M. Deichmann optimierte die Bedingungen für die photochemische Dimerisierung von 9-Bromantracen **26**.^[23] Zur Belichtung diente ein Quecksilber Metalldampfstrahler des Typs Osram HQL-R De Luxe (80 W). *Abbildung 17* zeigt den Aufbau der verwendeten Apparatur. Dieser hat den Vorteil, dass die Kristalle des in Toluol unlöslichen Produktes an den Boden des Exsikkators absinken und sich so nicht störend auf die weitere Belichtung auswirken.

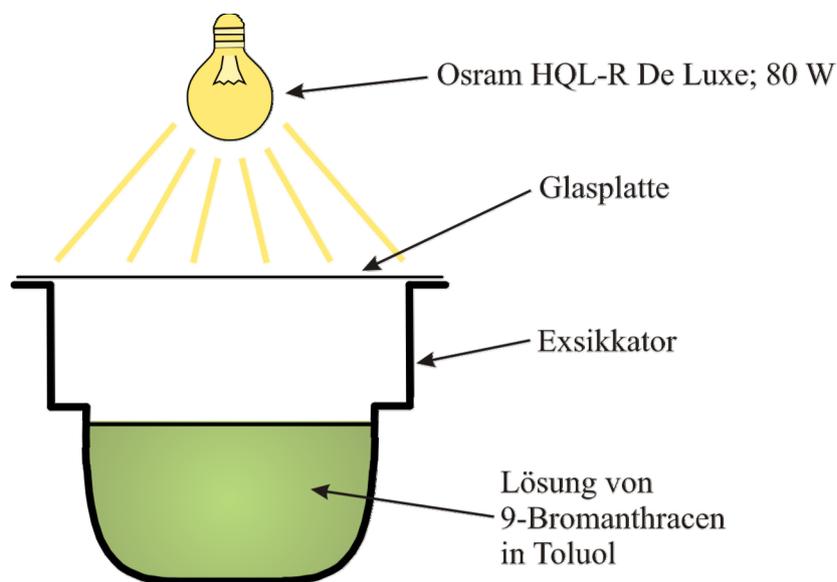
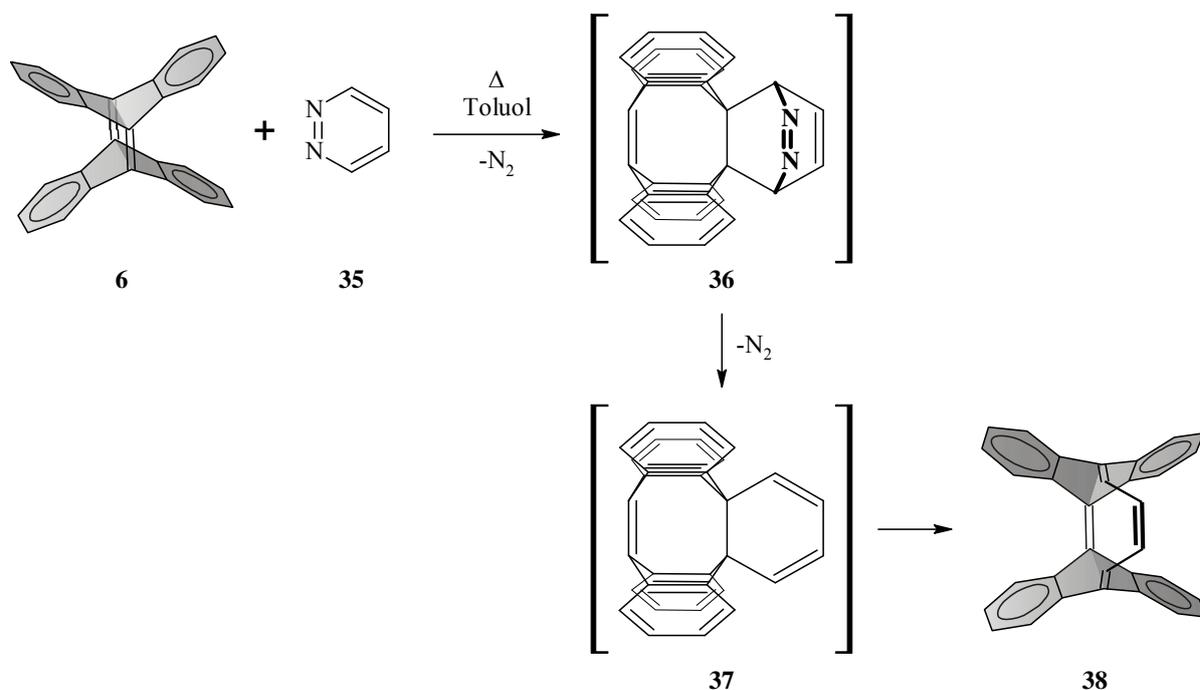


Abb. 17: Schematischer Aufbau der Belichtungsapparatur für die Dimerisierung von 9-Bromantracen.

Die TDDA-Synthese von *F. D. Greene et al.* lieferte nur geringe Ausbeuten und war schlecht reproduzierbar. Im Zuge einer Dissertation gelang es *H. Neumann* 1995, die Synthese soweit zu optimieren, dass TDDA **6** im Grammmaßstab zugänglich war.^[24]

3.1.3 Synthese des (CH)₄-Adduktes von TDDA **6**

Tetradehydrodianthracen **6** reagiert als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen sowohl mit elektronenarmen^[25] als auch elektronenreichen^[26] Dienen. Eine interessante Verbindung, die potentiell als Ausgangsmaterial in der Synthese von bianthrachinodimethan-stabilisierten Möbius-Annulenen dienen könnte, kann aus Tetradehydrodianthracen **6** und Pyridazin **35** gewonnen werden (vgl. *Schema 12*). Das primäre Diels-Alder-Addukt **36** ist unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil, sondern geht eine Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Abspaltung von elementarem Stickstoff ein. Das so entstehende substituierte Cyclohexadien **37** ist seinerseits wiederum instabil und liefert nach elektrocyclischer Ringöffnung 5,16;6,11-Di[1,2]benzeno[*a,e*]dodecaen **38** ((CH)₄-Addukt).^[27]



Schema 12: Synthese des (CH)₄-Adduktes von Tetradehydrodianthracen **6**.

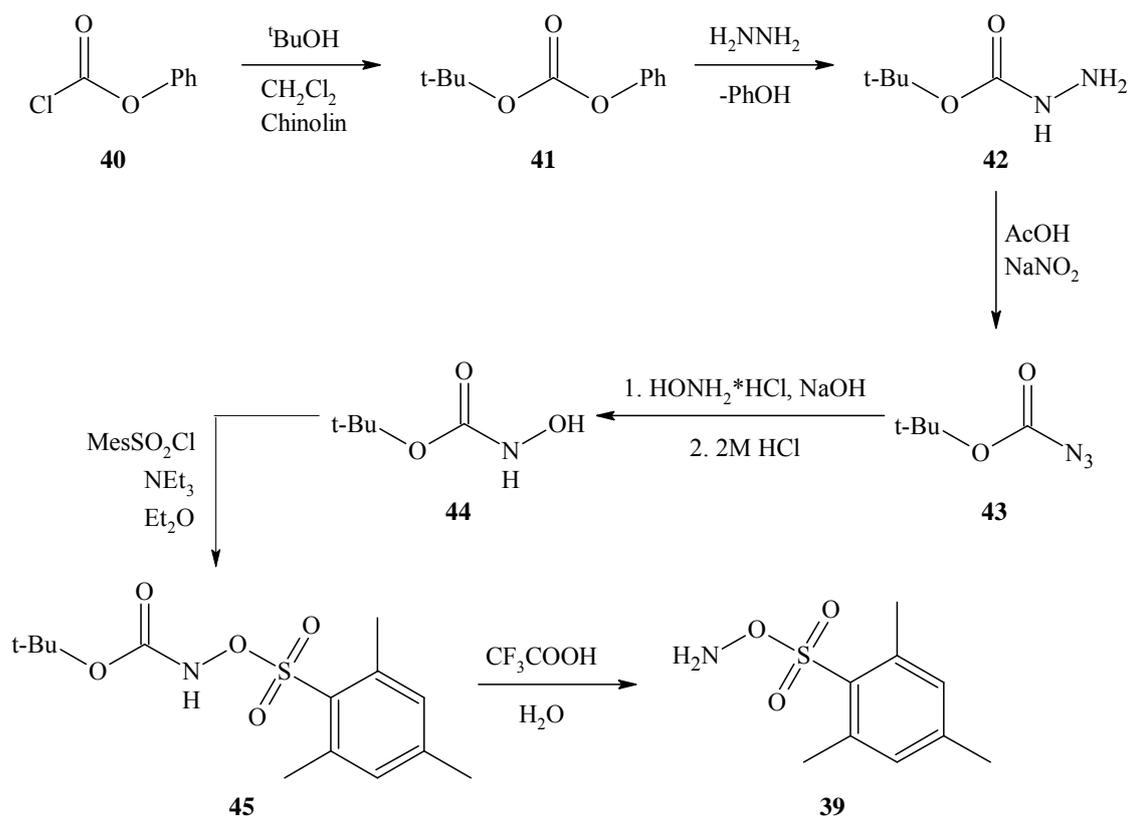
3.2 Synthese von Carpinos Reagenz **39**^[28]

Das Aminierungsreagenz für das Bistriazolindianthracen **32** bei der TDDA-Synthese nach *F. D. Greene et al.* (vgl. Kapitel 3.2.2.2) wurde das von *L. A. Carpio* entwickelte *O*-Mesitylensulfonyl-hydroxylamin **39** verwendet. *Schema 13* zeigt die mehrstufige Synthese von Carpinos Reagenz. *L. A. Carpinos* Synthesesequenz entspricht folgendem Schema: Er synthetisiert äußerst trickreich ein am Stickstoff BOC-geschütztes Hydroxylamin **44**. Dies erlaubte, selektiv die OH-Funktion des Hydroxylamins in die entsprechende Mesitylensäure **45** zu überführen. Abspaltung der BOC-Schutzgruppe lieferte **39**, ein Hydroxylamin, bei dem die OH-Gruppe in eine gute Abgangsgruppe überführt war. Carpinos Reagenz **39** stellt als Stickstoff-Elektrophil ein wirksames Aminierungsreagenz dar.

Die oben erläuterte, klassische Synthese von Carpinos Reagenz beinhaltet viele Stufen und ist zeitaufwändig (vgl. *Schema 13*). *M. Deichmann* untersuchte eine Reihe von alternativen Synthesestrategien, um die für die TDDA-Synthese nötigen großen Mengen Reagenz möglichst effizient erhalten zu können.^[23] Jedoch lieferte keine der untersuchten Varianten den gewünschten Erfolg. Aus diesem Grunde wurde im Zuge dieser Arbeit die klassische Variante nach *L. A. Carpio* verwendet.

Ausgehend vom Phenylchloroformiat **40** wurde *tert*-Butylphenylcarbonat **41** in einer Ausbeute von 53 % erhalten. Bei der anschließenden Überführung in die entsprechende *tert*-Butylcarbazinsäure **42** ist während der Aufarbeitung darauf zu achten, Phenolreste möglichst vollständig zu entfernen. Bei der folgenden Diazotierung zum *tert*-Butylazidoformiat **43** führen Phenolrückstände zu starker Braunfärbung, die die Aufarbeitung deutlich erschweren und die Ausbeute verringern. Umsetzung der Carbazinsäure **43** mit Hydroxylaminhydrochlorid lieferte *tert*-Butyl-*N*-hydroxycarbat **44** in mehr als 90 % Ausbeute. Die anschließende Überführung in die Mesitylensäure **45** verlief mit praktisch quantitativer Ausbeute. Die direkte Vorstufe **45** von Carpinos Reagenz **39** ist lagerfähig. Das Amin selbst sollte erst unmittelbar vor dem Gebrauch freigesetzt werden, da das freie Reagenz **39** explosiv ist.^[29] Die Abspaltung der BOC-Schutzgruppe in Trifluoressigsäure verlief mit 56 % Ausbeute. Das so gewonnene Carpinos-Reagenz **39** wurde sofort weiter umgesetzt.

M. Deichmann berichtete von einer Ausbeute an Carpinos-Reagenz **39** von 11 % über sechs Stufen.^[23] Bei der hier durchgeführten Synthese konnte die Ausbeute auf 19 % über sechs Stufen gesteigert und somit annähernd verdoppelt werden. Der entscheidende Punkt lag hierbei vermutlich in der Abtrennung des Phenols nach der Synthese der *tert*-Butylcarbazinsäure **43**. Verunreinigung mit Phenol stört bei den darauf folgenden Umsetzungen und verringert die entsprechenden Ausbeuten deutlich.



Schema 13: Synthese von *O*-Mesitylsulfonyl-hydroxylamin (Carpinos Reagenz) **39**.

3.3 Auswahl der Reaktionspartner für TDDA 6

3.3.1 Cyclophan- bzw. Annulensysteme

An die olefinischen Cyclophanen, die als mögliche Reaktionspartner von Tetradehydrodianthracen **6** in einer photochemischen Metathese zur Verfügung stehen, müssen gewisse Anforderungen gestellt werden:

1. Die Cyclophane müssen photostabil sein. Gehen die Ausgangsmaterialien unter Bestrahlung mit UV-Licht Nebenreaktionen oder Isomerisierungen ein, so wird die gezielte Kreuzmetathese deutlich erschwert bzw. sogar völlig unmöglich.
2. Elektronische Eigenschaften: Photochemische Metathesen mit Tetradehydrodianthracen **6** werden durch Anregung von **6** und Reaktion von letzterem mit dem Kreuzmetathesepartner im Grundzustand eingeleitet. Aus diesem Grunde sind Systeme, die möglichst isolierte Doppelbindungen enthalten, für solche Umsetzungen am besten geeignet.
3. Das π -Elektronensystem sollte im Metatheseprodukt eine Anzahl von $4n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) π -Elektronen aufweisen, um gegen die Hückel-Regel zu verstoßen und potentiell Möbius-Aromatizität aufzuweisen. Um dies zu gewährleisten, muss das Cyclophan selbst über ein π -Elektronensystem mit $4n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) π -Elektronen verfügen.
4. Der sterische Anspruch sollte möglichst gering sein. Die chinoiden Doppelbindungen des Tetradehydrodianthracens **6** sind stark abgeschirmt. Augenscheinlich ist, dass eine Umsetzung mit einer weiteren sterisch stark gehinderten Doppelbindung nur schwer möglich sein sollte.

In *Abbildung 18* ist eine Gruppe von olefinischen Cyclophanen zusammengestellt. Mit Ausnahme des 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-triens **14** sind alle dargestellten Verbindungen in der Literatur beschrieben. Im folgenden soll nun kurz jedes olefinische Cyclophan aus *Abbildung 18* genauer beleuchtet werden und die Eignung für die Kreuzmetathese mit Tetradehydrodianthracen **6** nach oben genannten Gesichtspunkten bewertet werden.

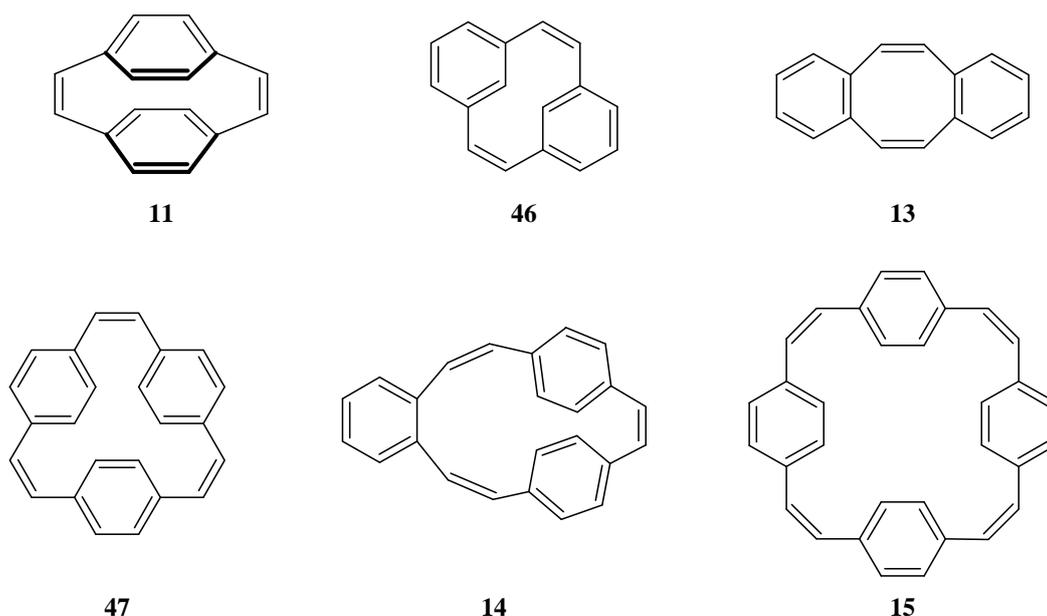


Abb. 18: Zusammenstellung von olefinischen Cyclophanen, die als potentielle Reaktionspartner von Tetradehydrodianthracen **6** in Frage kommen.

Tabelle 1: Übersicht über die durchschnittlichen Doppelbindungsängen und die Absorptionsmaxima der betrachteten Cyclophanensysteme bzw. Annulene.

Substanz	Doppelbindungsänge ^[a]	Absorptions- maximum $\lambda_{\max.}$
[2.2]Paracyclophandien 11	1.336 Å ^[37]	<230 nm
[2.2]Metacyclophandien 46	1.341 Å ^[30]	280 nm ^[31]
Dibenzocyclooctatetraen 13	1.320 Å ^[32]	243 nm
Benzo[6.2]paracyclophantrien 14	-	248 nm
[2 ₃]Paracyclophantrien 47	1.324 Å ^[33]	265 nm ^[34]
[2 ₄]Paracyclophantetraen 15	1.312 Å ^[35]	304 nm
[2 ₆]Paracyclophanhexaen 74	1.332 Å	318 nm

[a]: Der angegebene Wert gibt die mittlere Doppelbindungsänge wieder; die Bindungsängen wurden aus den Kristallstrukturdaten gewonnen.

[2.2]Paracyclophan-1,9-dien 11:

Das Cyclophandien **11** ist photostabil und verfügt über ein $4n$ π -Elektronensystem. Weiterhin ist die Konjugation über die olefinischen Brücken aufgrund seiner räumlichen Struktur praktisch völlig unterbunden. Die Doppelbindungen von **11** sind orthogonal zu den aromatischen Systemen angeordnet und können somit als praktisch isoliert angesehen werden. Dies manifestiert sich im Fehlen der typischen *cis*-Stilben-Absorptionsbande^[36] im UV-Spektrum von **11** (vgl. *Tabelle 1*). Der einzige Widerspruch zu den oben erläuterten Anforderungen liegt jedoch im sterischen Anspruch des Systems. Unter den Cyclophanen aus *Abbildung 18* ist [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** bei weitem die rigideste Struktur. Die beiden Benzolringe sind derart stark angenähert, dass sie von ihrer angestrebten Planarität abweichen. Die Röntgenstruktur von **11** zeigt einen Abstand zwischen den Benzolringen zwischen 2.80 und 3.14 Å.^[37] Durch diese extreme Annäherung werden die Benzolringe in ihrer Flexibilität deutlich eingeschränkt, und die entsprechenden aromatischen Protonen schirmen so die Doppelbindung stark ab.

[2.2]Metacyclophan-1,9-dien 46:

Geht man vom Para- zum Metacyclophan über, so ist der oben erläuterte sterische Anspruch deutlich weniger ausgeprägt. Jedoch geht [2.2]Metacyclophan-1,9-dien **46** eine photochemisch induzierte Cyclisierung zum *trans*-15,16-Dihydropyren ein.^[38] Über die mangelnde Photostabilität hinaus verfügt das Metacyclophan **46** über ein $4n+2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) π -Elektronensystem, was es für eine Umsetzung mit TDDA **6** zu einem potentiell möbiusaromatischen System unbrauchbar macht.

1,2;5,6-Dibenzocyclooctatetraen 13:

Bei Dibenzocyclooctatetraen **13** erscheinen die Doppelbindungen sterisch deutlich leichter zugänglich, und es liegt ein $4n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) π -Elektronensystem vor. Der Vergleich der UV-spektroskopischen Daten von **11**, **13** und **46** (vgl. *Tabelle 1*) zeigt, dass die Konjugation über die *cis*-Stilbeneinheit im Dibenzocyclooctatetraen **13** zwar stärker ausgeprägt ist als im

[2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** selbst, das Absorptionsmaximum jedoch im Vergleich zum [2.2]Metacyclophan-1,9-dien **46** noch deutlich kurzwelliger liegt.

[2₃]Paracyclophan-1,9,17-trien 47:

Um den sterischen Anspruch der Metathesepartner für TDDA **6** zu verringern bzw. deren konformative Flexibilität zu erhöhen, besteht neben der Möglichkeit der Änderung des Substitutionsmusters des [2.2]Cyclophans bis hin zum [8]Annulen auch die Erweiterung des Ringsystems. Sind die Benzolringe im [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** noch stark fixiert, verfügt das [2₃]Paracyclophan-1,9,17-trien **47** über eine weitaus höhere Flexibilität.^[39,40] Daher sollten die olefinischen Doppelbindungen im Vergleich zum [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** leichter zugänglich sein. Die höhere Flexibilität der Benzolringe manifestiert sich jedoch auch in einer deutlichen Rotverschiebung des UV-Spektrums von **47** im Vergleich zu **11**, welche durch eine effektivere Konjugation über die Stilbeneinheiten erklärt werden kann (vgl. *Tabelle 1*). Hierüber hinaus ist die π -Elektronenanzahl mit 18 für die angestrebten Systeme ungeeignet. Daher wurde [2₃]Paracyclophan-1,9,17-trien **47** im Zuge dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien 14

Um die π -Elektronenanzahl des [2₃]Paracyclophan-1,9,17-triens **47** zu „korrigieren“, kann man für einen der enthaltenen Benzolringe anstelle von *p*-Substitution zu *o*-Anellierung übergehen. Hierdurch sind nun $4n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) π -Elektronen vorhanden. Bei 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** handelt es sich um eine bisher unbekannte Verbindung, die im Zuge dieser Arbeit erstmals synthetisiert und charakterisiert werden konnte. *Kapitel 3.4.4* beschäftigt sich mit der Synthese von **14**. Der deutlichste Nachteil bezüglich der Eignung als Metathesepartner für TDDA **6** ist das Vorhandensein zweier Spezies von Doppelbindungen.

[2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15**

Erweitert man das Ringsystem des Cyclophans weiter, so kommt einem unweigerlich das [2₄]Paracyclophantetraen **15** in den Sinn. Im Gegensatz zum [2₃]Paracyclophantrien **47** erfüllt **15** das $4n$ π -Elektronen-Kriterium. *Kapitel 3.4.3* beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften des Cyclophantetraens **15**. Wie Belichtungsexperimente zeigen konnten, erweist sich **15** als äußerst photostabil (vgl. experimenteller Teil). Jedoch führt die Erweiterung des Ringsystems auch zu einer ausgeprägteren Konjugation über die Stilbeneinheiten, was sich an der deutlich langwelligeren UV-Absorption von **15** zeigt (vgl. *Tabelle 1*).

3.3.2 Cycloalkensysteme

Neben den oben erwähnten Cyclophan- bzw. Annulensystemen wurden Cycloalkene unterschiedlicher Struktur untersucht. Auch an dieser Stelle müssen Anforderungen an die Systeme gestellt werden. Hier gelten selbstverständlich dieselben Kriterien, die auch für die Cyclophansysteme aufgestellt wurden (vgl. *Kapitel 3.3.1*). *Abbildung 19* gibt eine Übersicht über die Strukturen, welche als Reaktionspartner von Tetradehydrodianthracen **6** in Frage kommen.

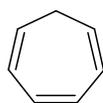
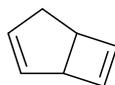
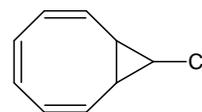
**48****49****50**

Abb. 19: Zusammenstellung von Cycloalkensystemen, die als Reaktionspartner für Tetradehydrodianthracen **6** in Frage kommen.

Cycloheptatrien **48** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **49**

1,3-Cycloheptatrien **48** ist ein kommerziell erhältliches Cycloalken, welches in einer Metathesereaktion mit Tetradehydrodianthracen **6** einen 15-gliedrigen Cyclus ergeben würde. Deprotonierung der Methylengruppe des Produktes würde ein anionisches, cyclisch

konjugiertes π -System mit 16 Elektronen ergeben. Schon die Arbeit von *D. Ajami* konnte jedoch zeigen, dass konjugierte π -Systeme wie beispielsweise Cyclooctatetraen keine Metatheseprodukte mit TDDA **6** lieferten.^[41] Bei der entsprechenden Umsetzung wurden thermische Nebenreaktionen wie Diels-Alder-Reaktionen beobachtet. Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen Cyclooctatetraen und Cycloheptatrien **48** lässt befürchten, dass auch letzteres keine Metatheseprodukte liefert. *D. Ajami* verwendete anstelle des Cyclooctatetraens ein entsprechendes Valenzisomer - *syn*-Tricyclooctadien **7**, welches erfolgreich in Metathesen umgesetzt werden konnte. Wendet man dies auf das Cycloheptatrien an, scheint Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **49** der Reaktionspartner der Wahl zu sein. Im Bicyclus **49** liegen keine konjugierten, sondern isolierte Doppelbindungen vor. Das System ist photostabil, und die Doppelbindungen sind sterisch wenig anspruchsvoll - sowohl für Cyclopenten als auch für das Cyclobutenderivat *syn*-Tricyclooctadien **7** sind Metathesen mit TDDA **6** bekannt.^[11,42]

9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien 50

Durch Monochlorcarbenaddition an Cyclooctatetraen ist 9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **50** zugänglich. Dieses bicyclische System ist ein interessanter Reaktionspartner für TDDA **6**. Die entsprechende Metathese würde nach anschließender Ionisierung ein kationisches, konjugiertes π -System mit 16 Elektronen liefern. Problematisch sind an diesem System wiederum die konjugierten Doppelbindungen.

3.4 Synthese der Ausgangsverbindungen

3.4.1 Synthese von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**

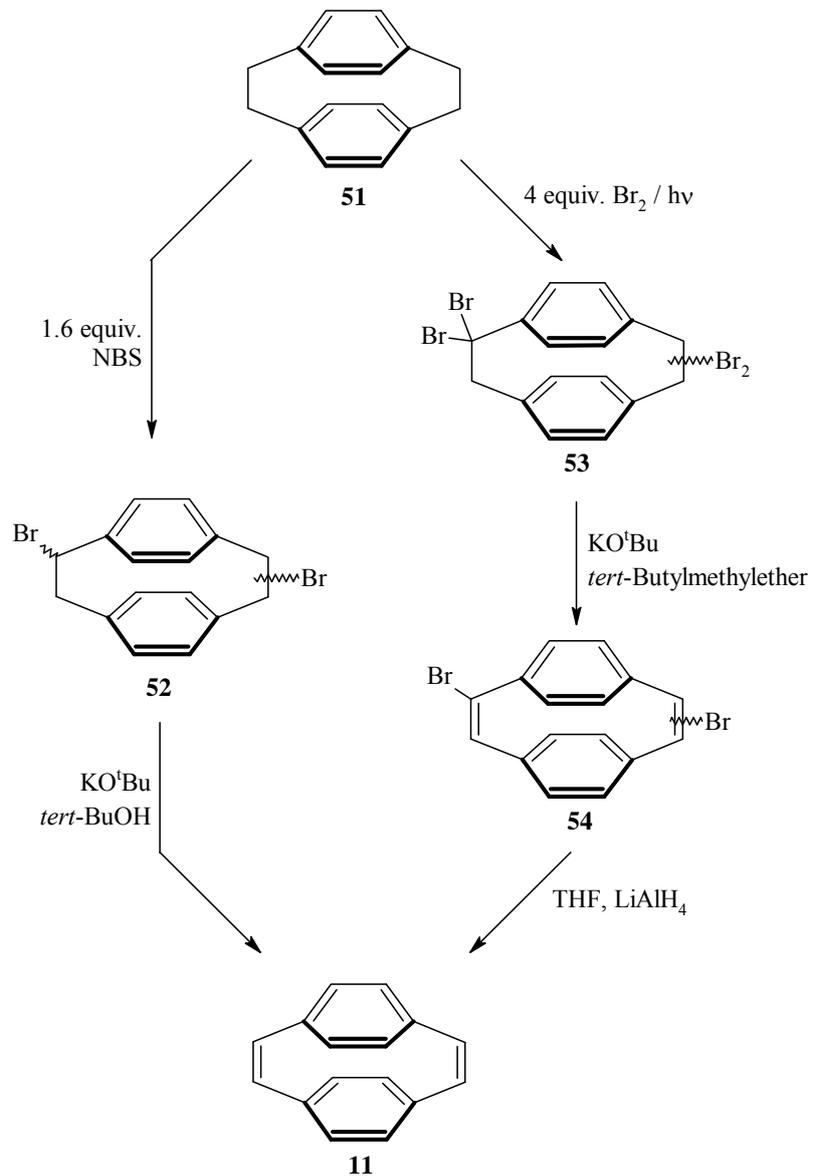
3.4.1.1 Bromierungs/Eliminierungs-Variante

Erstmals erfolgreich synthetisiert wurde [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** von *K. C. Dewhirst* und *D. J. Cram*.^[43] Die Synthese ging von [2.2]Paracyclophan **51** aus. Radikalische Bromierung lieferte ein Isomerengemisch an entsprechenden Alkylbromiden (vgl. *Schema 14*). Anschließend beidseitige Eliminierung von Bromwasserstoff aus den Dibromiden des Typs **52** lieferte das gewünschte [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**. Der Nachteil dieser Synthesestrategie liegt in der mangelnden Regioselektivität der Bromierungsreaktion. Man erhält ein Gemisch aus den Regio- und Stereoisomeren der Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetrabromide, deren Trennung kein triviales Problem darstellt. Dieser Umstand manifestiert sich in der geringen Gesamtausbeute, die *K. C. Dewhirst et al.* realisieren konnten. Diese betrug lediglich 14 % Gesamtausbeute an [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**.

Eine Verbesserung der Methode nach *K. C. Dewhirst* und *D. J. Cram* stellt die Synthese von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** nach *M. Stöbbe et al.* dar.^[44] Hierbei wurde [2.2]Paracyclophan **51** ins Tetrabromid **53** überführt, zweifach dehydrohalogeniert und anschließend mit einem 60-fachen Überschuss Lithiumaluminiumhydrid reduziert (vgl. *Schema 14*). Auf diesem Wege konnte eine Gesamtausbeute von 22-25 % erreicht werden.

Zur Synthese von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** wurde im Zuge dieser Arbeit die Methode von *M. Stöbbe et al.*^[44] verwendet. Bereits die radikalische Bromierung von [2.2]Paracyclophan **51** lieferte ein praktisch untrennbares Gemisch von Regio- und Stereoisomeren der unterschiedlichen Mono-, Di-, Tri- und Tetrabromide. Dehydrobromierung der rohen Produktmischung lieferte ein Gemisch, welches mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert wurde. Hierbei wurde ein Gemisch aus [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**, [2.2]Paracyclophan-1-en **68** und [2.2]Paracyclophan **51** im Verhältnis von 1 : 3.4 : 2.3 (bestimmt mittels analytischer HPLC). Die Gesamtausbeute an [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** bezogen auf eingesetztes [2.2]Paracyclophan **51** war nur

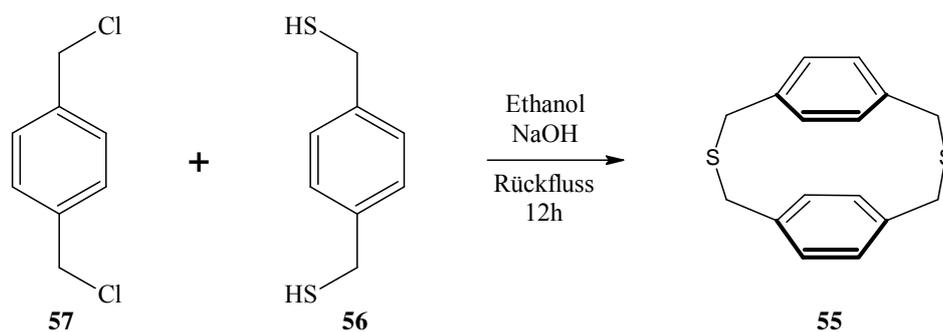
marginal. Damit diese Methode sich als synthetisch sinnvoll einsetzbar wird, muss hier weiter optimiert werden.



Schema 14: Synthese von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** nach *K. C. Dewhirst et al.*^[43] (links) und nach *M. Stöbbe et al.*^[44] (rechts).

3.4.1.2 Dithiacyclophan-Variante

Zum Aufbau symmetrischer Cyclophane wurde häufig die Wurtz-Reaktion eingesetzt.^[45] Unsymmetrische Cyclophane sind auf diesem Wege jedoch nur schlecht zugänglich. Letztere lassen sich in guten Ausbeuten durch die Dithiacyclophanvariante synthetisieren. Hierbei werden, wie in *Schema 15* dargestellt, Cyclophangerüste durch zweifache nucleophile Substitution zwischen einem Bisthiol und einem Bishalogenid aufgebaut.^[46] Bei der Durchführung solcher Reaktionen muss unter den Bedingungen der Hochverdünnung gearbeitet werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Konzentrationen beider Reaktionspartner stets gering gehalten werden, um die Bildung von oligomeren und polymeren Produkten zu unterbinden. Im Zuge dieser Arbeit konnte 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan **55** durch Umsetzung von 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol **56** und 1,4-Bis(chloromethyl)benzol **57** in einer Ausbeute von 40 % erhalten werden.

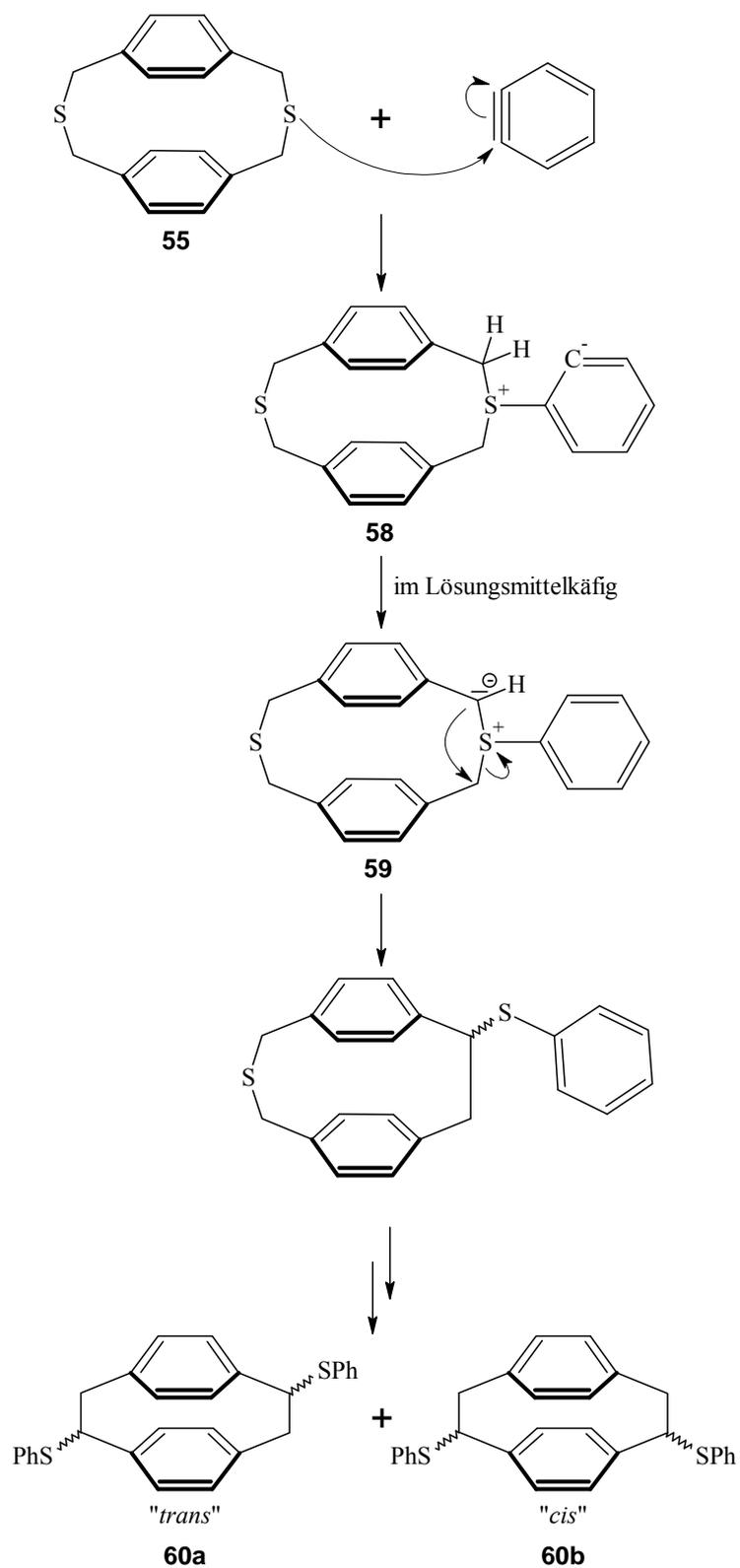


Schema 15: Synthese von 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan **55** durch doppelte nucleophile Substitution unter Hochverdünnungsbedingungen.

3.4.1.3 Die Schwefel-Variante der Stevens-Umlagerung

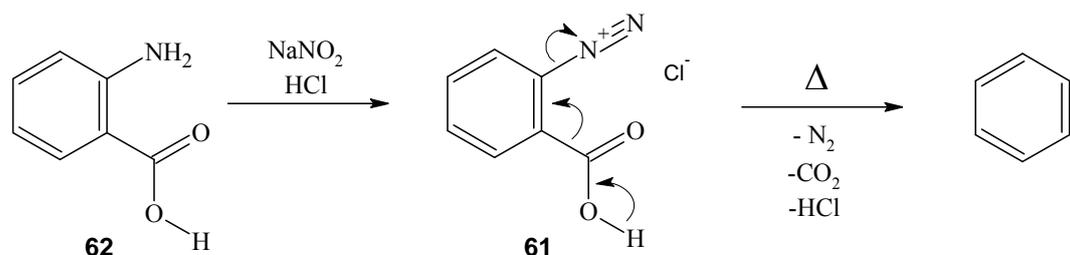
Bei der klassischen Stevens-Umlagerung^[47] reagieren quartäre Ammoniumionen unter Wanderung einer Alkylgruppe zu tertiären Aminen. Für die Stevens-Umlagerung wurden Hinweise sowohl für einen ionischen^[48] als auch für einen radikalischen^[49] Mechanismus gefunden. Beiden Mechanismen gemein ist der die Reaktion einleitende Schritt - die Bildung eines Ylids. Als Base dient hier beispielsweise Natriumhydrid. Bei der Schwefel-Variante der Stevens-Umlagerung verläuft der Mechanismus analog. Hier wird der Schwefel ebenfalls alkyliert, um ein Sulfoniumion zu erhalten. Das erzeugte Ylid lagert zum Produktgemisch um.

T. Otsubo und *V. Boeckelheide* entwickelten eine äußerst elegante Variante der Schwefel-Stevens-Umlagerung.^[50] Hierbei werden zwei Teilschritte, die Alkylierung des Schwefels und die Einleitung der Stevens-Umlagerung, zu einem zusammengefasst. Wie in *Schema 19* dargestellt, wird das Dithiaparacyclophan **55** mit Dehydrobenzol umgesetzt. Die Schwefelatome des Cyclophans greifen nucleophil am Arin an, wobei ein Phenylanion **58** entsteht. Hierbei wird die Besonderheit bei dieser Durchführung der Reaktion deutlich. Man arbeitet im aprotischen Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan. Daher wird das Phenylanion **58** als starke Base nicht durch das Lösungsmittel protoniert, sondern geht innerhalb des Lösungsmittelkäfigs in das stabilere Benzylanion **59** über. Das Anion **59** stellt direkt die Ylid-Struktur dar, die zur Einleitung der Stevens-Umlagerung nötig ist. Diese läuft an beiden Schwefelatomen des Dithiaparacyclophans ab und liefert ein Isomergemisch an Phenylsulfiden **60a** und **60b**. Folglich ist es nicht nötig, das Sulfoniumsalz des Dithiaparacyclophans zu isolieren. Unter den verwendeten Bedingungen bewirkt die Alkylierung der Schwefelatome selbst die Einleitung der Stevens-Umlagerung. Hierbei ist es jedoch unabdingbar, in einem aprotischen Lösungsmittel ohne die Verwendung von Säure zu arbeiten.



Schema 19: Mechanismus der Schwefelvariante der Stevens-Umlagerung am Beispiel des 2,11-Dithia[3.3]paracyclophans **55**.

Das *o*-Dehydrobenzol muss *in situ* generiert werden. Dies geschieht beispielsweise durch Thermolyse von diazotierter Anthranilsäure **61**. Problematisch bei dieser Reaktionsabfolge ist die Tatsache, dass festes 2-Carboxybenzoldiazoniumchlorid **61** explosiv ist.^[27] *T. Otsubo* und *V. Boekelheide* verwendeten bei der Cyclophandien-Synthese eine Methode, bei der die Isolierung des Diazoniumchlorids umgangen werden kann. Sie setzten zur Diazotierung Isoamylnitrit ein und verzichteten auf den Zusatz von Säure. Das Dithiaparacyclophan und Isoamylnitrit wurden in 1,2-Dichlorethan vorgelegt, zum Sieden erhitzt und eine Lösung von Anthranilsäure **62** in 1,2-Dichlorethan zugegeben. Somit entsteht die Diazoverbindung **61** direkt in der Lösung, in der auch die Thermolyse stattfindet. Auf den Zusatz von Säure muss verzichtet werden, damit die für die Stevens-Umlagerung entscheidende Ylidstruktur **59** gebildet werden kann.

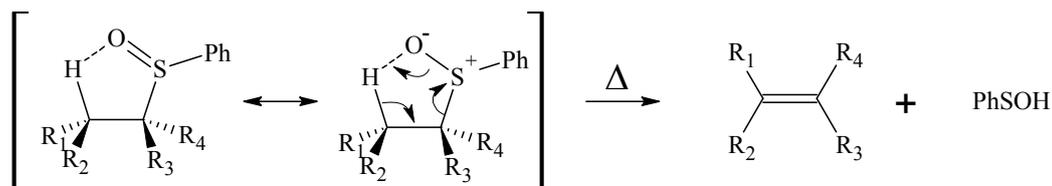


Schema 20: Generierung von *o*-Dehydrobenzol durch Diazotierung von Anthranilsäure.^[51]

Auf diesem Wege gelang es *T. Otsubo et al.*, die Diazotierung der Anthranilsäure **62**, die Thermolyse des Diazoniumsalzes **61**, die Alkylierung des Dithiacyclophans und die Stevens-Umlagerung auf eine Ein-Topf-Reaktion zu reduzieren. Ausgehend vom 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan **55** verlief die Stevens-Umlagerung nach *T. Otsubo* und *V. Boekelheide* mit einer gut reproduzierbaren Ausbeute von 40 %. Aufgrund mangelnder Selektivität entsteht hierbei ein praktisch untrennbares Isomerengemisch.

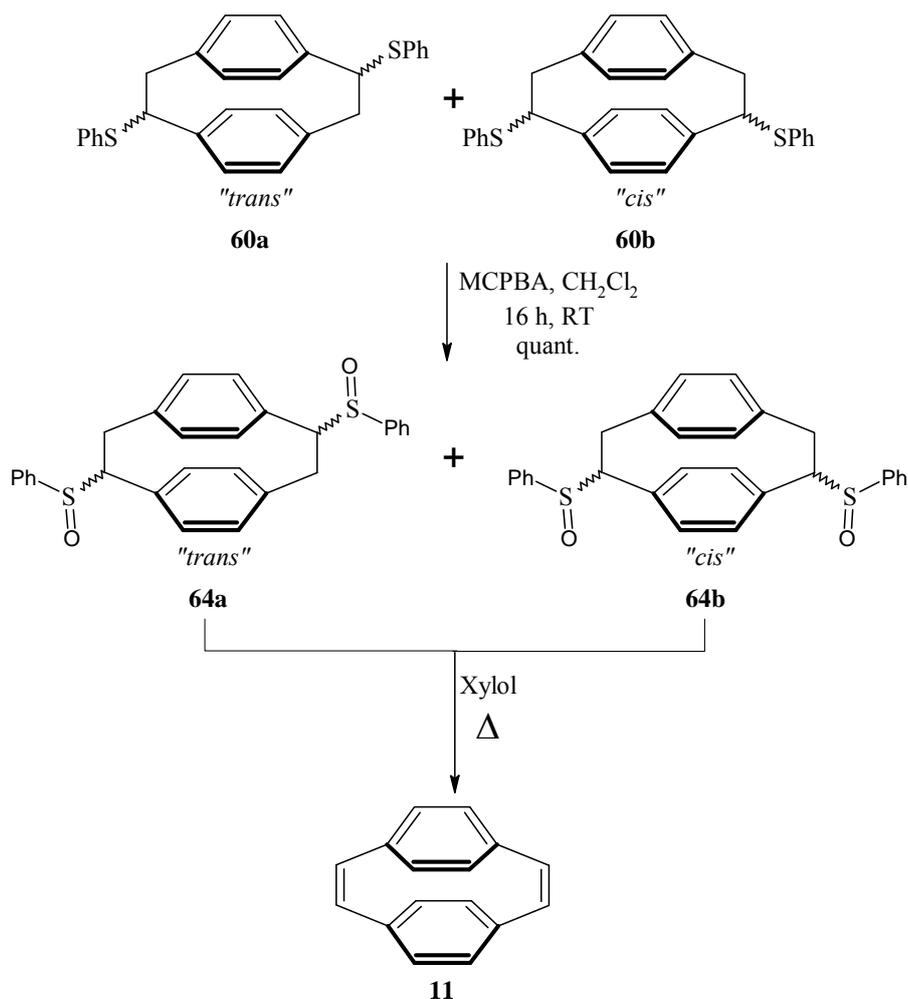
3.4.1.4 Phenylsulfoxid-Pyrolyse

C. A. Kingsbury und *D. J. Cram* beschrieben 1960 die thermische *syn*-Eliminierung von Phenylsulfoxiden.^[52] In *Schema 21* ist der Mechanismus der Sulfoxid-Pyrolyse dargestellt. Eliminierung von Phenylsulfinensäure **63** liefert die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.



Schema 21: Mechanismus der *syn*-selektiven Phenylsulfoxid-Pyrolyse.

T. Otsubo et al. verwendeten diese Pyrolyse für die Entfernung des Schwefels aus dem Produkt der Stevens-Umlagerung. Nach Oxidation der Phenylsulfide **60** zu den entsprechenden Phenylsulfoxiden **64** mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) wurde in siedendem Xylol pyrolysiert. Da die Regio- bzw. Stereochemie der Phenylsulfoxide **64** keinen Einfluss auf die Struktur des gebildeten Produktes hat, ist eine Trennung der bei der Stevens-Umlagerung entstehenden Isomere unnötig. Diese Reaktionsfolge, bestehend aus Stevens-Umlagerung, Oxidation und anschließender Sulfoxidpyrolyse, stellt nach *V. Boekelheide* die Methode der Wahl zur Synthese von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** dar.



Schema 22: Oxidation der bei der Stevens-Umlagerung gebildeten Phenylsulfide und anschließende pyrolytische Eliminierung liefert [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**.

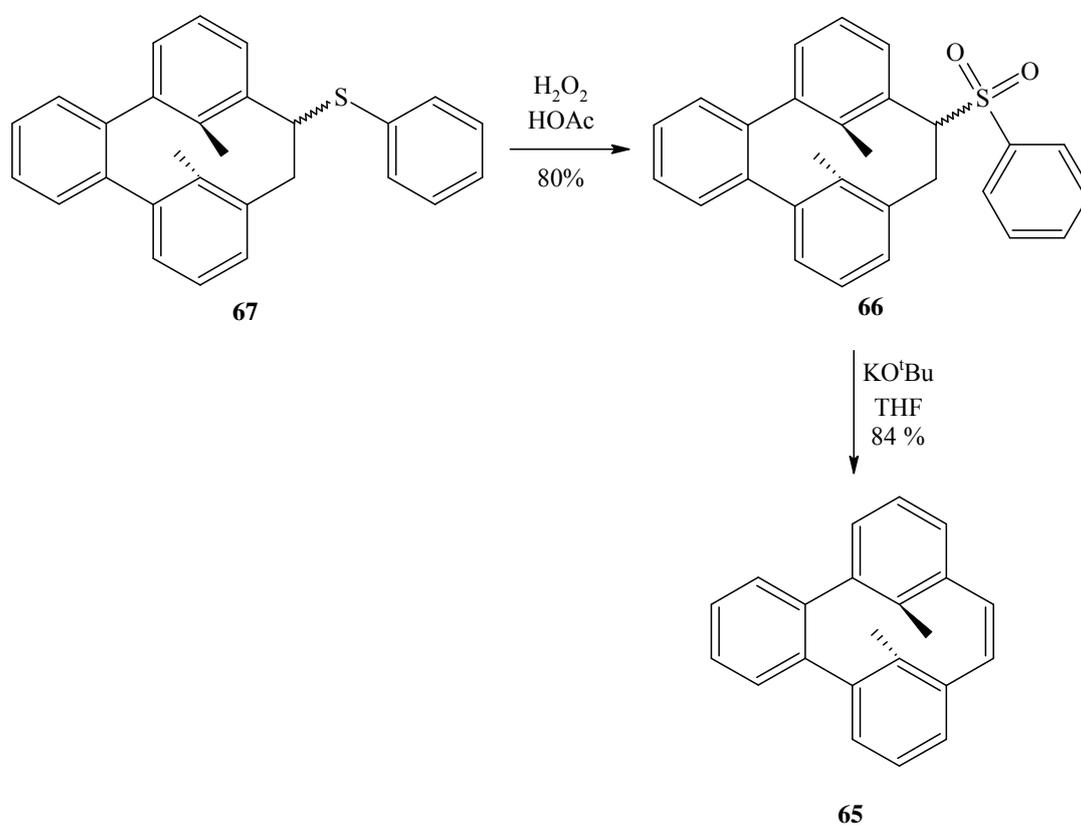
Die Oxidation der Phenylsulfide **60a** und **60b** verlief mit quantitativer Ausbeute. Die pyrolytische Eliminierung erwies sich jedoch als Nadelöhr der gesamten Synthese. Hier lag die Ausbeute lediglich bei 14 %. Um dieses Problem zu lösen, wurden die Reaktionsbedingungen vielseitig variiert. *Tabelle 2* gibt eine Übersicht über die untersuchten Bedingungen. Durch Zugabe von Natriumcarbonat konnte die Ausbeute der pyrolytischen Eliminierung auf 19 % gesteigert werden. Dieser Wert liegt jedoch noch weit unter dem von *V. Boeckelheide et al.* publizierten Wert von 54 %.^[50] Diese Ausbeute konnte im Zuge dieser Arbeit nicht reproduziert werden.

Tabelle 2: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Phenylsulfoxid-Pyrolyse.

Bedingungen	Temperatur	Reaktionszeit	Ausbeute an [2.2]Paracyclophan-1,9-dien 11
Xylol	160 °C	24 h	14 %
Xylol, Na ₂ CO ₃	160 °C	135 h	19 %
Toluol, Na ₂ CO ₃	120 °C	20 h	9 %
<i>N</i> -Methyl- formamid (NMF)	Mikrowellen- Bestrahlung	ca. 2 min	6 %
Kein Lösungsm., Argonatmosphäre	170-180 °C	1 h	14 %
Kein Lösungsm., im Vakuum	180 °C	1 h	0 %
THF, Kalium- <i>tert</i> -butylat	Rückfluss	20 h	0 %

3.4.1.5 Bissulfon-Variante

R. H. Mitchell, J. S. H. Yan und *T. W. Dingle* verwendeten für die Synthese eines benzoannellierten Metacyclophans **65** eine Variante der oben genannten Synthesestrategie.^[53] Anstelle der Phenylsulfoxid-Pyrolyse wählten sie den Umweg über das Sulfon **66**, welches aus dem Phenylsulfid **67** durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid erhalten werden kann. Die Eliminierung des Sulfons **66** erfolgte mit Kalium-*tert*-butylat. *R. H. Mitchell et al.* konnten hervorragende Ausbeuten erzielen. Aus diesem Grunde erschien es äußerst reizvoll, diese Variante auch auf [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** anzuwenden.

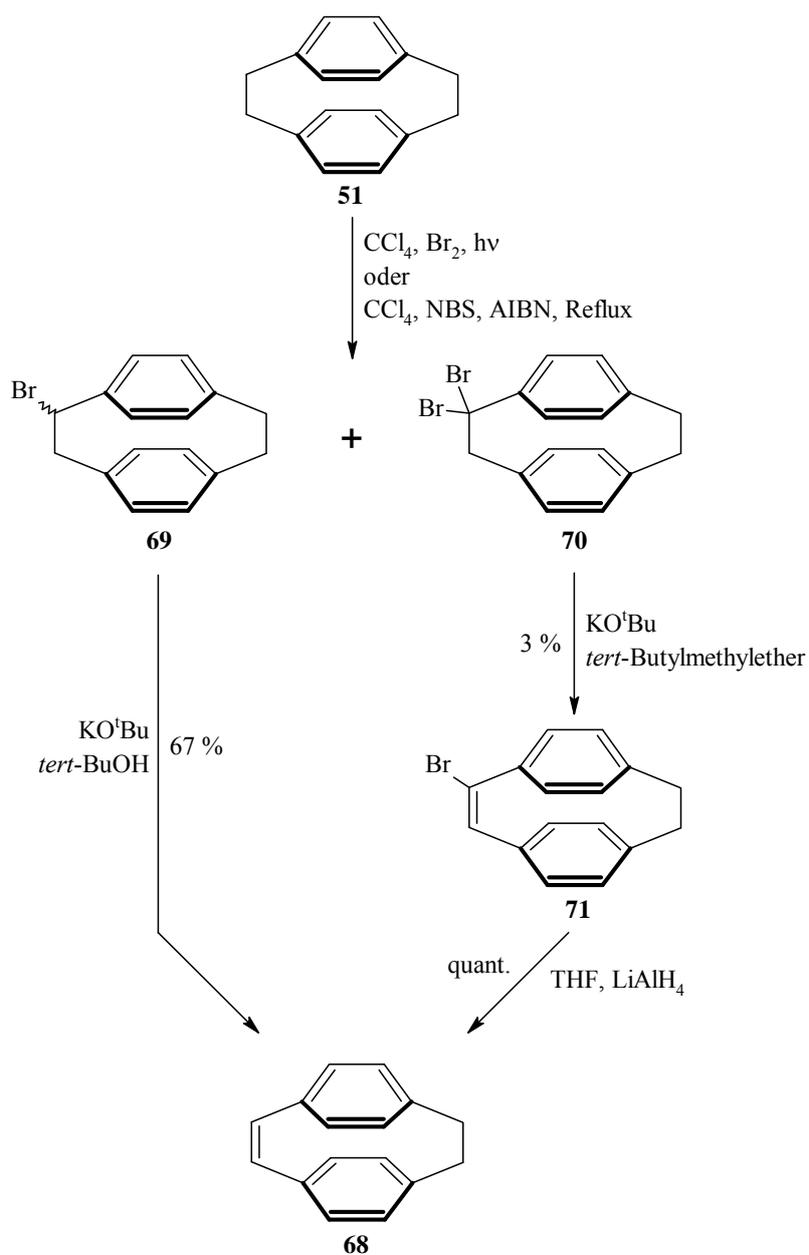


Schema 23: Synthese eines benzoannellierten [2.2]Metacyclophans nach *R. H. Mitchell et al.*

Das Isomerengemisch der bei der Stevens-Umlagerung gebildeten Phenylsulfide **60a** und **60b** wurde mit Wasserstoffperoxid in Eisessig umgesetzt. Das entsprechende Bissulfon konnte jedoch nicht erfolgreich nachgewiesen werden. Somit scheiterte die Bissulfon-Variante zur Synthese von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** bereits am Oxidationsschritt.

3.4.2 Synthese von [2.2]Paracyclophan-1-en **68**

Für die Synthese von [2.2]Paracyclophan-1-en **68** bietet sich die direkte Bromierung von [2.2]Paracyclophan **51** mit anschließender Bromwasserstoffeliminierung an. Sowohl die Photobromierung mit elementarem Brom^[54] als auch die radikalische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid^[55] ist publiziert (vgl. *Schema 25*).



Schema 25: Synthese von [2.2]Paracyclophan-1-en **68** durch radikalische Bromierung und anschließende Eliminierung von Bromwasserstoff.

Die Bromierungen von [2.2]Paracyclophan **51** sind generell problematisch. Zum einen ist [2.2]Paracyclophan **51** vergleichsweise unreaktiv. Der Umsatz ist meist schlecht, und es werden große Mengen nicht umgesetztes [2.2]Paracyclophan **51** zurückerhalten. Wählt man jedoch drastischere Bedingungen, so besteht die Gefahr der Mehrfachbromierung. Dies zeigt sich eindeutig bei der Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS). Wurde [2.2]Paracyclophan **51** mit NBS ohne Radikalstarter umgesetzt,^[55] so erhielt man eine äußerst geringe Ausbeute von 1-Brom[2.2]paracyclophan **69** neben großen Mengen Ausgangsmaterial. Wurde jedoch Radikalstarter zugesetzt, so war die Ausbeute zwar größer, nur erhielt man nun bereits große Mengen 1,1-Dibrom[2.2]paracyclophan **70**. Weiterhin sind 1-Brom[2.2]paracyclophan **69** und besonders 1,1-Dibrom[2.2]paracyclophan **70** auf Kieselgel nur wenig stabil und werden schnell zum entsprechenden Alkohol bzw. Keton hydrolysiert,^[56] wodurch die Aufarbeitung weiter erschwert wird. Nichtsdestotrotz ist 1-Brom[2.2]paracyclophan **69** auf diesem Wege zugänglich, und Eliminierung von Bromwasserstoff mit Kalium-*tert*-butylat lieferte direkt [2.2]Paracyclophan-1-en **68**. Das geminale Dibromid **70** hingegen lieferte nach Eliminierung mit Kalium-*tert*-butylat 1-Brom[2.2]paracyclophan-1-en **71**. Letzteres konnte durch Reduktion mit einem Überschuss Lithiumaluminiumhydrid ebenfalls in [2.2]Paracyclophan-1-en **68** überführt werden.

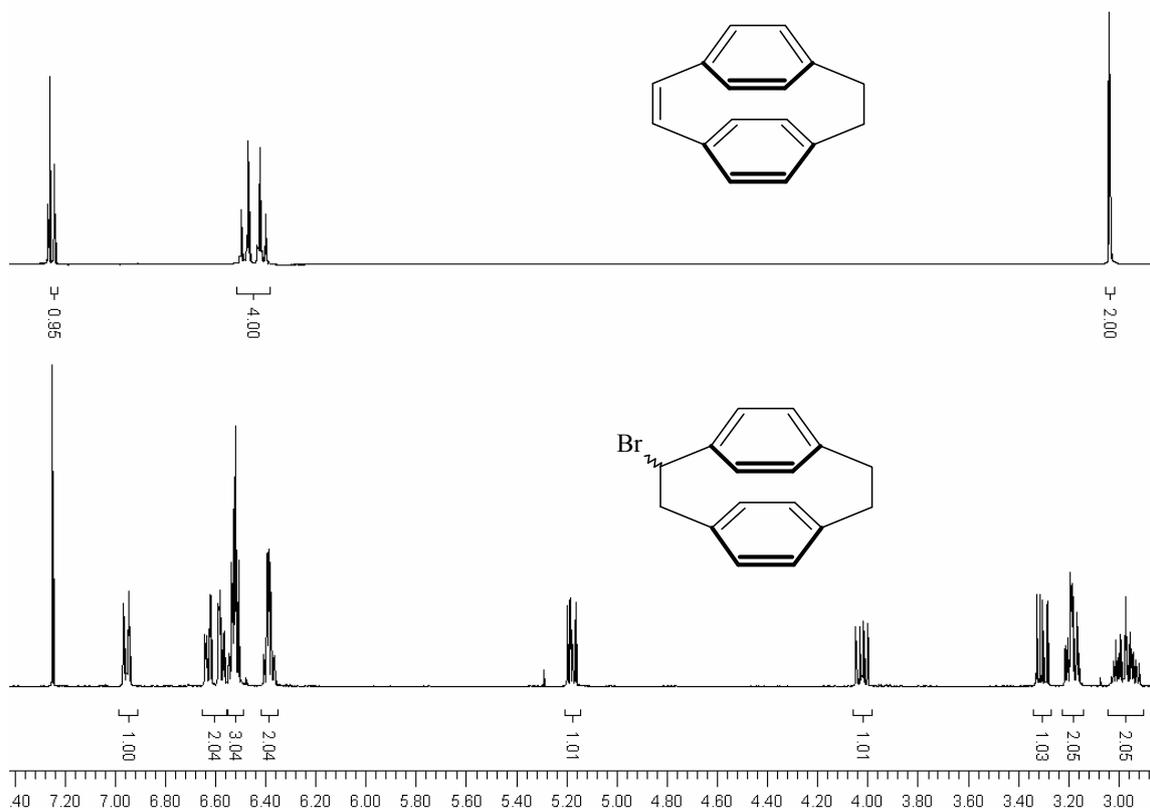


Abb. 22: ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K) von 1-Brom[2.2]paracyclophan **69** (unten) und [2.2]Paracyclophan-1-en **68** (oben).

3.4.3 Synthese von [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15**

Eine äußerst einfache und effiziente Methode, um Cyclophane mit ungesättigten Alkylbrücken aufzubauen, wurde intensiv von *O. Wennerström et al.* untersucht. Hierbei werden die ungesättigten Cyclophane direkt in einer einstufigen multiplen Wittig-Reaktion zwischen aromatischen Bisaldehyden und bifunktionellen benzyliischen Bis(triphenylphosphonium)salzen aufgebaut. Eine Vielzahl von unterschiedlichen *m*-,^[57] *p*-^[58] und *m,p*-Cyclophanen^[59] wurde auf diesem Wege synthetisiert. Sogar käfigartige Strukturen konnten so erhalten werden.^[60]

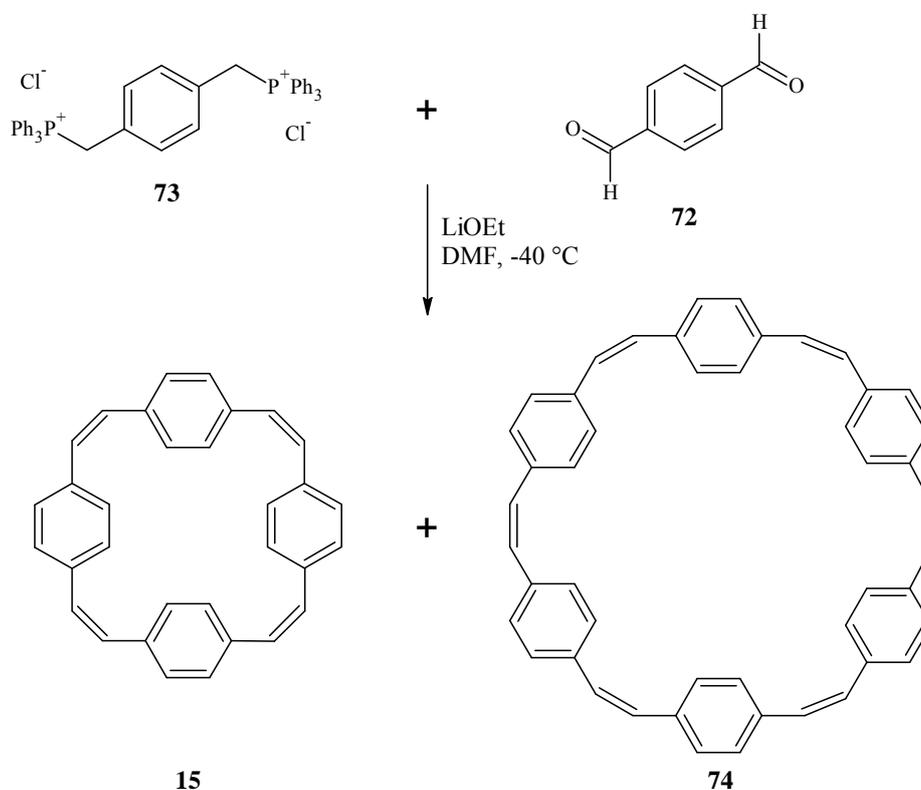


Abb. 23: Synthese von [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15** nach *B. Thulin, O. Wennerström* und *H.-E. Högberg*.^[61] Neben **15** wird auch [2₆]Paracyclophan-1,9,17,25,33,41-hexaen **74** gebildet.

Abbildung 23 zeigt die Synthese von [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15** durch multiple Wittig-Reaktion von Terephthaldialdehyd **72** und *p*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **73**.^[61] Letzteres wird aus α,α' -*p*-Dichlorxylyl **57** durch Umsetzung mit Triphenylphosphin gewonnen. Für diese nucleophile Substitution wird häufig Toluol oder Acetonitril als Lösungsmittel genannt.^[62,63] Hier zeigte sich jedoch, dass die Umsetzung in

Toluol nicht vollständig verläuft. Weitaus bessere Ausbeuten lieferte die Verwendung von Dimethylformamid,^[64] was die Bisphosphoniumsalze in praktisch quantitativer Ausbeute lieferte. Die Wittig-Reaktion findet in Dimethylformamid bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt, und als Base wird ethanolische Lithiummethanolatlösung verwendet. Die kleinste Ringgröße, die gebildet wird, ist das [2₄]Paracyclophantetraen **15**, welches in einer Ausbeute von 10 % isoliert wurde. Als Nebenprodukt wurde das [2₆]Paracyclophanhexaen **74** isoliert. Die Reaktion verläuft streng *cis*-selektiv. Die einzigen Produkte, die neben polymerem Material isoliert werden, sind all-*cis*-**15** und all-*cis*-**74**.

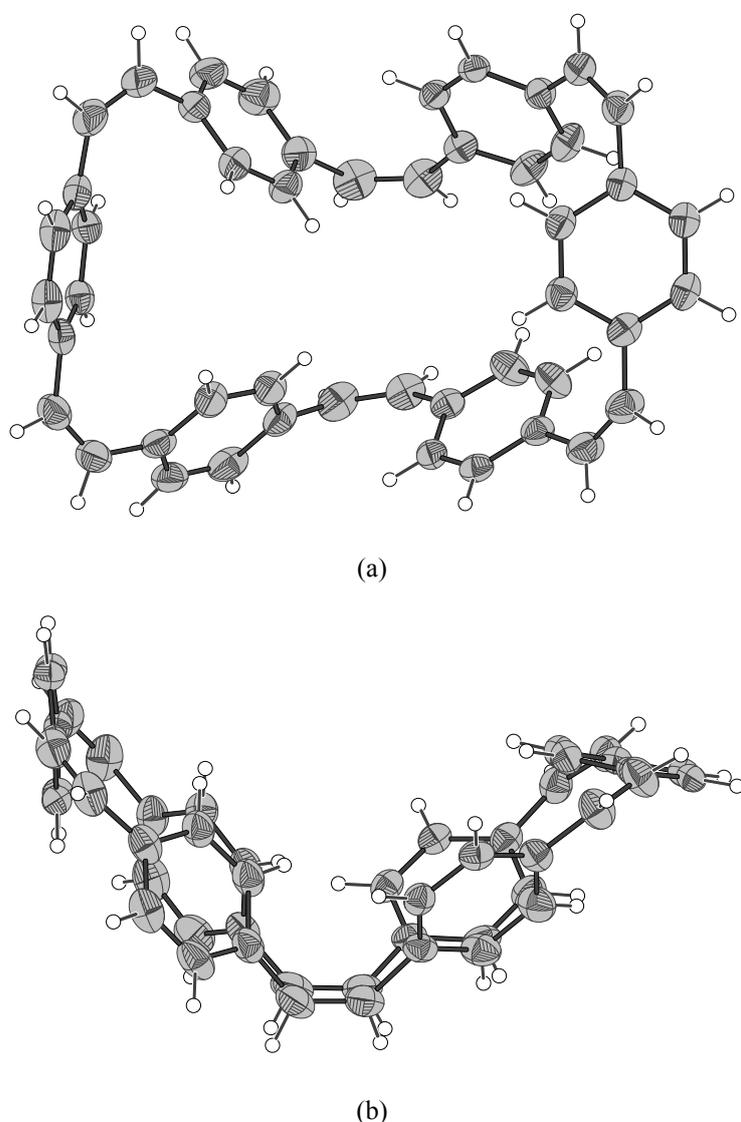


Abb. 25: ORTEP-Diagramm der ermittelten Einkristallstrukturanalyse von [2₆]Paracyclophan-1,9,17,25,33,41-hexaen **74**; die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert; (a) Aufsicht; (b) Seitenansicht.

Obwohl die Kristallstruktur von [2₄]Paracyclophantetraen **15** publiziert ist,^[65,66] sind für das [2₆]Paracyclophanhexaen **74** bisher keine kristallographischen Daten bekannt. Im Zuge dieser Arbeit war es möglich, [2₆]Paracyclophan-1,9,17,25,33,41-hexaen **74** in Kristallen zu erhalten, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. *Abbildung 25* zeigt das entsprechende ORTEP-Diagramm der ermittelten Röntgenstruktur. Auf diesem Wege konnte eindeutig gezeigt werden, dass es sich bei **74** um das entsprechende all-*cis*-Isomer handelt. Im Kristall liegt **74** in keiner hochsymmetrischen Konformation vor. Anders ist dies in Lösung bei Raumtemperatur. Das Kernresonanzspektrum von **74** zeigt bei Raumtemperatur in Deuterodichlormethan lediglich zwei Singulets (vgl. *Abbildung 26*). Tieftemperatur-NMR-Messungen wurden durchgeführt, um ggf. eine Koaleszenztemperatur bestimmen zu können. *Abbildung 26* zeigt die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Spektren. Das Singulett bei ca. 7.05 ppm spaltet ab einer Temperatur von ca. 248 K in zwei Signale auf. Das Signal bei 6.55 ppm zeigt bei Temperaturverringern eine absolute Verschiebung der Signallage. Aus diesen Daten ist eines ersichtlich: Bei Verringerung der Temperatur verliert **74** seine hohe Symmetrie. Unterhalb 248 K sind mehr als nur zwei Signale vorhanden. Bei tiefen Temperaturen bilden sich also NMR-spektroskopisch unterscheidbare Spezies aus - jedoch liegt selbst bei 193 K noch ein gemitteltes Spektrum vor.

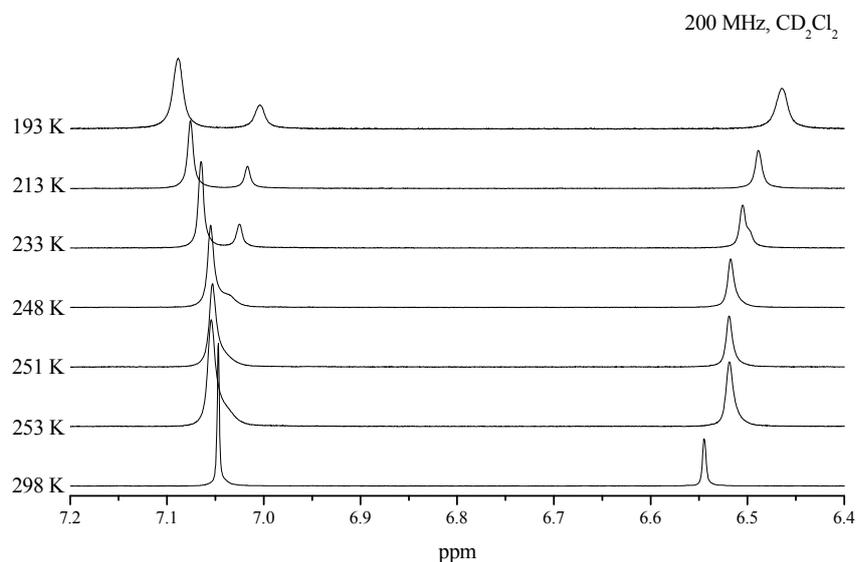
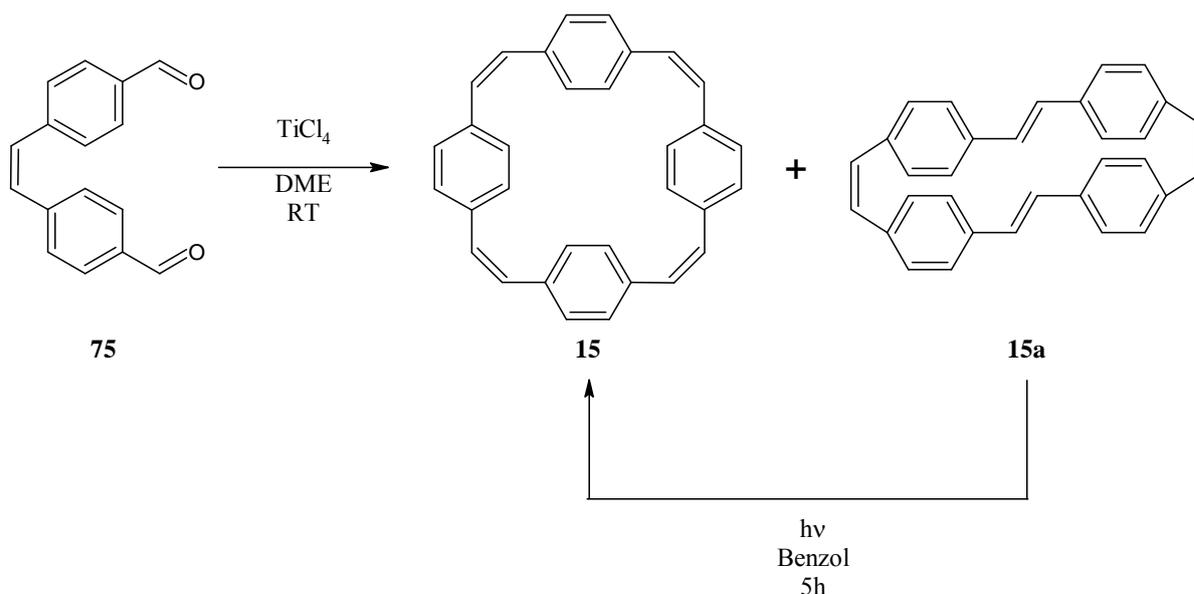


Abb. 26: Tieftemperatur-NMR-Messung von [2₆]Paracyclophan-1,9,17,25,33,41-hexaen **74**.



Schema 26: Synthese von all-*cis*-**15** und *cis,trans,cis,trans*-**15a** nach *M. Oda et al.*,^[66] Unter Belichtung isomerisiert **15a** zu **15**.

O. Wennerström et al. berichteten ausschließlich vom all-*cis*-Isomer von [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15**.^[61] Von der Arbeitsgruppe von *M. Oda* wurde die Synthese des entsprechenden *cis,trans,cis,trans*-Isomers **15a** publiziert (vgl. *Schema 26*).^[66] Hierzu wurde 4,4'-Diformyl-*cis*-stilben **75** in einer doppelten McMurry-Kupplung umgesetzt und neben Trimeren und Tetrameren eine Mischung von all-*cis*-**15** und *cis,trans,cis,trans*-**15a** im Verhältnis von ca. 3:2 erhalten. Letzteres ist im Vergleich zum weniger gespannten all-*cis*-**15** thermodynamisch instabil. Unter Belichtung mit einem Quecksilber-Hochdruckstrahler in Benzol oder durch Erhitzen in Brombenzol-*d*₅ geht **15a** in **15** über (vgl. *Schema 26*).^[66] Für die hier geplanten Umsetzungen ist somit das unter Belichtung instabile *cis,trans,cis,trans*-[2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15a** nicht von Belang. Um sicherzustellen, dass das all-*cis*-Isomer **15** unter Belichtung stabil ist, wurde eine Probe von **15** in Benzol sowohl ohne als auch mit Naphthalin als Triplettquencher mit einem Quecksilberhochdruckstrahler belichtet (vgl. Experimenteller Teil). In keinem der beiden Fälle konnte eine Umsetzung von **15** beobachtet werden, und stets wurde letzteres quantitativ zurückerhalten. Für den Einsatz in einer photochemischen Metathese mit TDDA **6** erweist sich **15** somit als unkritisch.

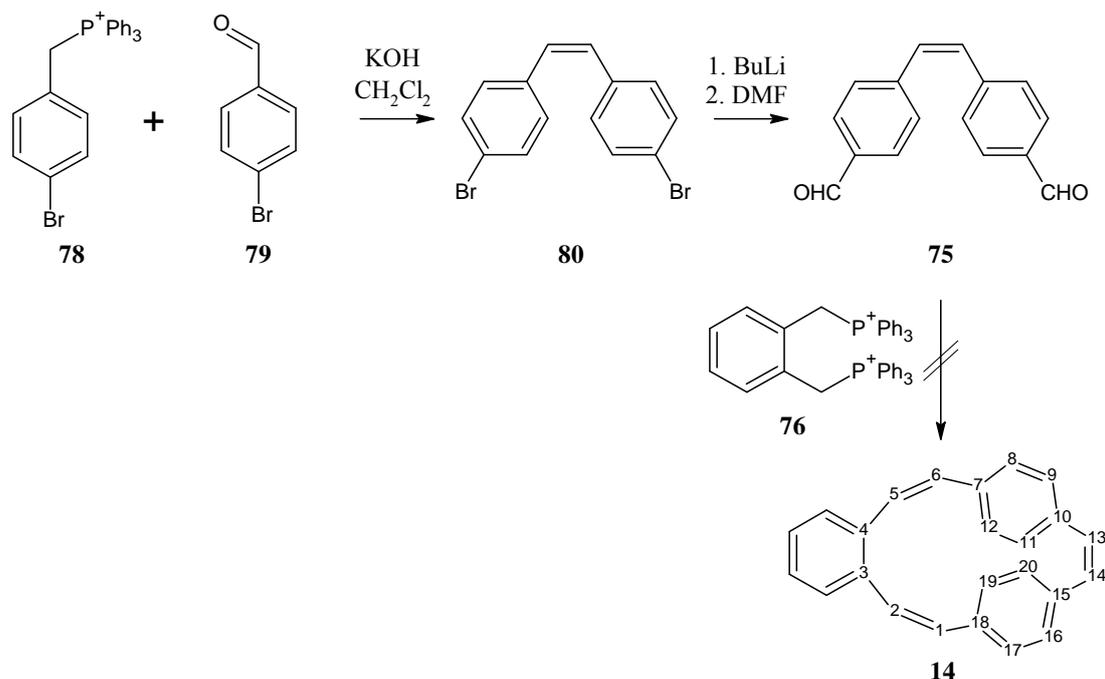
3.4.4 Synthese von 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14**

Wie bereits oben erwähnt, stellt das 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** eine interessante Verbindung dar, die nach Umsetzung mit Tetradehydrodianthracen **6** in einer photochemischen Metathese ein cyclisch konjugiertes π -System mit 24 π -Elektronen ergeben würde. Obwohl das Gebiet der Cyclophanchemie ausgiebig erforscht ist, wurde 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** bisher nicht in der Literatur beschrieben. Selbst das nicht benzoannellierte [6.2]Paracyclophan erscheint bis auf wenige Ausnahmen^[67,68,69] wenig untersucht. *L. G. Kaufman* und *D. T. Longone* stellten 1974 die Synthese von [6.2]Paracyclophan vor.^[70] Wie schon an anderer Stelle in dieser Arbeit erwähnt, stellt die multiple Wittig-Reaktion zwischen aromatischen Bisaldehyden und bifunktionellen Benzylphosphoniumsalzen eine überaus wertvolle Methode zur Darstellung von Cyclophanen mit ungesättigten Ethanobrücken dar (vgl. *Kapitel 3.4.3*). Für das gewünschte Cyclophantrien **14** wurden zwei denkbare retrosynthetische Ansätze untersucht.

3.4.4.1 Variante A: Cyclisierung durch Wittig-Reaktion

Eine ungerade Anzahl von Doppelbindungen lässt sich in einem Schritt durch die multiple Wittig-Reaktion von Bisaldehyden und Bisphosphoniumsalzen generell nicht aufbauen. Daher muss man sich an dieser Stelle einer zweistufigen Synthesestrategie bedienen. Der synthetisch leicht zugängliche Bisaldehyd **75** sollte in einer zweifachen Wittig-Reaktion mit dem *o*-Xylylen-bistriphenylphosphoniumsalz **76** umgesetzt werden (vgl. *Schema 28*).

Umsetzung von kommerziell erhältlichem 4-Brombenzylbromid **77** mit Triphenylphosphin in Dimethylformamid lieferte das Phosphoniumsalz **78**^[71] in praktisch quantitativer Ausbeute. Dieses Phosphoniumsalz ergab in einer Wittig-Reaktion mit 4-Brombenzaldehyd **79** nach einer von *T. Bosanac* und *C. S. Wilcox* publizierten Methode^[72] selektiv das *cis*-Isomer von 4,4'-Dibromstilben **80** (vgl. *Schema 28*). Die Formylierung zu **75** wurde durch Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Dimethylformamid als Formylquelle erreicht. Die Umsetzung von *cis*-4,4'-Diformylstilben **75** mit dem Bisphosphoniumsalz **76** lieferte lediglich polymeres Material. Das cyclische Produkt **14** konnte nicht nachgewiesen werden.

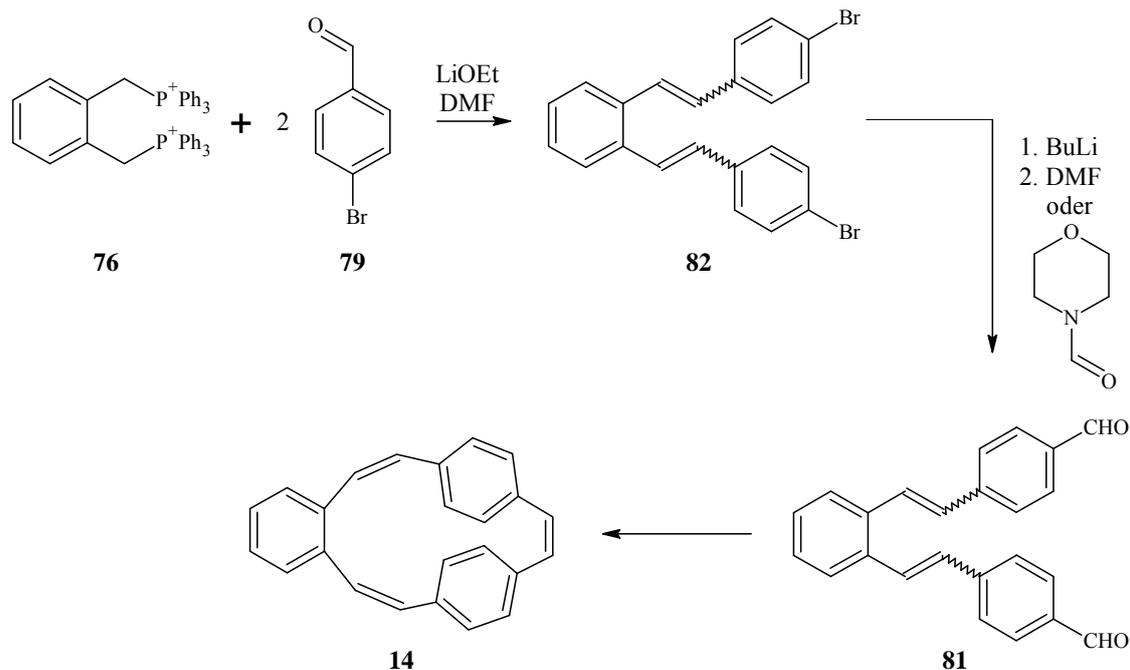


Schema 28: Durchgeführte Synthese von 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** (Variante A). Das cyclische Produkt **14** nach der 2. Wittig-Reaktion konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden.

3.4.4.2 Variante B: Cyclisierung durch McMurry-Kupplung

Bei dieser Variante zur Synthese von 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** wurde die Bindung zwischen C13 und C14 nicht im ersten, sondern im letzten Schritt geknüpft. Die Wittig-Reaktion erschien hier wenig sinnvoll, da man in diesem Fall ein unsymmetrisches Ausgangsmaterial benötigen würde. Weitaus sinnvoller erschien die Knüpfung der C13-C14-Doppelbindung über eine intramolekulare McMurry-Kupplung.^[73] Ausgangsmaterial hierfür ist der Bisaldehyd **81**,^[74] der synthetisch leichter zugänglich ist als potentielle Edukte für eine entsprechende Wittig-Reaktion.

Zweifache Wittig-Reaktion zwischen dem *o*-Xylylen-bistriphenylphosphoniumsalz **76** und kommerziell erhältlichem 4-Brombenzaldehyd **79** lieferte 1,2-Bis(4-bromostyryl)benzol **82** (vgl. *Schema 29*). Die Wittig-Reaktion wurde unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Die Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel und Lithiumethanolat als Base ist die zu bevorzugende Variante, da hier die Umsetzung vollständiger verlief und weniger Nebenprodukte erhalten wurden.



Schema 29: Durchgeführte Synthese von 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** (Variante B). Diese Synthesestrategie lieferte das cyclische Produkt **14**.

Ein generelles Problem der Wittig-Reaktion zwischen **76** und **79** ist die Tatsache, dass ein Gemisch verschiedener *cis/trans*-Isomere erhalten wurde. Eine Trennung dieser Isomere war weder per Säulenchromatographie noch präparativer HPLC möglich. Selbst mittels analytischer HPLC ließen sich die Isomere nicht trennen, sondern lieferten stets einen einzelnen Peak. Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigte eindeutig, dass es sich um ein Gemisch der gebildeten Isomere handelte. Eine Lösung für dieses Problem konnte bisher nicht gefunden werden, und das Dibromid **82** wurde als Isomerengemisch weiter umgesetzt.

Die Formylierungsreaktion von **82** mit *n*-Butyllithium und *N*-Formylmorpholin verlief mit einer Ausbeute von 82 %. Die Zusammensetzung bezüglich der *cis,trans*-Isomerie blieb während der Formylierung unbeeinflusst. Leider galt für die Trennung der Isomere hier genau dasselbe wie bei den entsprechenden Bromiden **82**. Die Trennung der Isomere ist nicht einmal auf analytischer Skala durch Umkehrphasen-HPLC möglich. Für dieses Trennproblem konnte noch keine Lösung gefunden werden.

Da die Isomere des 1,2-Bis(4-formylstyryl)benzols **81** nicht getrennt werden konnten, wurde das Isomerengemisch bei der McMurry Kupplung eingesetzt. Das niedervalente Titan wurde aus Titan-tetrachlorid mit elementarem Zink in Tetrahydrofuran erzeugt. Diese Methode

wurde bereits von *D. Tanner et al.* für die Synthese von [2₃]Paracyclophantrien **47**^[39] oder von *H. R. Darabi* für die Synthese von [2₄]Paracyclophantetraen **15** verwendet^[66] (vgl. *Kapitel 3.4.3*). Eine Lösung des Bisaldehyds **81** in THF wird hierbei über mehrere Stunden zu der Suspension des niedervalenten Titans getropft. Nach Aufarbeitung erhielt man ein Produktgemisch, welches mittels semipräparativer HPLC getrennt wurde (vgl. *Abbildung 30*).

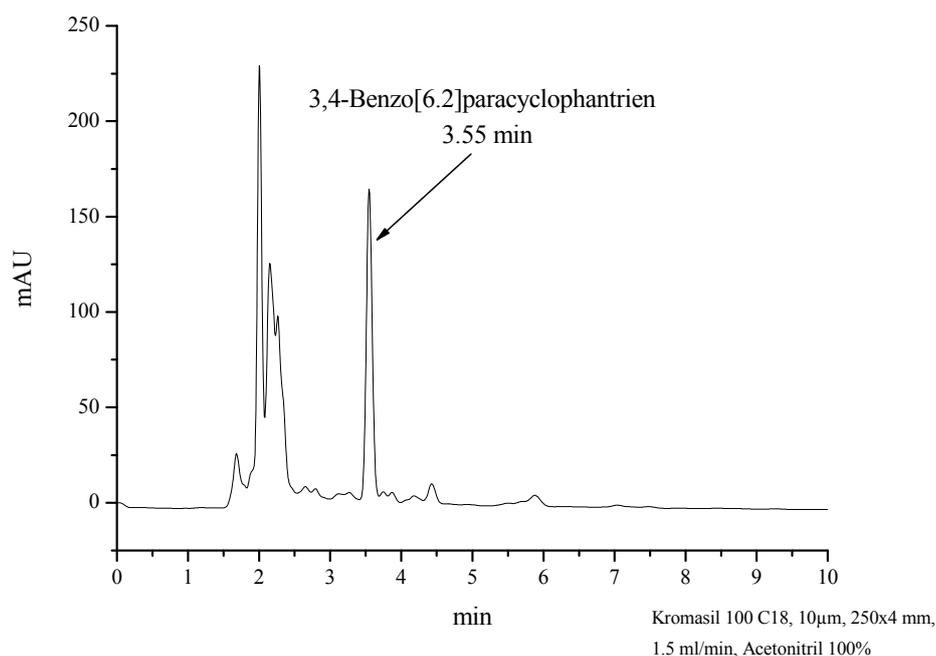


Abb. 30: HPLC-Chromatogramm des Rohproduktes der intramolekularen McMurry-Kupplung des Bisaldehyds **81**.

Überraschenderweise wurde aus dem Produktgemisch lediglich ein einzelnes cyclisches Produkt isoliert (vgl. *Abbildung 30*). Theoretisch sind jedoch mehrere *cis/trans*-Isomere von 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** denkbar. Die Doppelbindung zwischen C13 und C14 muss *cis*-konfiguriert sein, damit ein Ringschluß realisierbar ist. Die Doppelbindungen C1-C2 bzw. C5-C6 können beide *cis*-, beide *trans*- oder jeweils eine *cis*- und eine *trans*-Konfiguration aufweisen. Diese drei Isomere wurden auf semiempirischem Niveau (AM1) geometrieoptimiert, um die relative energetische Lage abzuschätzen. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 32* zusammengefasst. Keines der drei Isomere weist eine signifikant höhere Energie auf als die anderen. Somit sind alle drei Produkte denkbar, und keines kann aufgrund der theoretischen Betrachtungen ausgeschlossen werden.

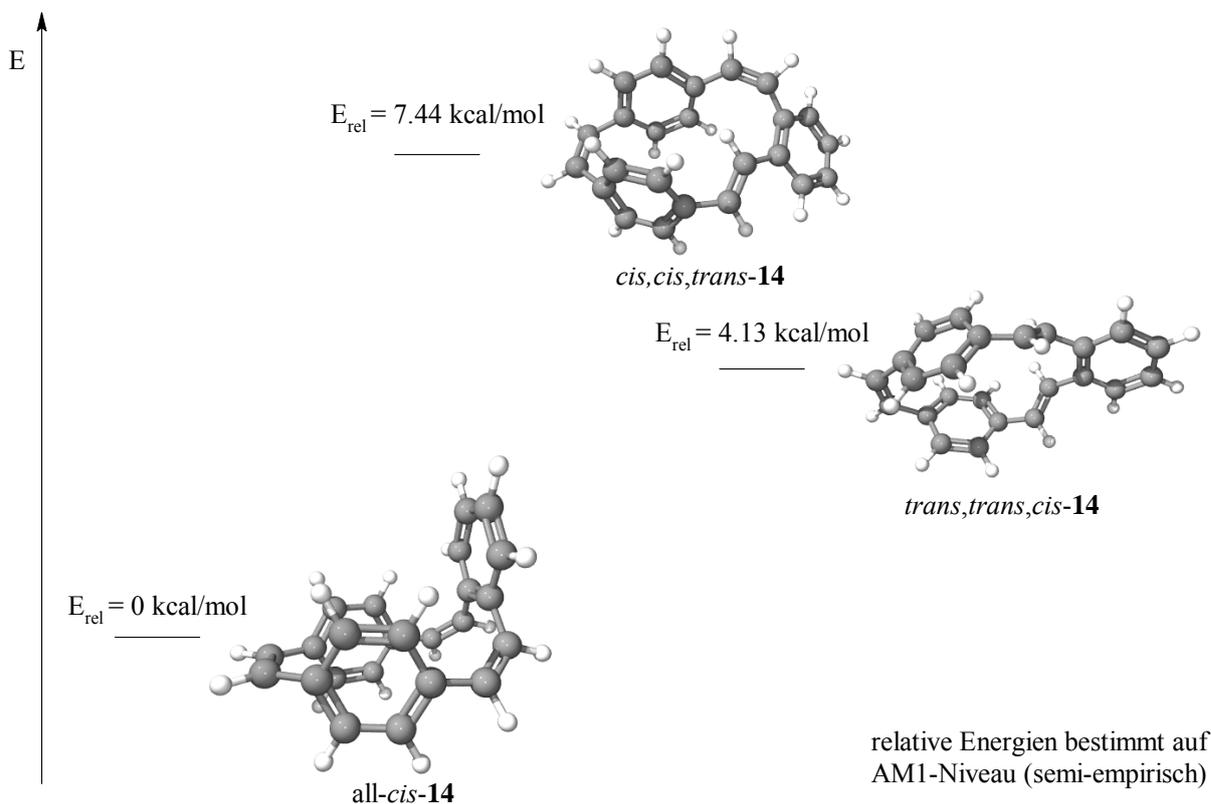


Abb. 32: Relative Energien der *cis/trans*-Isomere von 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14**; die Energien wurde berechnet auf semiempirischem Niveau (AM1).

Die Berechnungen offenbaren jedoch einen signifikanten Unterschied zwischen den Symmetrien der Isomere. Das energetisch höchstliegende *cis,cis,trans-14* ist völlig unsymmetrisch, die beiden anderen Isomere hingegen weisen eine Spiegelebene auf. Dies hat maßgeblichen Einfluss auf die Kernresonanzspektren der Verbindungen. Die unsymmetrische Verbindung *cis,cis,trans-14* weist einen kompletten, die beiden spiegelsymmetrischen Isomere *trans,trans,cis-14* bzw. *all-cis-14* nur einen halben Signalsatz auf. *Abbildung 33* zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der isolierten cyclischen Verbindung. In der Tat zeigt sich lediglich ein halber Signalsatz. Daher konnte die Struktur *cis,cis,trans-14* für das isolierte Produkt ausgeschlossen werden. Fraglich blieb jedoch, ob es sich um das Isomer *trans,trans,cis-14* oder *all-cis-14* handelte. Auch die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante zwischen H-1 und H-2 bzw. H-5 und H-6, die zu 12.3 Hz bestimmt wurde, ließ keinen zweifelsfreien Schluss zu. Die Untersuchung der isolierten Verbindung per Röntgenstrukturanalyse scheint die einzig zuverlässige Methode zur genaueren Zuordnung des Isomers zu sein. Leider gelang es bisher nicht, die Verbindung in Kristallen zu erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet

waren. Daher konnte für das Problem der endgültigen Zuordnung des Isomers noch keine Lösung gefunden werden. Abstandsmessungen mittels Kern-Overhauser-Effekt-Messungen (NOESY) und Vergleich der ermittelten Werte mit den berechneten Werten könnten einen Strukturvorschlag stützen. Die nötigen Messungen hierzu stehen noch aus.

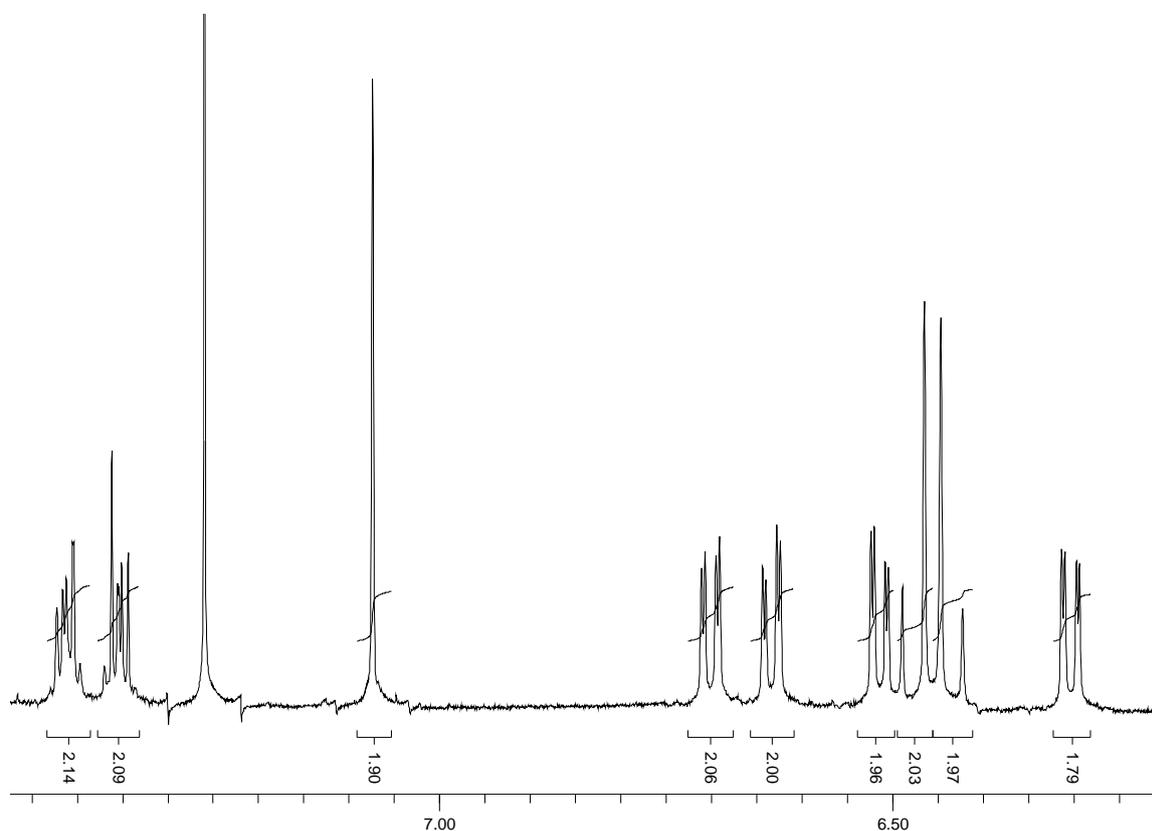
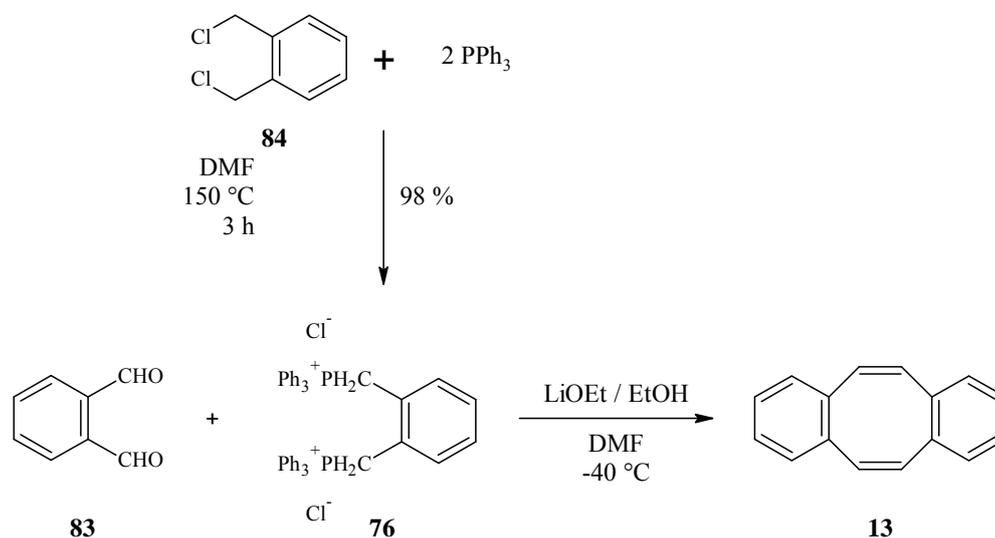


Abb. 33: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K) der isolierten cyclischen Verbindung **14**.

Um 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** sinnvoll in Metathesereaktionen einsetzen zu können, ist es von entscheidender Wichtigkeit, dass **14** photostabil ist. Zum Nachweis der Photostabilität wurde eine Lösung von **14** in Acetonitril in einem Quarzrohr mit einem 250 W Quecksilberhochdruckstrahler belichtet. Analytische Proben wurden entnommen und mittels HPLC untersucht. Schon innerhalb weniger Minuten zeigte sich Zersetzung von **14**. Offenbar geht das Cyclophan **14** unter Belichtung in eine Vielzahl von Nebenprodukten über. Eine genaue Analyse der gebildeten Produkte war nicht möglich. Somit bleibt fraglich, ob 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** erfolgreich in einer photochemischen Metathese eingesetzt werden kann.

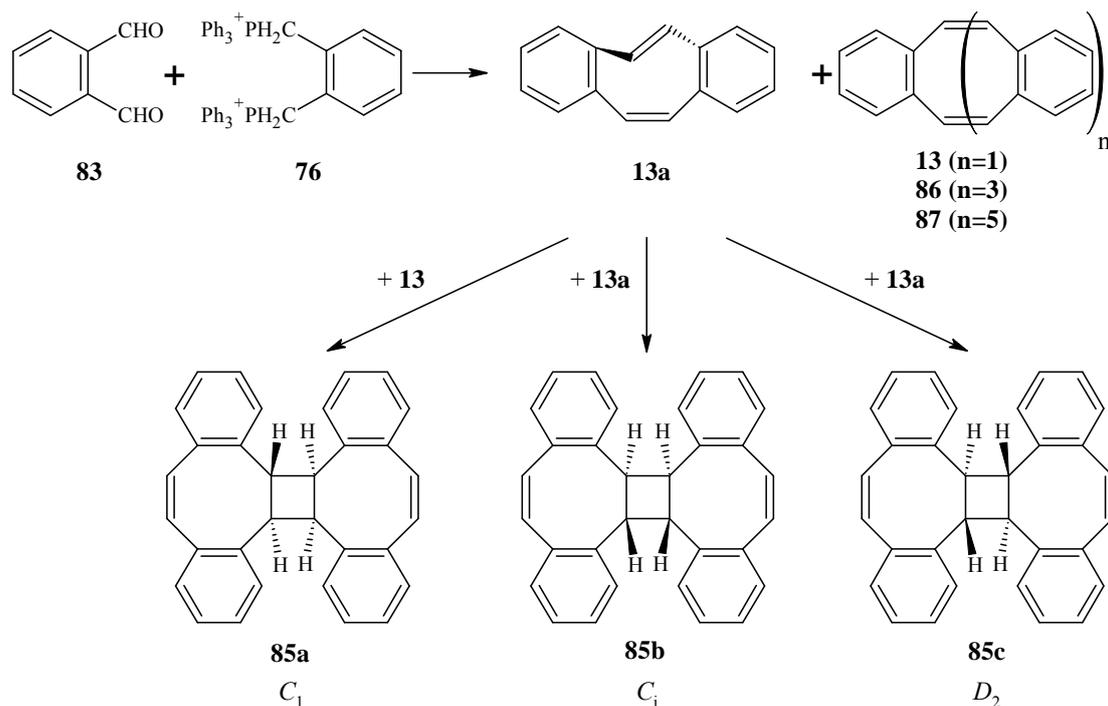
3.4.5 Synthese von *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13**

Die gängigste publizierte Methode zur Synthese von *cis,cis*-1,2;5,6-Dibenzocyclooctatetraen **13** ist die Umsetzung von Phthaldialdehyd **83** und dem *o*-Bis(triphenylphosphonium)chlorid **76** in einer doppelten Wittig-Reaktion. Diese Methode wurde bereits im Jahre 1963 von *C. E. Griffin et al.* publiziert.^[75] Hierbei wurde das Produkt **13** in einer Ausbeute von 18 % erhalten (vgl. *Schema 30*). Im Zuge dieser Arbeit wurde ebenfalls die von *Griffin et al.* publizierte Synthese durchgeführt. Jedoch ergab die Analyse der Produkte unerwartete Ergebnisse, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.



Schema 30: Synthese von 1,2;5,6-Dibenzocyclooctatetraen **13** nach *C. E. Griffin et al.*.

Die Umsetzung von 1,2-Bis(chlormethyl)benzol **84** und Triphenylphosphin lieferte das Bis(phosphonium)salz **76** in praktisch quantitativer Ausbeute. Wird letzteres unter den von *C. E. Griffin et al.* angegebenen Bedingungen umgesetzt, wurde bei den hier durchgeführten Versuchen ein komplexes Produktgemisch erhalten, welches aufwändig getrennt und untersucht wurde. Besonders bemerkenswert ist, dass das von *Griffin* angegebene *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** keinesfalls das Hauptprodukt der Reaktion war. Als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 18 % wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der sich als Dimer **85a** von Dibenzocyclooctatetraen **13** erwies (vgl. *Schema 31*).^[76] Das Dimer **85a** konnte in Kristallen erhalten werden, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. So konnte die Struktur des Dibenzocyclooctatetraendimers **85a** zweifelsfrei aufgeklärt werden (vgl. *Kapitel 3.4.5.4*).



Schema 31: Zusammenfassung der Produkte, die bei der Umsetzung von *o*-Phthalaldehyd **83** und dem Bisphosphoniumsalz **76** (Variante A) erhalten wurden.

Das C_1 -symmetrische Dibenzocyclooctatetraen-Dimer **85a** erwies sich also als das Produkt einer formalen [2+2]Cycloaddition zweier Dibenzocyclooctatetraenmoleküle. Neben dem unsymmetrischen Dimer **85a** konnten noch zwei weitere Dimere **85b** und **85c** aus der Produktmischung isoliert werden. Letztere wurden jedoch nur in Spuren gebildet. Der Mechanismus, der zur Bildung der Dimerstrukturen **85a**, **85b** und **85c** führt, wird in *Kapitel 3.4.7* genauer diskutiert.

Die Dibenzocyclooctatetraen-Dimere **85a**, **85b** und **85c** waren nicht die einzigen Produkte, die bei der Umsetzung von **76** und **83** erhalten werden konnten. *Tabelle 3* zeigt die Ausbeuten der isolierten Produkte. Neben geringen Mengen von ursprünglich erwartetem *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** - dem Dibenzo[8]annulen - wurden auch verschiedene *cis/trans*-Isomere der entsprechenden Tetrabenzo[16]- **86** und Hexabenzo[24]annulene **87** isoliert. Die nächsten Kapitel beschäftigen sich im Detail mit den Ergebnissen der Untersuchungen zu Dibenzocyclooctatetraen **13**, den höheren Annulenen **86** und **87** und den Dimeren **85a**, **85b** und **85c**.

Tabelle 3: Produktverteilung, die bei der Umsetzung von *o*-Phthalaldehyd **83** und *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76** (Variante A) erhalten wurde.

Produkt	Ausbeute	Schmp.	m/z ^[a]
13	4 %	109 °C	204
85a	18 %	226-228 °C	408
85b	Spuren	253 °C	408
85c	Spuren	293 °C	408
86 ^[b]	6 % ^[b]	n. b.	408
87 ^[b]	3 % ^[b]	n. b.	612

[a]: EI-MS Molekülionen-Peak; [b]: als Mischung der entsprechenden *cis/trans*-Isomere.

3.4.5.1 Dibenzocyclooctatetraen **13**

C. E. Griffin ging bei seiner Synthese von Dibenzocyclooctatetraen **13** davon aus, dass beide stilbenartigen Doppelbindungen *cis*-konfiguriert sein müssen. Wie unsere Untersuchungen zeigen konnten, war diese Annahme jedoch nicht ganz zutreffend. *Cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** ist eine stabile Verbindung, die weder dimerisiert noch polymerisiert. Bei der hier durchgeführten Synthese wurde jedoch ein Produkt erhalten, das nur leidlich stabil ist. Bereits bei Raumtemperatur zeigte diese die Neigung, zu dimerisieren und so das Cyclobutanderivat **85a** zu liefern. Die Anordnung der Protonen am Cyclobutanring von **85a** legt die Vermutung nahe, dass Dibenzocyclooctatetraen **13** mit einer *cis*- und einer *trans*-konfigurierten Doppelbindung gebildet wird. Interessanterweise untersuchte die Arbeitsgruppe von *C. Nuckolls* zeitgleich genau dieselbe Umsetzung des Bisaldehyds **83** und dem Bisphosphoniumsalz **76**. Sie konnten *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** erfolgreich isolieren und trotz seiner Instabilität eine Kristallstruktur erhalten.^[77]

C. Nuckolls isolierte *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** in einer Rohausbeute von 18 %. Bei der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Synthese konnte das instabile Isomer **13a** jedoch vorerst nicht isoliert werden. Der Grund hierfür ist in der unterschiedlichen Reaktionsführung zu sehen. Die Arbeitsgruppe um *C. Nuckolls* arbeitete das Produktgemisch der Wittig-Reaktion umgehend auf und konnte so das Monomer **13a** erhalten. Bei der hier durchgeführten Synthese wurde das Reaktionsgemisch jedoch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen das Monomer offenbar praktisch vollständig dimerisierte bzw. polymerisierte. Inspiriert durch die Arbeiten von *C. Nuckolls* wurden die

Reaktionsbedingungen und vor allem die Aufarbeitung modifiziert (siehe *Kapitel 3.4.5.2*). Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen der Arbeitsgruppe *C. Nuckolls* voll und ganz, und es war möglich, *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** erfolgreich zu isolieren. Diese bisher unbekannt Verbindung hat außergewöhnliche Eigenschaften. Das synthetische Potential dieser interessanten Verbindung wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht - *Kapitel 3.4.8* gibt eine Übersicht über die gewonnenen Erkenntnisse.

3.4.5.2 Synthese und Eigenschaften von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**

Die genauere Analyse der Umsetzung von *o*-Phthaldialdehyd **83** und *o*-Xylylenbis(triphenylphosphonium)chlorid **76** zeigte, dass bei geeigneter Reaktionsführung *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** das Hauptprodukt der Wittig-Reaktion war. *Abbildung 35* zeigt ein entsprechendes HPLC-Chromatogramm des erhaltenen Rohproduktes. Die Dimere entstanden nur in untergeordnetem Maße während der Reaktion - vielmehr entstanden sie während und nach der Aufarbeitung. Schon bei Raumtemperatur in Lösung und noch schneller in trockener Substanz beginnt **13a** zu isomerisieren und zu dimerisieren. Wurde reines *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** als Feststoff bei Raumtemperatur gelagert, so sank der Gehalt an **13a** innerhalb von 3 h bereits unter 50 % ab (bestimmt mittels analytischer HPLC). *Abbildung 36* zeigt die HPLC-Chromatogramme einer Probe **13a** während der Lagerung bei Raumtemperatur. Recht eindrucksvoll zeigt sich, welche Vielzahl von Dimerisierungsprodukten gebildet wurde. Bei Lagerung von **13a** in Lösung wurden dieselben Reaktionsprodukte beobachtet, jedoch verlief deren Bildung langsamer. Eine Lagerung des gespannten *trans*-Cycloalkens **13a** in trockener Substanz bei -18 °C war für mehrere Tage möglich. Jedoch fand schon bei dieser Temperatur langsame Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** statt. Interessanterweise wurde bei der Lagerung des instabilen *cis-trans*-Dibenzocyclooctatetraens **13a** bei -18 °C lediglich Isomerisierung, jedoch keinerlei Dimerisierung beobachtet.

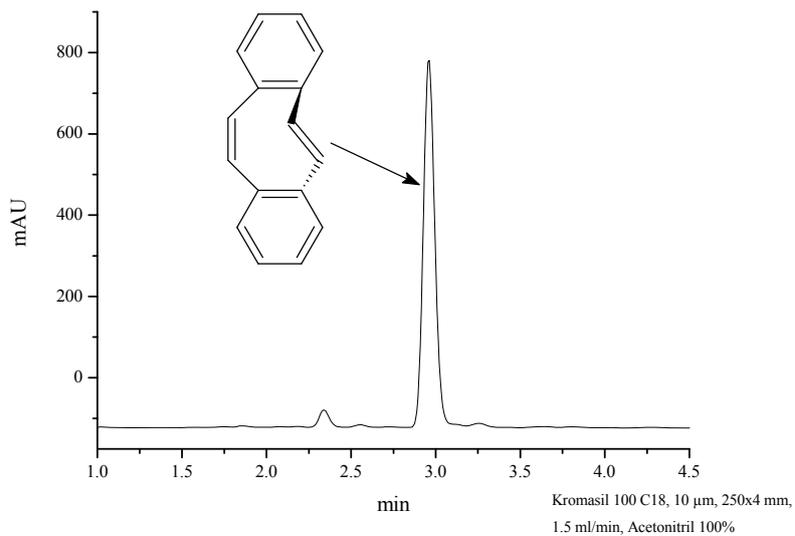


Abb. 35: HPLC-Chromatogramm des Rohproduktes der Wittig-Reaktion von *o*-Phthaldialdehyd **83** und *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76** (Variante B).

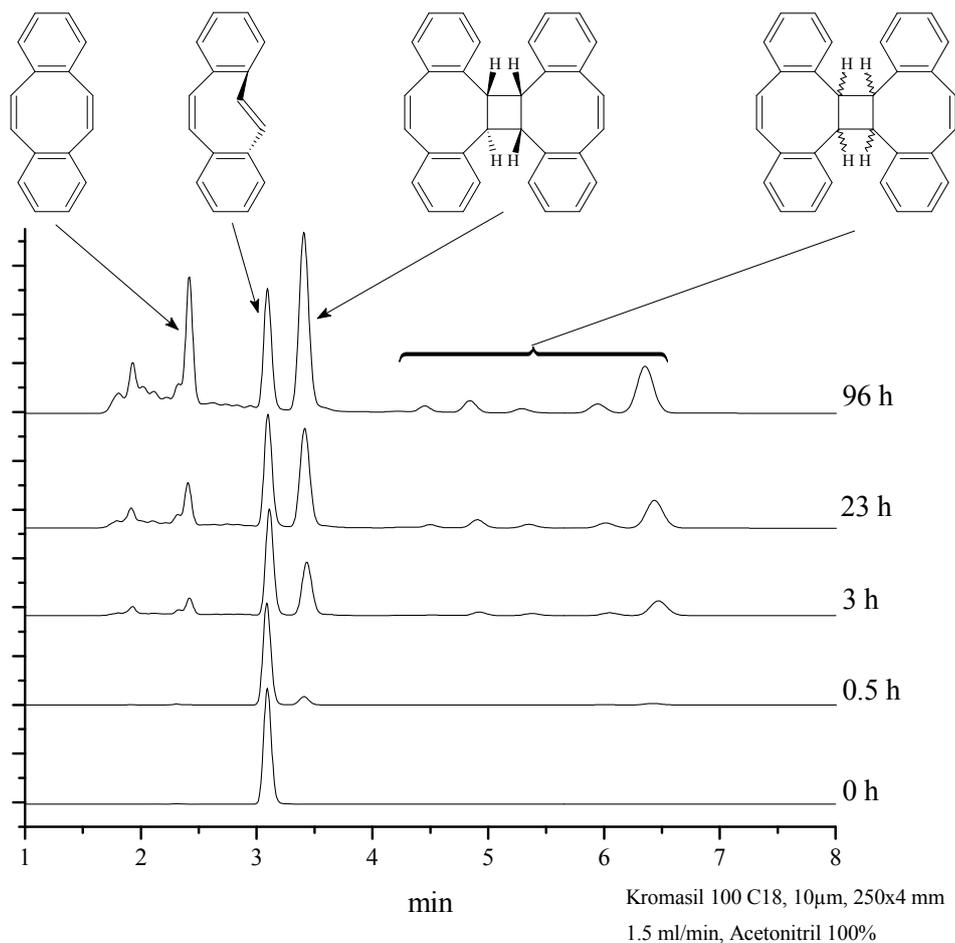
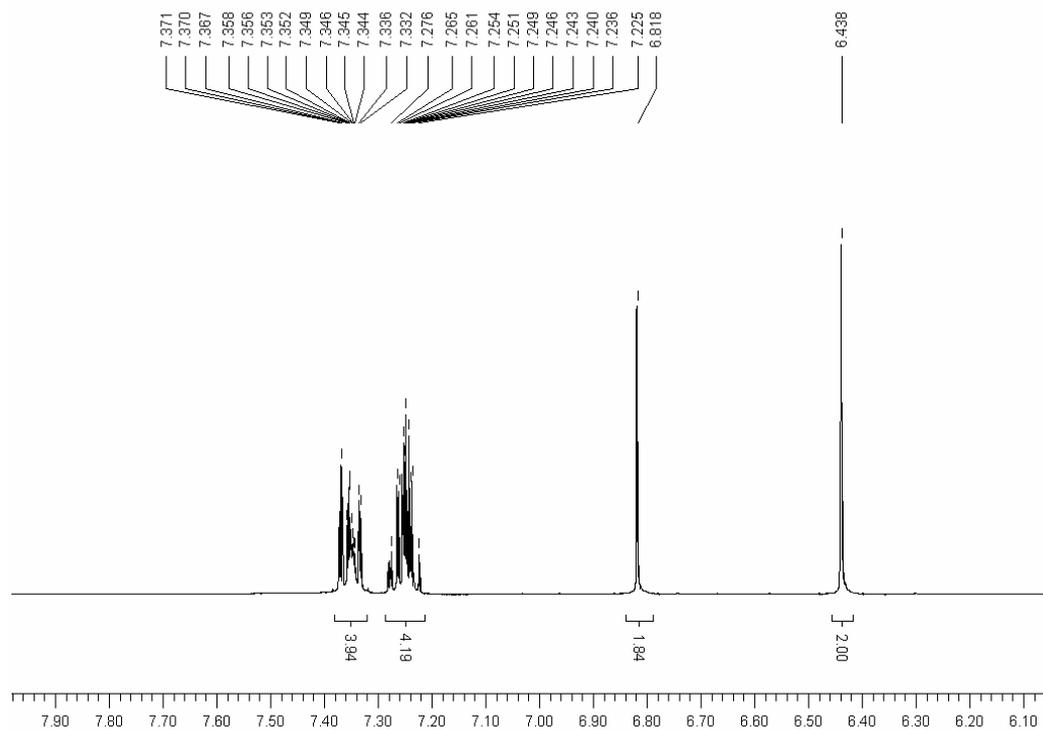


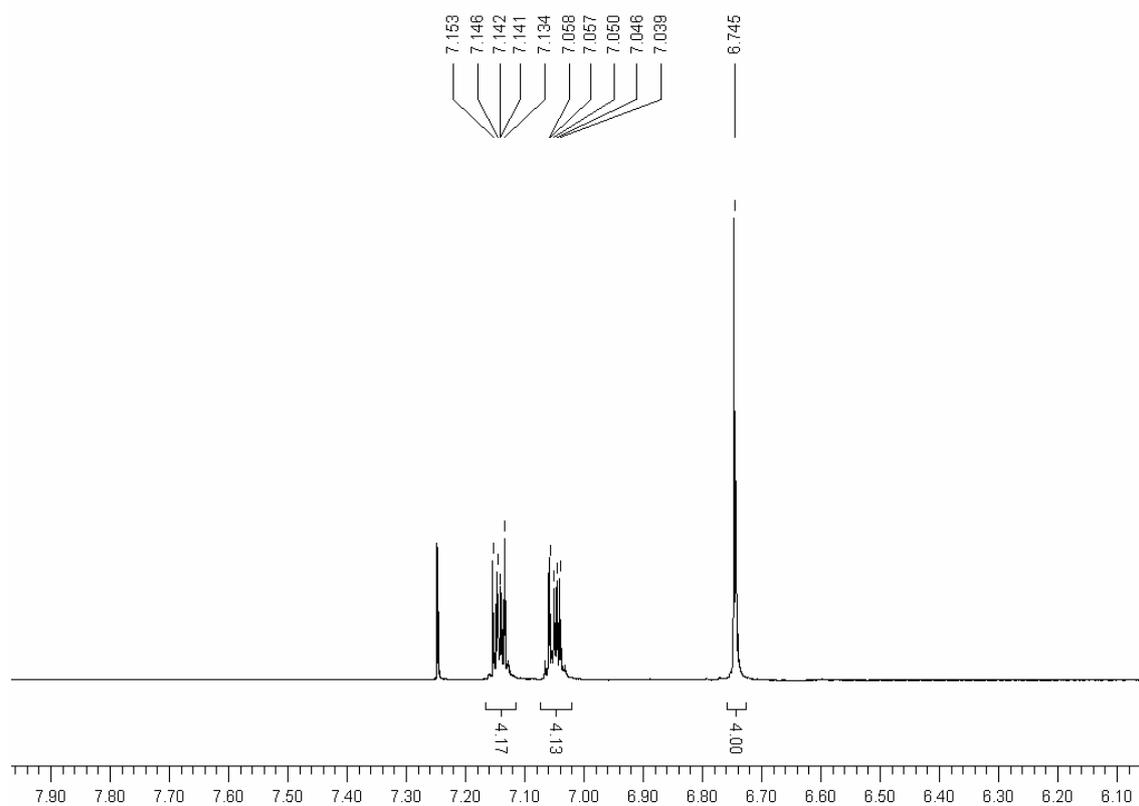
Abb. 36: HPLC-Chromatogramme einer Probe *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** bei Lagerung in trockener Substanz bei Raumtemperatur.

Die besten Ergebnisse für die Synthese von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** konnten erzielt werden, wenn die Wittig-Reaktion bei 60 °C durchgeführt wurde. Bei niedrigen Temperaturen reagierten die gebildeten Ylene nur langsam ab, und die Zugabezeit wurde entsprechend verlängert. Bei leicht erhöhter Temperatur konnte die Zugabe schneller erfolgen, und die Bildung kleiner Ringgrößen bei der multiplen Wittig-Reaktion war bevorzugt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung umgehend aufgearbeitet. Zur Extraktion sollte Pentan verwendet werden. Zum einen lösen sich die eventuell gebildeten Dimere und höheren Annulene in Pentan vergleichsweise schlecht. Zum anderen kann Pentan aufgrund seines niedrigen Siedepunktes überaus leicht wieder entfernt werden. Hierbei ist eine Erhöhung der Temperatur des Rohproduktes über Raumtemperatur unbedingt zu vermeiden. Die besten Ergebnisse wurden erhalten, wenn das Pentan im Vakuum in eine Kühlfalle umgefroren wurde. Das Rohprodukt musste im Eisfach - besser noch unter Trockeneis - gelagert werden, und wies bei einer Ausbeute von 62 % einen Gehalt von über 90 % an *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** auf. Für die meisten synthetischen Anwendungen war diese Reinheit völlig ausreichend, und *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Trotz seiner Instabilität ist *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** problemlos an Luft handhabbar und kann mehrere Tage bei -78 °C gelagert werden. Längere Lagerung bei Raumtemperatur sind stets zu vermeiden, da recht rasch Isomerisierung und Dimerisierung eintritt. DFT-Rechnungen, spektroskopische Untersuchungen (vgl. *Abbildung 38 (a)*) und nicht zuletzt die von *C. Nuckolls et al.* publizierte Röntgenstruktur^[77] zeigen eindeutig, dass **13a** helikal chiral ist und C_2 -Symmetrie besitzt. *Abbildung 37* zeigt die DFT-geometrieoptimierte Struktur (BHandHLYP/6-311+G**) von **13a**.^[78] Anders als das ungespannte *cis,cis*-Isomer **13**, welches in einer Wannenform vorliegt, ist der zentrale achtgliedrige Ring hier annähernd planar und erscheint wie ein Federring gespannt. Die Phenylringe und die *cis*-Doppelbindung sind in eine annähernd koplanare Anordnung gezwungen. Der Winkel zwischen den beiden Phenylringen beträgt lediglich 23.7°. Die *trans*-Doppelbindung hingegen weicht um 44° von der Planarität ab (Diederwinkel 136°). Also vereint **13a** zwei ungewöhnliche Strukturelemente in sich: eine *cis*-Stilbeneinheit, der eine Koplanarität der Phenylringe aufgezwungen wird und eine *trans*-Stilbeneinheit, die aus der angestrebten Planarität gezerrt wird.



(a)



(b)

Abb. 38: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K) von (a) *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** und (b) *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13**.

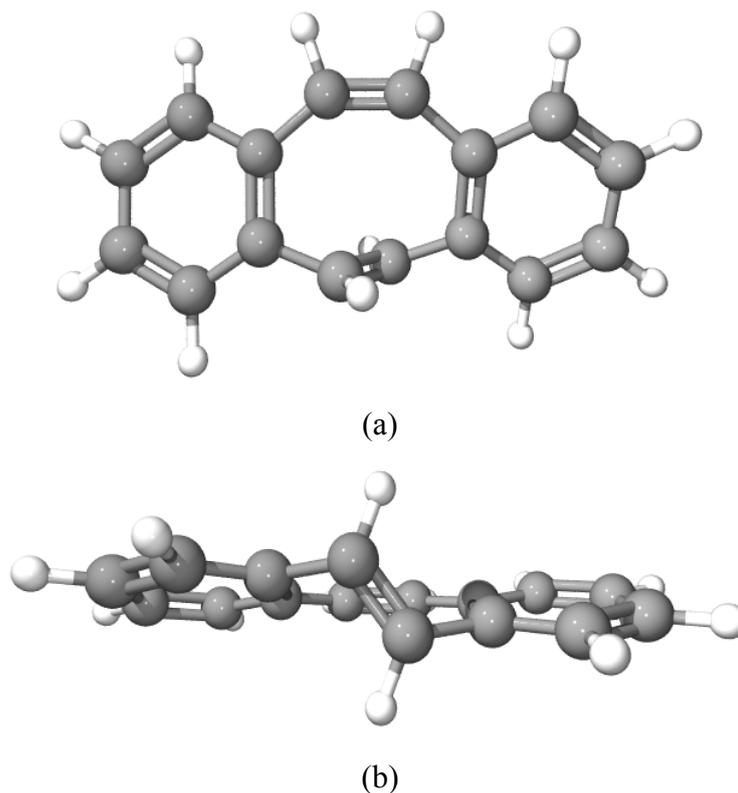


Abb. 37: DFT geometrieoptimierte Struktur (BHandHLYP/6-311+G**) von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**; (a) Aufsicht; (b) Seitenansicht

Um die relative energetische Lage der denkbaren Isomere von Dibenzocyclooctatetraen **13** abzuschätzen, wurden semiempirische Rechnungen auf AM1-Niveau durchgeführt. Für **13** sind drei Isomere (*cis,cis*-**13**, *cis,trans*-**13a** und *trans,trans*-**13b**) denkbar. *Abbildung 40* zeigt die relativen Energien der drei Isomere. Das *cis,cis*-Isomer **13** stellt das am wenigsten gespannte und somit das energieärmste Isomer dar. Das *cis,trans*-Isomer **13a** verfügt mit 24.0 kcal/mol über eine erhebliche Spannungsenergie. Das *trans,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13b** ist mit einer relativen Energie von 38.0 kcal/mol dramatisch destabilisiert. Diese Erkenntnis kann als Grund dafür angesehen werden, dass das *trans,trans*-Isomer **13b** experimentell nicht beobachtet wurde.

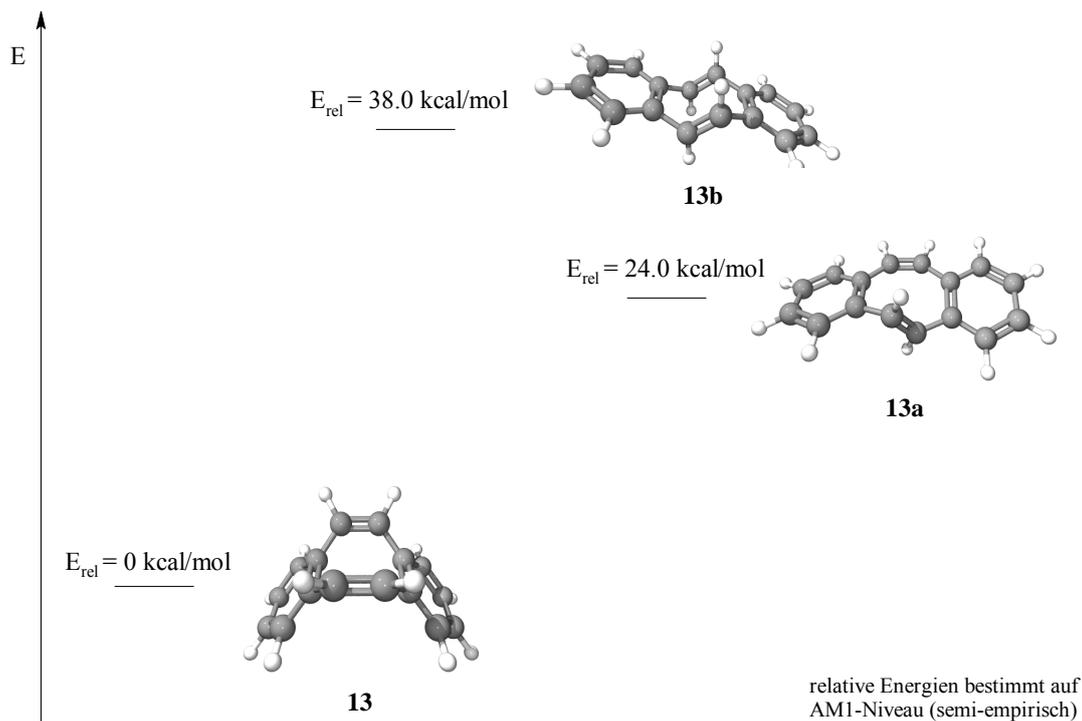


Abb. 40: relative energetische Lage der drei denkbaren *cis/trans*-Isomere von DibenzoCOT **13**; die Energien der geometrieoptimierten Strukturen wurden auf semiempirischem Niveau (AM1) berechnet.

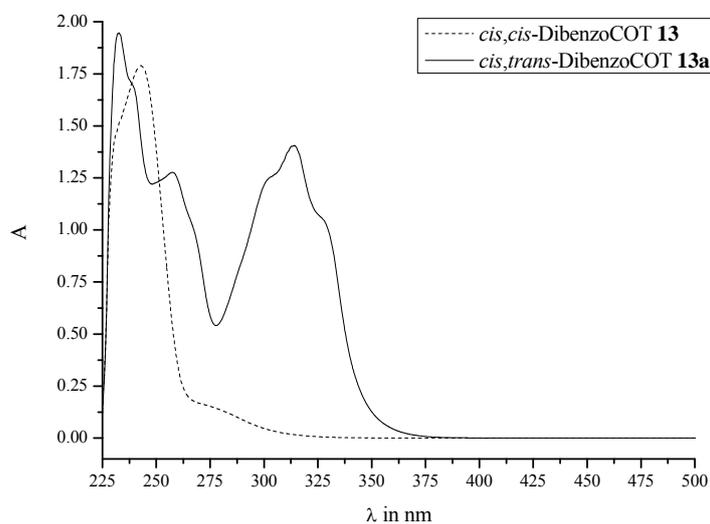


Abb. 41: UV-Spektren von *cis,cis*-DibenzoCOT **13** und *cis,trans*-DibenzoCOT **13a** (aufgenommen in Dichlormethan).

Abbildung 41 zeigt einen qualitativen Vergleich der UV-Spektren des *cis,cis*- und des *cis,trans*-Isomers von Dibenzocyclooctatetraen. Der deutlichste Unterschied liegt in den λ_{\max} -Werten. Das gespannte *cis,trans*-Isomer **13a** absorbiert deutlich langwelliger als das stabile *cis,cis*-Isomer **13**. Diese Rotverschiebung kann dadurch erklärt werden, dass die *cis*-Doppelbindung von **13a** in eine praktisch koplanare Anordnung mit den benachbarten Phenylringen gezwungen wird. Die π -Orbitale der *trans*-Doppelbindung von **13a** sind praktisch senkrecht zum π -System der *cis*-Stilbeneinheit ausgerichtet, und es ist zu erwarten, dass die *trans*-Doppelbindung nur geringfügig zur Konjugation des Systems beiträgt (vgl. auch Tabelle 4).

Tabelle 4: Vergleich zwischen den UV-spektroskopischen Daten von *cis*-Stilben, *trans*-Stilben, *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** und *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**; alle Spektren wurden gemessen in Dichlormethan.

Verbindung	λ_{\max} / nm	$\varepsilon(\lambda_{\max})$ / l mol ⁻¹ cm ⁻¹	log $\varepsilon(\lambda_{\max})$
<i>cis</i> -Stilben ^[79]	223	20600	4.31
	276	10900	4.04
<i>trans</i> -Stilben ^[79]	227	21000	4.32
	294	33200	4.52
	307	32100	4.51
<i>cis,cis</i> - 13	243	30400	4.48
	275	3120	3.49
<i>cis,trans</i> - 13a	257	18280	4.26
	315	20002	4.30

Die Unterschiede in den UV-Spektren der Verbindungen **13** und **13a** bietet eine interessante Möglichkeit zur Beeinflussung eines photostationären Gleichgewichtes zwischen beiden. Wird bei Wellenlängen über 300 nm belichtet, wird selektiv *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** angeregt. Eine Lösung von **13a** in Acetonitril wurde mit einem 250 W Quecksilberhochdruckstrahler und 310 nm Bandpassfilter belichtet. Bereits nach 5 min Belichtung war der Anteil an **13a** dramatisch gesunken. Nach 10 min Belichtung war kein *cis,trans*-Isomer **13a** mehr nachweisbar. Diese „Schaltung“ funktioniert derart effektiv, dass es sogar sinnvoll ist, diese präparativ zu nutzen. Zur Synthese von *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** kann das rohe *cis,trans*-Isomer **13a** mit z. B. 310 nm belichtet

werden, um reines *cis,cis*-Isomer **13** zu erhalten. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen ist dies die effektivste Methode das thermodynamisch stabile **13** herzustellen, da die Wittig-Reaktion (Variante B) hier praktisch ausschließlich das gespannte *cis,trans*-Isomer **13a** bildete (vgl. *Abbildung 35*). Wurde hingegen eine Probe *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** bei Raumtemperatur in Acetonitril mit einer 15 W Quecksilber Niederdrucklampe - also einer Wellenlänge von 254 nm - bestrahlt, fand keine nachweisbare Umsetzung statt.

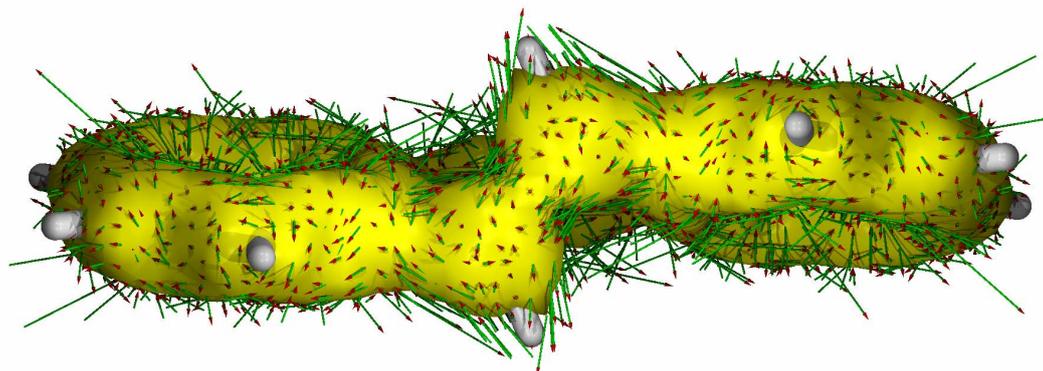
Diese Belichtungsexperimente liefern folgende Erkenntnisse: Auf Belichtung reagiert das gespannte **13a** praktisch augenblicklich mit Isomerisierung zum weniger gespannten *cis,cis*-Isomer **13**. Also kann für die Dimerisierung von **13a** zu den Dimeren **85a**, **85b** bzw. **85c** ein photochemischer Mechanismus ausgeschlossen werden. Für Photoreaktionen an sich scheint *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** somit gänzlich ungeeignet. Das entsprechende *cis,cis*-Isomer **13** erweist sich jedoch als photostabil und sollte prinzipiell für photochemische Umsetzungen geeignet sein.

3.4.5.3 ACID-Rechnung von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**

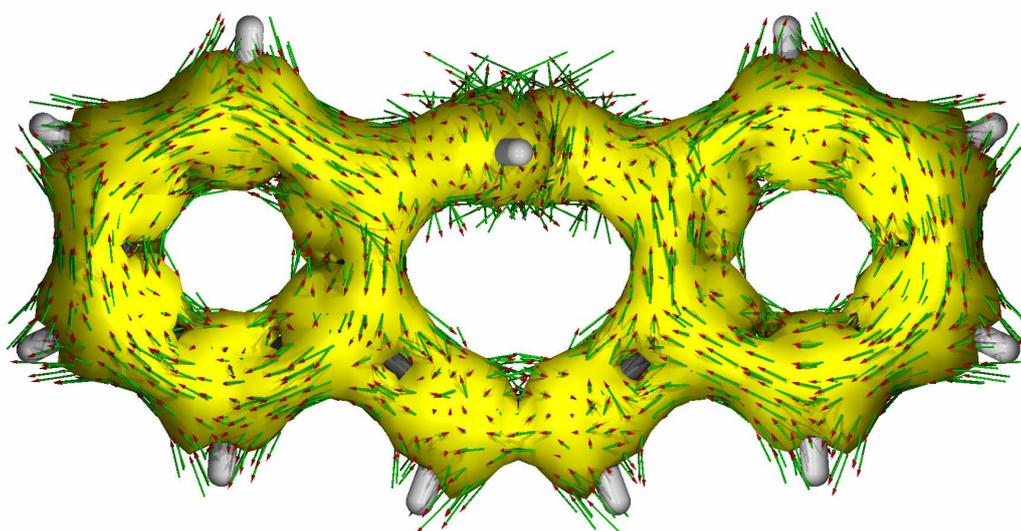
Um die spezielle Reaktivität von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** besser zu verstehen, bot es sich an, die elektronischen Eigenschaften des Systems genauer zu beleuchten. Die ACID-Methode^[80] (Anisotropie der induzierten Stromdichte) war hier die Methode der Wahl. Sie liefert Informationen über die Delokalisierung von Elektronen und lässt unter Umständen Rückschlüsse auf die außergewöhnlichen Eigenschaften der *trans*-Doppelbindung in **13a** zu. *Abbildung 43* zeigt den ACID-Plot von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**.^[78]

Der CIV-Wert (critical isosurface value) der *cis*-Doppelbindung liegt bei 0.076, der CIV-Wert der *trans*-Doppelbindung wurde zu 0.077 bestimmt. Während die *cis*-Doppelbindung wie eine klassische Doppelbindung erscheint, ergibt die Rechnung für die *trans*-Doppelbindung eine starke Konjugation über die Einfachbindungen zu den Phenylringen. Wie zu erwarten war, erweist sich die *trans*-Doppelbindung (1.32 Å) als geringfügig lokalisierter im Vergleich zur *cis*-Doppelbindung (1.35 Å). Betrachtet man die induzierten Ströme, so erkennt man zwei isolierte diatrophe Ringströme an den beiden Benzolringen. Jedoch gibt es keinen Ringstrom, der die gesamte Peripherie des [8]Annulens mit einschliesst. Es liegt also

keine Delokalisierung über den gesamten Ring vor. Der signifikanteste Unterschied zwischen den beiden Doppelbindungen liegt in der Konjugation über die Einfachbindungen zu den Phenylringen. Dieser ist bei der *trans*- deutlicher ausgeprägt als bei der *cis*-Doppelbindung. Die ACID-Rechnung lieferte keine auffälligen Ergebnisse, die die außergewöhnlichen Eigenschaften der *trans*-Doppelbindung in **13a** erklären würden.



(a)



(b)

Abb. 43: ACID-Plot von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** (BHandHLYP/6-311+G**); Blickrichtung jeweils entlang des Magnetfeldvektors; (a) Seitenansicht auf *trans*-Doppelbindung; (b) Aufsicht.

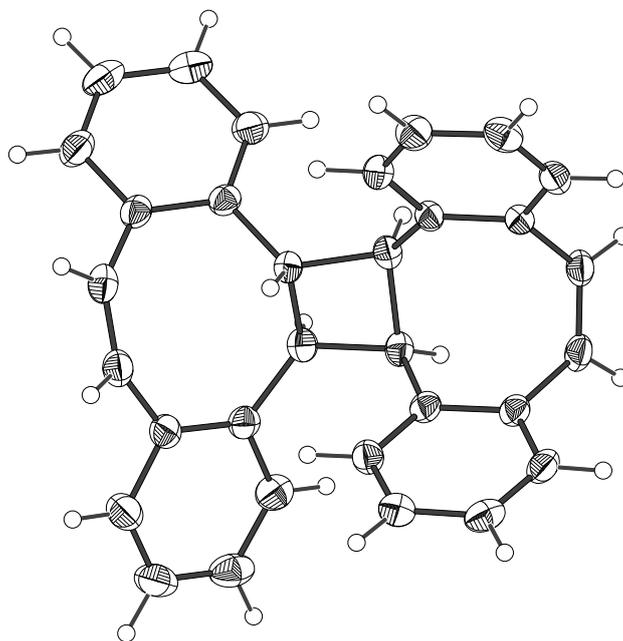
3.4.5.4 Dibenzocyclooctatetraen-Dimere

Die Umsetzung von *o*-Phthaldialdehyd **83** und *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76** in einer Wittig-Reaktion nach Variante A (siehe Experimenteller Teil) lieferte drei Isomere **85a**, **85b** und **85c** eines Dibenzocyclooctatetraendimers (vgl. Kapitel 3.4.5.4). Allen drei isolierten Dimeren ist ein zentraler Cyclobutanring mit zwei daran annellierten Dibenzocyclooctenringen gemein. Die stilbenartigen Doppelbindungen aller Dimere sind stets *cis* konfiguriert. Die Unterschiede zwischen den Isomeren liegen lediglich in der Orientierung der Protonen am Cyclobutanring.

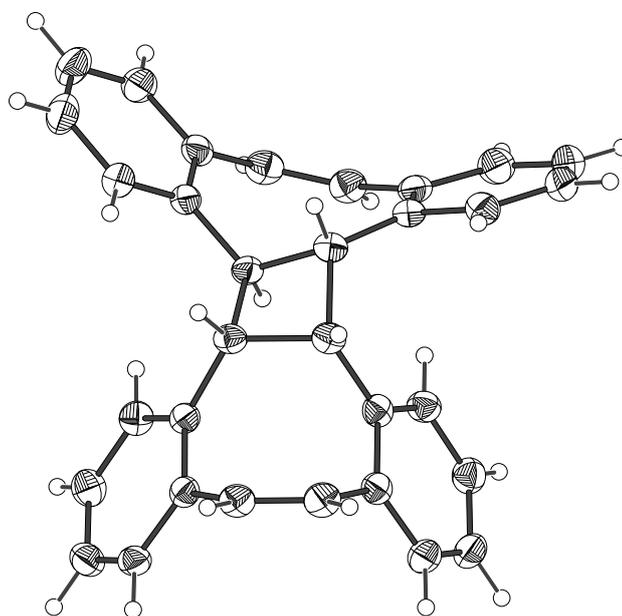
C₁-symmetrisches Dibenzocyclooctatetraendimer **85a**

Das Hauptprodukt der Umsetzung war das unsymmetrische Dimer **85a**, von dem Kristalle gezüchtet werden konnten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Das ORTEP-Diagramm der Röntgenstruktur des Dimers **85a** ist in *Abbildung 44* dargestellt.

Für das Dimer **85a** zeigen drei der Cyclobutanprotonen auf eine und lediglich eines auf die entsprechend andere Seite. Einer der Dibenzocyclooctenringe ist *syn*-, der andere *anti*-annelliert. Dies führt dazu, dass die beiden Achtringe in unterschiedlichen Konformationen vorliegen. Während der *syn*-annellierte Achtring in einer Wannenkongformation vorliegt, wird der *anti*-annellierte Achtring durch die Orientierung der Cyclobutanprotonen in eine verdrillte Konformation gezwungen.



(a)



(b)

Abb. 44: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur des C_1 -symmetrischen Dibenzocyclooctatetraendimers **85a**; Die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert; (a) Aufsicht auf den Cyclobutanring; (b) Seitenansicht auf den verdrillten Cyclooctanring.

Die niedrige Symmetrie des Dimers **85a** führt dazu, dass das Kernresonanzspektrum der Verbindung einen kompletten Signalsatz aufweist. Man erhält vier isolierte Signale für die Cyclobutanprotonen. *Abbildung 45* zeigt das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum des Dimers **85a**.

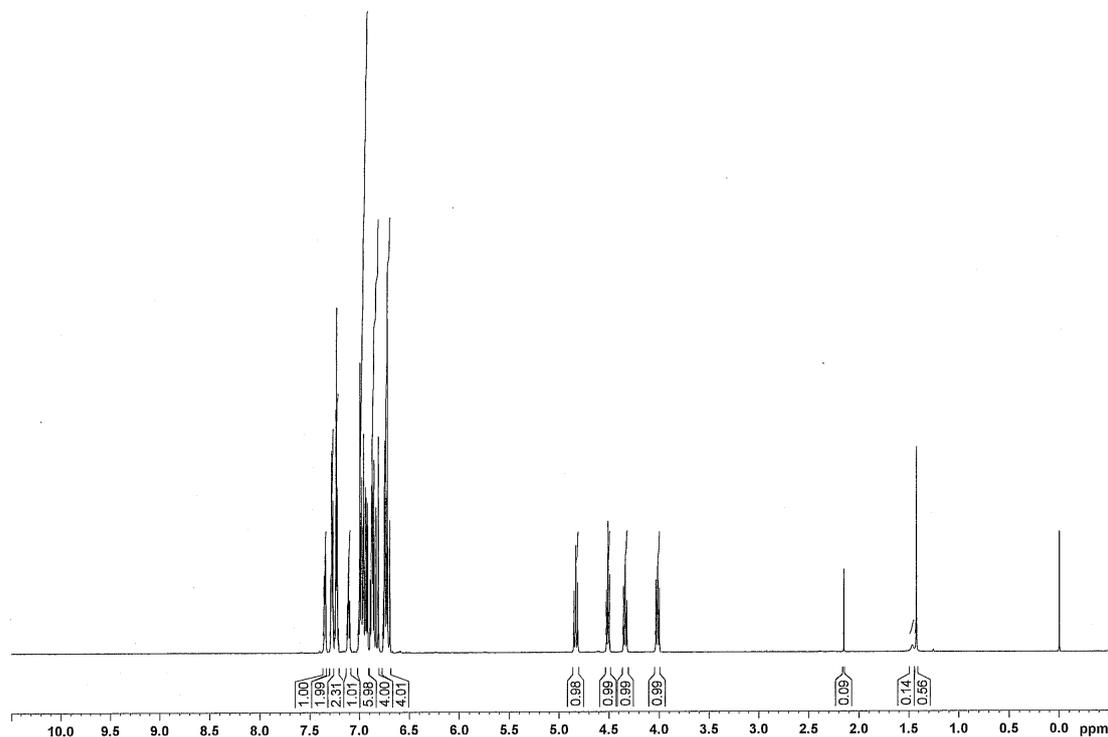
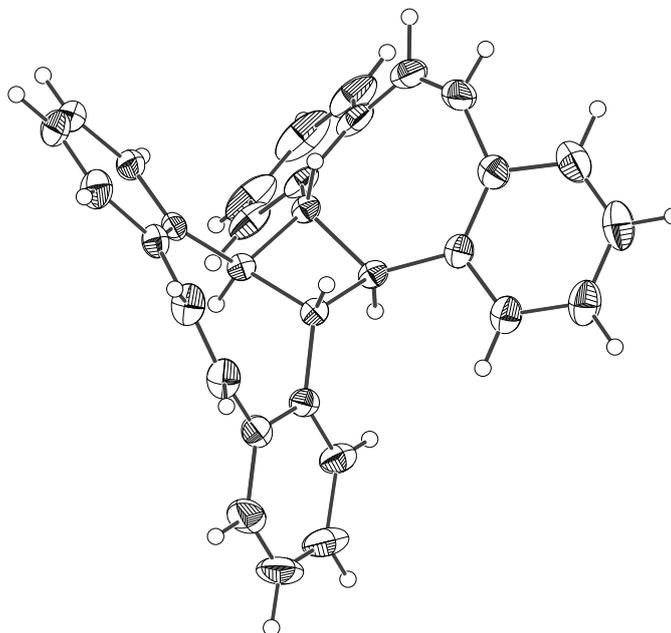


Abb. 45: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K) des C_1 -symmetrischen Dibenzocyclooctatetraendimers **85a**.

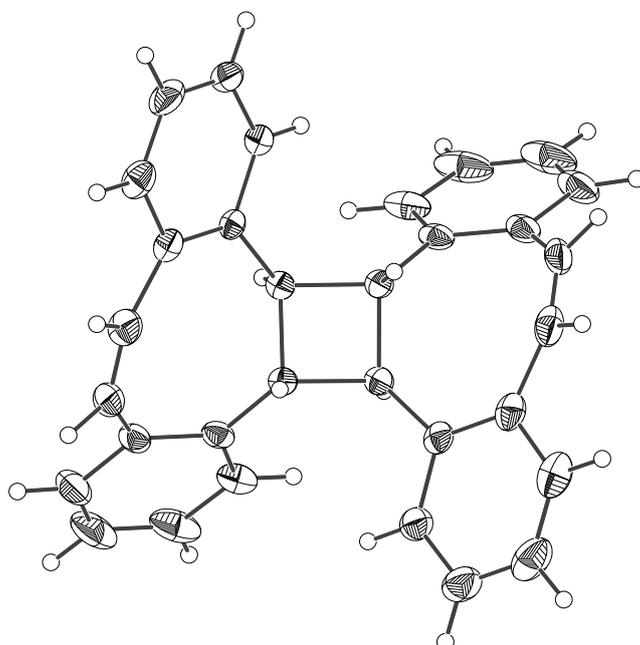
D_2 -symmetrisches Dibenzocyclooctatetraendimer **85b**

Obwohl das D_2 -symmetrische Dimer **85b** lediglich in Spuren gebildet wurde, war es möglich, eine Probe zu extrahieren, die die vollständige Charakterisierung zuließ. Das Dimer **85b** wurde in Form von farblosen Kristallen erhalten, und es war möglich, Kristalle zu züchten, die mittels Kristallstrukturanalyse vermessen werden konnten. *Abbildung 46* zeigt das entsprechende ORTEP-Diagramm. Die Protonen am Cyclobutanring sind alternierend angeordnet. Beide Dibenzocyclooctenringe liegen in einer verdrillten Konformation vor. Die Kernresonanzspektren zeigen eindeutig, dass bei Raumtemperatur in Lösung D_2 -Symmetrie vorliegt. Man erhält nur ein Signal für die Cyclobutan- und eines für die

Doppelbindungsprotonen (vgl. *Abbildung 47*). Wie Tieftemperatur-NMR-Messungen ergaben, bleibt diese Symmetrie auch bei niedrigeren Temperaturen erhalten. Lediglich im Kristall zeigt die Struktur eine erniedrigte Symmetrie.



(a)



(b)

Abb. 46: ORTEP-Diagramm der erhaltenen Kristallstruktur des D_2 -symmetrischen Dibenzocyclooctatetraendimers **85b**; Die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert; (a) Seitenansicht auf den zentralen Cyclobutanring; (b) Sicht entlang der C_2 -Achse.

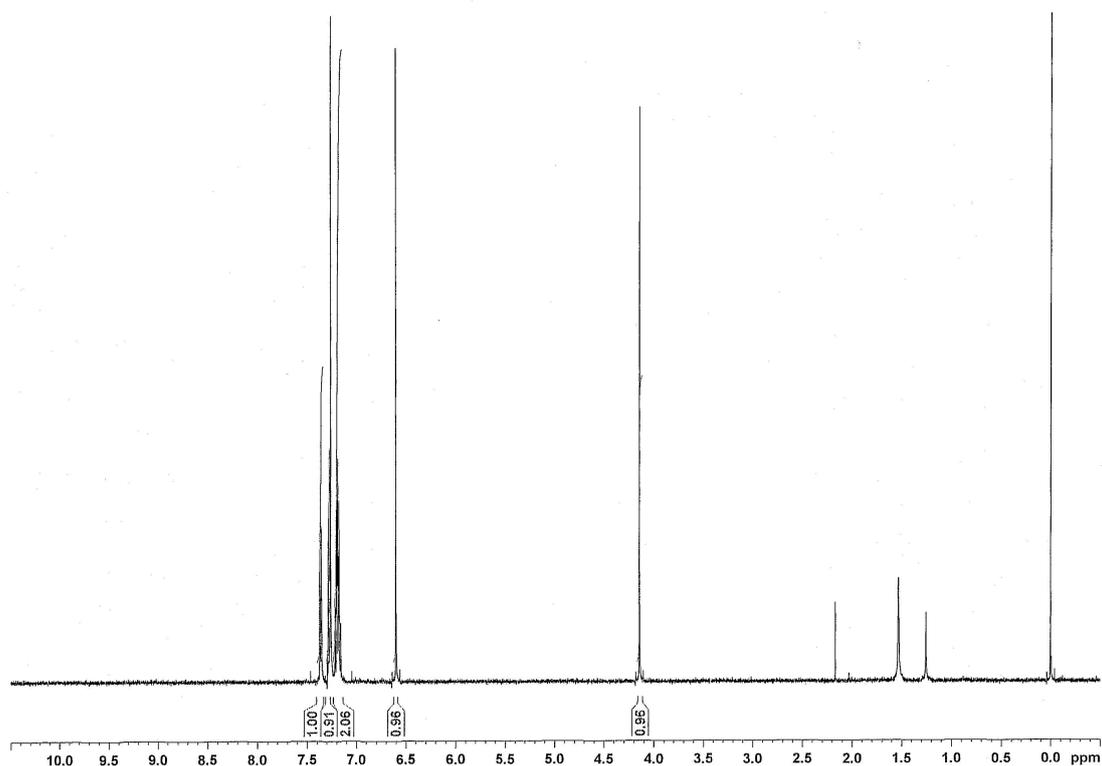


Abb. 47: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K) des D_2 -symmetrischen Dibenzocyclooctatetraendimers **85b**; lediglich ein Signal für die Cyclobutanprotonen (~ 4 ppm) bzw. die Doppelbindungsprotonen (~ 6.5 ppm) wird beobachtet.

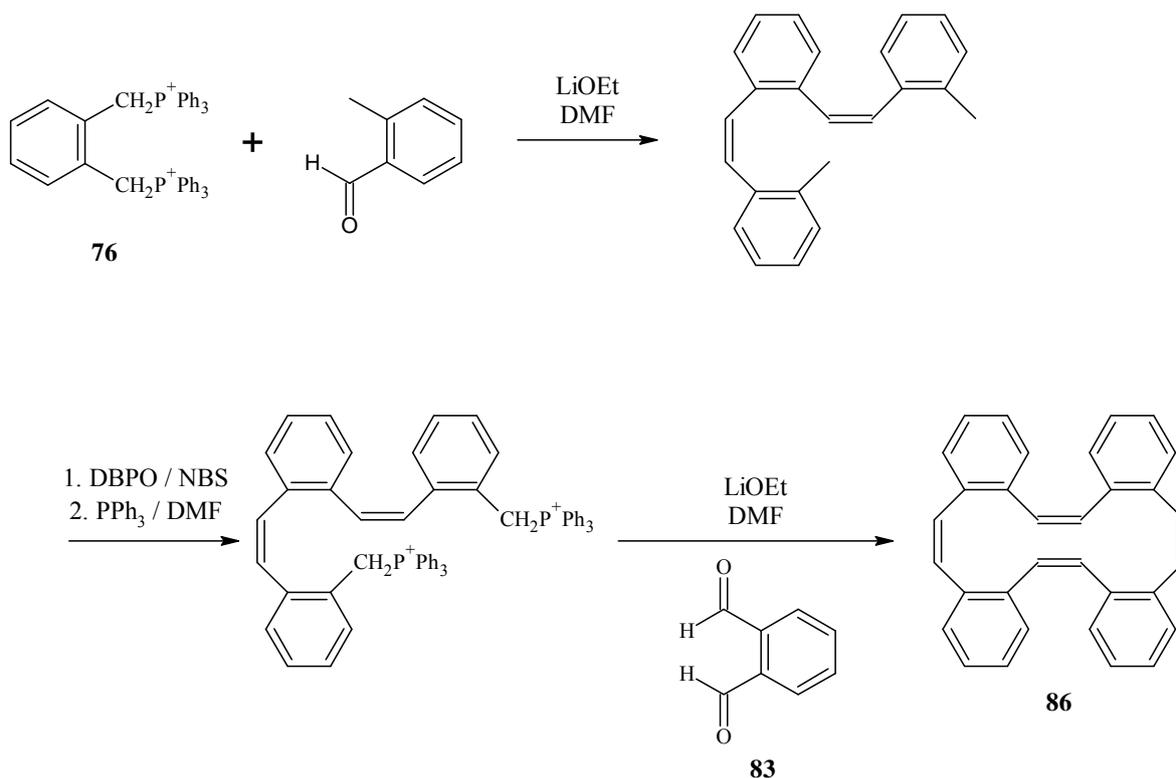
C_i -symmetrisches Dibenzocyclooctatetraendimer **85c**

Neben den beiden erstgenannten Dimeren **85a** und **85b** wurden zusätzlich Spuren eines dritten Dimers **85c** isoliert. Verbindung **85c** wurde in Form gelblicher Kristalle erhalten. Leider war es jedoch in diesem Fall nicht möglich, Kristalle zu erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen wiesen jedoch ebenfalls auf ein System hoher Symmetrie hin. Für das Dimer **85c** wird ebenfalls lediglich ein Signal für die Cyclobutanprotonen und eines für die Doppelbindungsprotonen beobachtet. Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen ergaben, dass die Symmetrie des Systems auch bei niedrigen Temperaturen erhalten bleibt. Mehrdimensionale NMR-Techniken konnten hier somit keinen Hinweis auf die Struktur geben. Eine Beteiligung von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** an der Dimerisierung ist jedoch nicht zu bezweifeln. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Verbindung um das inversionssymmetrische Dimer **85c** handelt.

3.4.5.5 Tetrabenzo[16]- **86** und Hexabenzo[24]annulene **87**

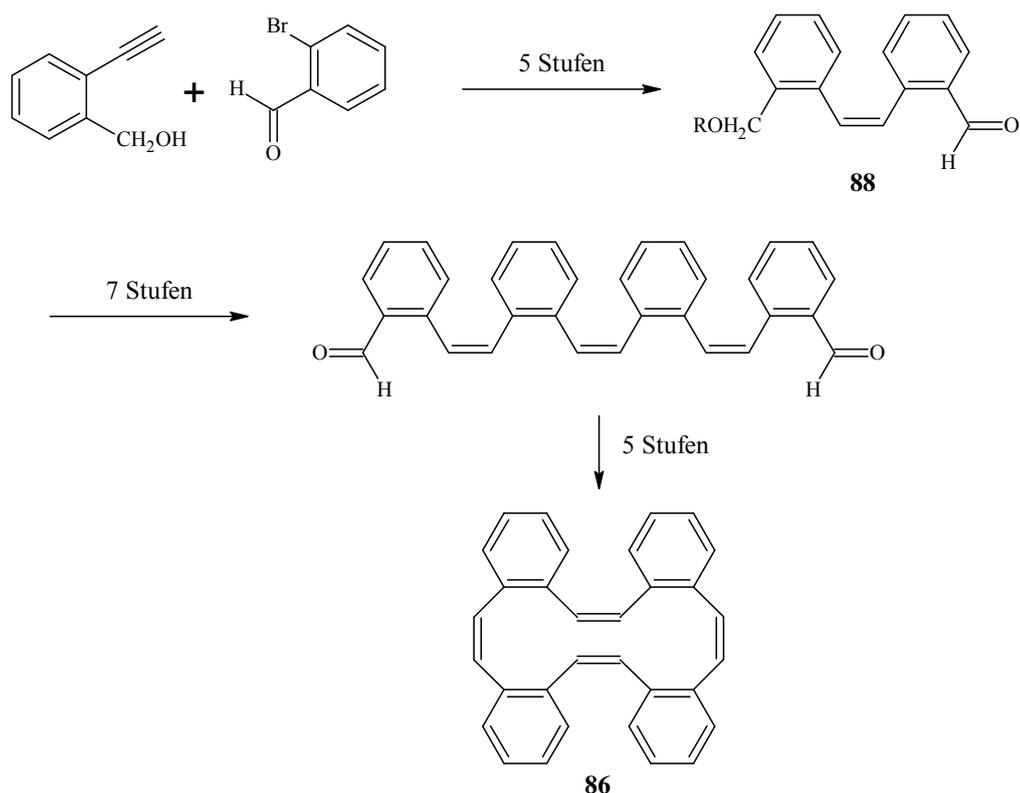
Die Umsetzung von Phthaldialdehyd **83** und *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76** in einer multiplen Wittig-Reaktion (Variante A) lieferte neben dem Dibenzo[8]annulen **13** bzw. **13a** auch Annulene anderer Ringgrößen (vgl. *Tabelle 3*). Mit steigender Ringgröße sank auch die Ausbeute an isoliertem Produkt. Tetrabenzo[16]annulen **86** wurde noch in 6 % Ausbeute isoliert. Die Ausbeute an Hexabenzo[24]annulen **87** lag bei nur noch 3 %. Die Annulene konnten mittels Säulenchromatographie an Kieselgel bezüglich Ihrer Ringgröße getrennt werden. Die verschiedenen *cis/trans*-Isomere der Tetrabenzo[16]- und Hexabenzo[24]annulene sind strukturell derart ähnlich, dass eine Trennung der Isomere auf präparativer Skala erfolglos war. Selbst per semipräparativer Umkehrphasen-HPLC war keine zufrieden stellende Trennung möglich.

Obwohl die Ausbeuten der Annulensysteme **86** und **87** gering waren, so stellt die hier vorgestellte multiple Wittig-Reaktion doch einen äußerst interessanten synthetischen Zugang zu diesen dar. Literaturbekannte Synthesen derartiger Annulensysteme beruhen auf mehrstufigen Synthesen. Beispielsweise publizierten *C. E. Griffin et al.* die erfolgreiche Synthese von Tetrabenzo[16]annulen **86** durch eine mehrstufige Wittig-Reaktion.^[81] *Schema 32* zeigt die entsprechende Synthese. Das Ringsystem wurde in diesem Fall schrittweise aufgebaut und konnte von *C. E. Griffin et al.* in einer Ausbeute von 10 % über 3 Stufen erhalten werden. Durch infrarotspektroskopische Untersuchungen schlossen *C. E. Griffin et al.* darauf, dass das all-*trans*-Isomer von Tetrabenzo[16]annulen **86** erhalten wurde. Die Untersuchungen im Zuge dieser Arbeit konnten jedoch zeigen, dass dies vermutlich eine Fehlinterpretation war. Der von *C. E. Griffin et al.* angegebene Schmelzpunkt für all-*trans*-**86** stimmt nicht mit dem im Zuge dieser Arbeit ermittelten Wert überein.



Schema 32: Synthese von Tetrabenzo[16]annulenen **86**, wie sie von *C. E. Griffin et al.* durchgeführt wurde.

Das all-*cis*-Isomer von Tetrabenzo[16]annulenen **86** ist ebenfalls literaturbekannt. *M. Iyoda et al.* publizierten die Synthese von all-*cis*-**86** in einer 17-stufigen Synthese (vgl. *Schema 33*).^[82] Eine überaus komplexe Sequenz beginnend mit einer Sonogashira-Kupplung und selektiver *cis*-Hydrierung mittels Lindlar-Katalysator lieferte das *cis*-Stilben-Derivat **88**. Eine Sequenz von einer intermolekularen und einer intramolekularen Pinakolkupplung,^[83] jeweils gefolgt von einer Corey-Winter-Fragmentierung^[84] lieferte das all-*cis*-Isomer von Tetrabenzo[16]annulenen **86**. Auf analogem Wege konnte die Arbeitsgruppe von *M. Iyoda* ebenfalls das all-*cis*-Isomer von Hexabenzo[24]annulenen **87** erhalten.^[85]



Schema 33: 17-stufige Synthese des all-*cis*-Isomers von Tetrabenzo[16]annulene all-*cis*-**86** wie sie von *M. Iyoda et al.* publiziert wurde.^[82]

Im Gegensatz zu den oben genannten Synthesen von *Griffin et al.*^[81] bzw. *Iyoda et al.*^[82] lieferte die hier durchgeführte Umsetzung von Phthaldialdehyd **83** und *o*-Xylylenbis(triphenylphosphonium)chlorid **76** ein Gemisch praktisch aller denkbaren *cis/trans*-Isomere der Tetrabenzo[16]-**86** bzw. Hexabenzo[24]annulene **87**. *Abbildung 51 (a)* zeigt das entsprechende HPLC-Chromatogramm des Isomerengemisches der entsprechenden [16]Annulene **86**. Für das Tetrabenzo[16]annulene **86** wurden sechs Isomere beobachtet, die in einem Verhältnis von 1:13:2:2:1:6 gebildet wurden (bestimmt per analytischer HPLC). Dies entspricht auch der Anzahl an theoretisch denkbaren Isomeren. Eine Trennung dieser Isomere auf semipräparativer Skala schlug fehl. Nichtsdestotrotz konnte das all-*trans*-Isomer von Tetrabenzo[16]annulene **86** isoliert und von diesem Isomer Kristalle gezüchtet werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. *Abbildung 50* zeigt das ORTEP-Diagramm der ermittelten Struktur.^[76] Das Annulene zeigt im Kristall annähernd C_s -Symmetrie. Dieser Effekt tritt jedoch nur im Festkörper auf. In Lösung bei Raumtemperatur zeigen die NMR-Signale von all-*trans*-**86** Koaleszenz. Lediglich ein Signal für die Doppelbindungs- und ein einzelnes AA'BB'-System für die aromatischen Protonen werden beobachtet. Offensichtlich ist der Makrocyclus konformativ flexibel und auf der NMR-Zeitskala liegt gemittelt D_{4h} -Symmetrie vor.

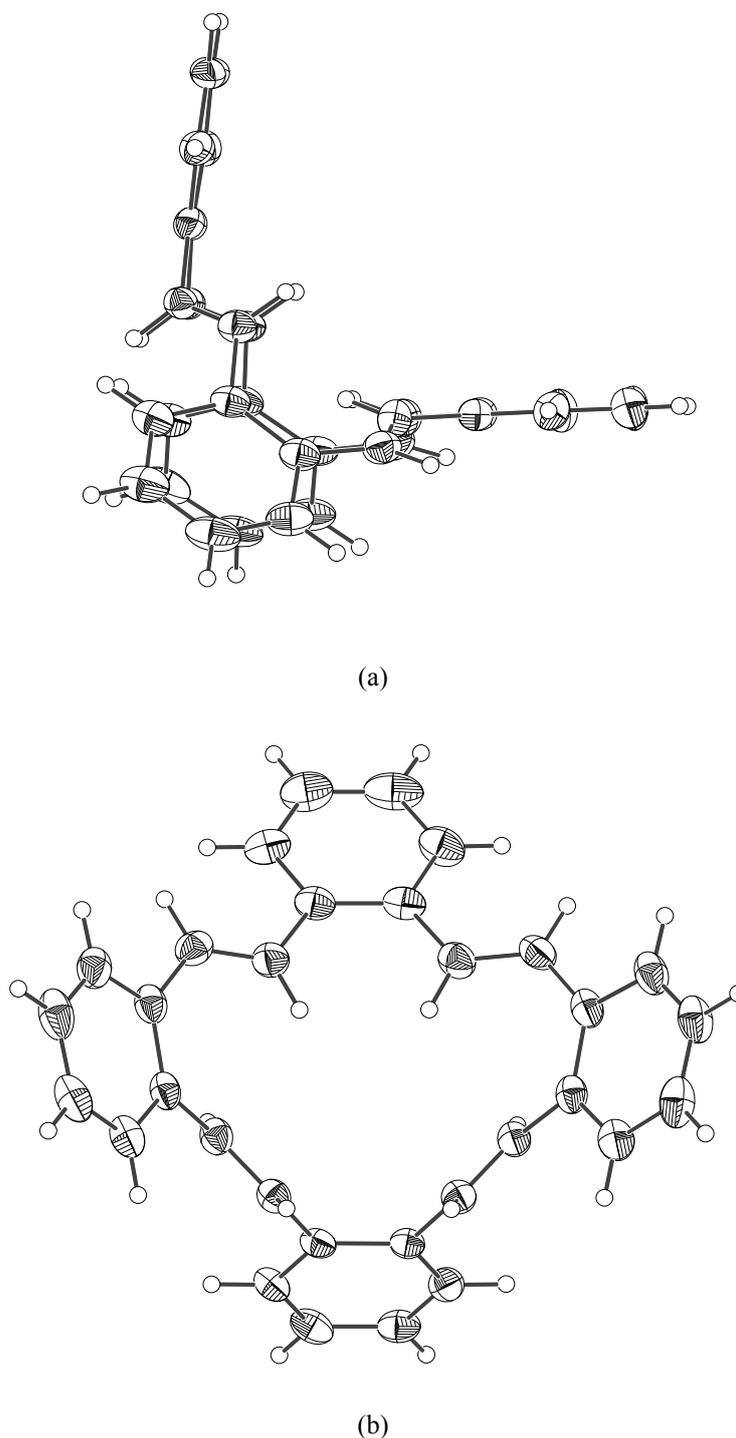


Abb. 50: ORTEP-Diagramm der ermittelten Einkristallstrukturanalyse von all-*trans*-**86**; Die thermischen Ellipsoide sind bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; (a) Blickrichtung entlang c-Achse; (b) Aufsicht auf Annulenring.

Für Hexabenz[24]annulen **87** ist eine noch deutlich höhere Anzahl von Konfigurationsisomeren denkbar. Dementsprechend unübersichtlich ist das entsprechende

Chromatogramm. Um die Einheitlichkeit der Isomere nachzuweisen, - also zu zeigen, dass es sich tatsächlich nur um ein Isomerengemisch der *cis/trans*-Isomere eines einzigen Annulens-Grundsystems handelt - wurden die Isomerengemische katalytisch hydriert. In beiden Fällen wurde ein einzelnes Produkt isoliert. Hydrierung von **86** lieferte Octahydro-tetrabenzo[16]annulen **89**, dementsprechend wurde aus **87** durch Hydrierung Dodecahydrohexabenzo[24]annulen **90** erhalten. *Abbildung 51* zeigt deutlich, wie das *cis/trans*-Isomerengemisch von Tetrabenzo[16]annulen **86** mittels Hydrierung in ein einziges Produkt überging.

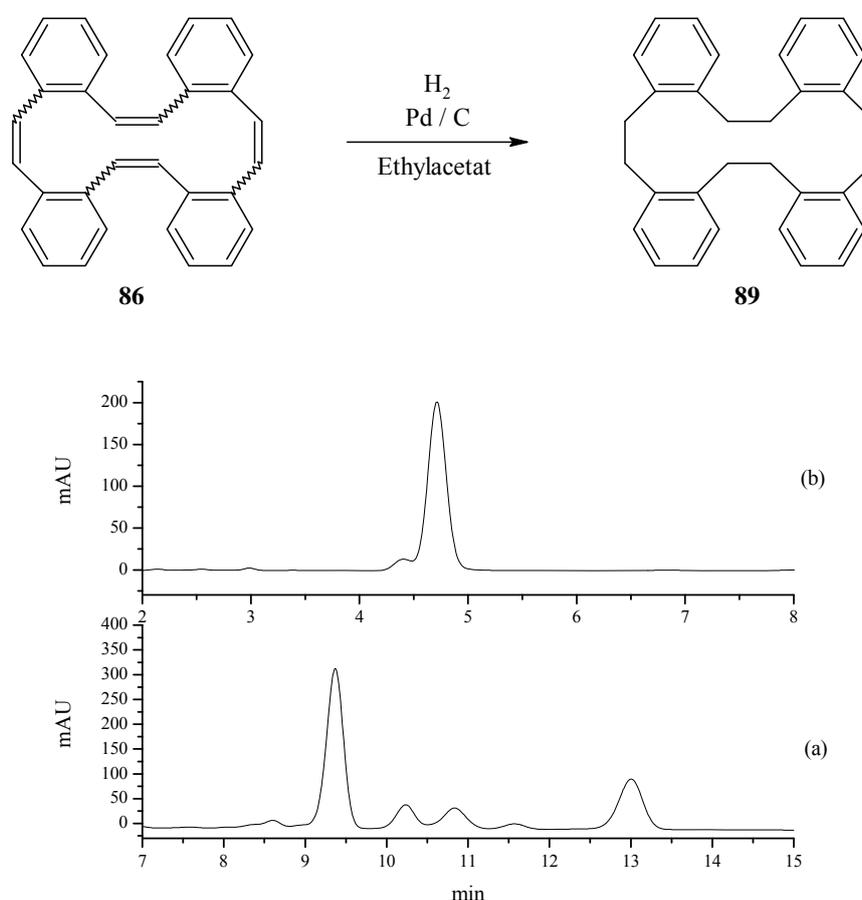


Abb. 51: oben: Katalytische Hydrierung des *cis/trans*-Isomerengemisches der Tetrabenzo[16]annulene **86** lieferte ein einheitliches Produkt - Octahydro-tetrabenzo[16]annulen **89**; unten: (a) HPLC-Chromatogramm des *cis/trans*-Isomerengemisches von Tetrabenzo[16]annulen **86** (Rohprodukt); Kromasil 100 C18, 10 μ m, 250x10 mm, 5 ml/min, Acetonitril 100%; (b) HPLC-Chromatogramm von Octahydro-tetrabenzo[16]annulen **89** (Rohprodukt), Kromasil 100 C18 10 μ m, 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%.

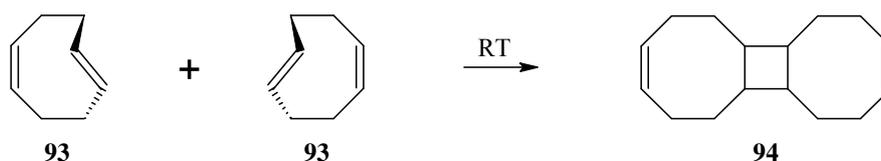
An dieser Stelle drängt sich die Frage auf, ob auch [32]Annulensysteme oder größere Systeme gebildet werden. Ein synthetisch einfacher Zugang zu solchen Systemen wäre überaus reizvoll. Für Octabenzol[32]annulene **91** sind noch mehr *cis/trans*-Isomere denkbar als für das entsprechende Hexabenzol[24]annulene **87**, was den eindeutigen Nachweis und die Charakterisierung weiter erschwert. Hier könnte wiederum die Hydrierung der Annulene Abhilfe schaffen. Die rohe Produktmischung der bei der Wittig-Reaktion gebildeten Annulene wurde hydriert und das erhaltene Produktgemisch untersucht. Die Vielzahl gebildeter Produkte machte es weder möglich, Hexadecahydro-octabenzol[32]annulene **92** zu identifizieren noch zu isolieren. Massenspektrometrische Untersuchung des Rohproduktes zeigte jedoch einen Peak bei der für **92** zu erwartenden Masse. Dies kann jedoch lediglich als Hinweis für die Bildung von Octabenzol[32]annulene **91**, keinesfalls jedoch als Beweis hierfür angesehen werden.

3.4.6 Reaktivität und Eigenschaften gespannter *trans*-Cycloalkene

3.4.6.1 Dimerisierung von *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93**

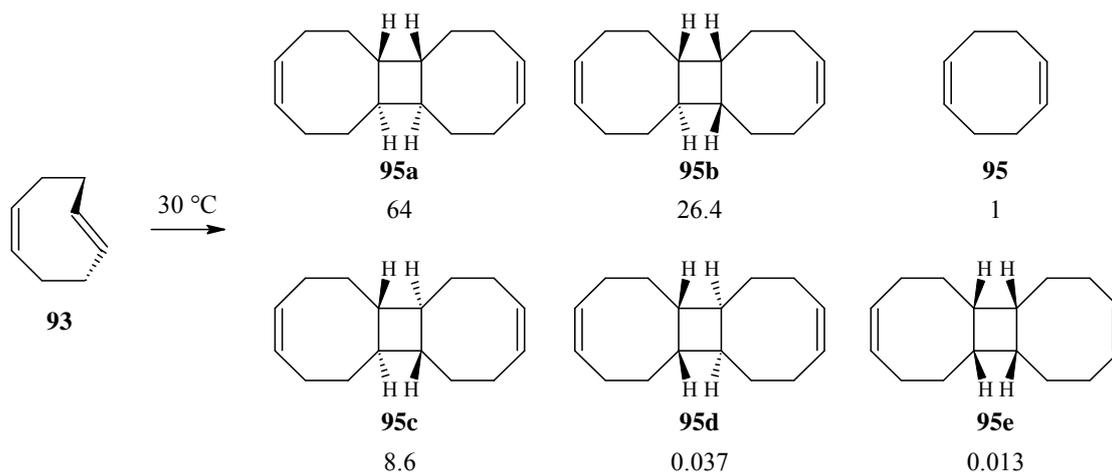
Bereits in den 1950er Jahren wurden Cycloalkene mittlerer Ringgröße untersucht, die über Doppelbindungen mit *trans*-Konfiguration verfügten. Aus der Vielzahl von Publikationen seien hier nur einige ausgewählte zu der Synthese und den Eigenschaften des *trans*-Cyclononens^[86] und des *trans*-Cyclodecens^[87] genannt. Für die vorliegende Arbeit sind die Untersuchungen zum *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93** von besonderem Interesse. Auf die Eigenschaften dieser Verbindung wird daher im Folgenden genauer eingegangen.

Bereits im Jahre 1905 berichteten *R. Willstätter* und *H. Veraguth* über das *cis,trans*-Isomer von Cycloocta-1,5-dien **93** und dessen ausgeprägter Neigung zur Bildung von Dimeren und zur Polymerisation.^[88] Bis in das Jahr 1954 dauerte es, bis dem Dimer von *K. Ziegler et al.* die korrekte Struktur zugewiesen werden konnte (vgl. *Schema 34*).^[89] Die *trans*-Doppelbindungen von **93** dimerisieren unter Bildung eines Cyclobutanringes. Hierbei handelt es sich um eine formale [2+2]Cycloaddition, die in diesem Fall jedoch nicht als photochemische Reaktion, sondern als thermische [2+2]Cyclodimerisierung verstanden werden muss.



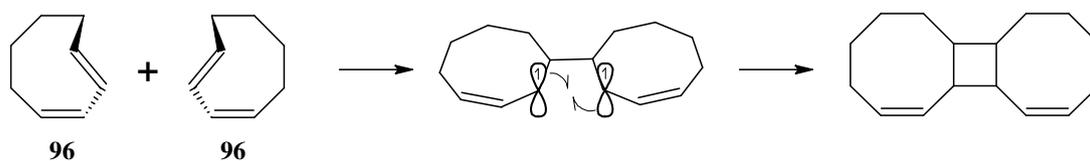
Schema 34: Bildung der dimeren Struktur **94** aus dem gespannten *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93**.

Die exakte Konfiguration des gebildeten Dimers **94** blieb viele Jahre ohne Beachtung, bis *J. Leitich* 1969 sowie 1982 seine Arbeiten zur Dimerisierung von *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93** publizierte.^[90] *J. Leitich* ließ **93** in Gegenwart von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) als Polymerisationsinhibitor dimerisieren. Er konnte neben Isomerisierung zum weniger gespannten *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien **95** die Bildung der am Cyclobutanring unterschiedlich konfigurierten Dimere **94a-e** nachweisen (vgl. *Schema 35*).



Schema 35: Von *J. Leitich* durchgeführte Umsetzung von **93**.^[90] Die Zahlenwerte geben die relativen Ausbeuten an den Dimer-Isomeren bezogen auf *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien **95** in % wieder.

Auch andere *trans*-Cycloalkene zeigen eine ausgeprägte Neigung zur Dimerisierung bzw. Polymerisation. *A. Padwa et al.* untersuchten die Dimerisierung von *cis,trans*-1,3-Cyclooctadien **96**.^[91] Als Mechanismus für die Bildung des entsprechenden Dimers wurde kein konzertierter, sondern ein mehrstufiger Prozess angenommen (vgl. *Schema 36*). Hierbei addieren die *trans*-Doppelbindungen von 2 Molekülen **96** unter Bildung einer diradikalischen, durch Konjugation stabilisierten Zwischenstufe. Das hierbei intermediär gebildete Diradikal rekombiniert intramolekular zum substituierten Cyclobutan (vgl. *Schema 36*).



Schema 36: Dimerisierungsmechanismus von **96**, wie er von *A. Padwa et al.* vorgeschlagen wurde.^[91]

Die hohe Reaktivität und die Instabilität von *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93** manifestiert sich auch in theoretischen Betrachtungen des Systems. Semiempirische Rechnungen auf AM1-Niveau konnten eindeutig zeigen, dass das *cis,trans*-Isomer von Cycloocta-1,5-dien **93** eine stabile Konfiguration darstellt, welche jedoch über eine beachtliche Spannungsenergie von ca. 16.5 kcal/mol im Vergleich zum ungespannten *cis,cis*-Isomer verfügt. Das dritte denkbare Isomer *trans,trans*-Cycloocta-1,5-dien weist eine noch höhere Spannungsenergie auf. Diese extreme Spannungsenergie kann als Grund dafür betrachtet werden, dass *trans,trans*-Cycloocta-1,5-dien experimentell lediglich in schlechter Ausbeute zugänglich ist und sich als äußerst instabil erweist.^[92] *Abbildung 54* verdeutlicht die relativen Energien der drei denkbaren Cycloocta-1,5-dien-Isomere.

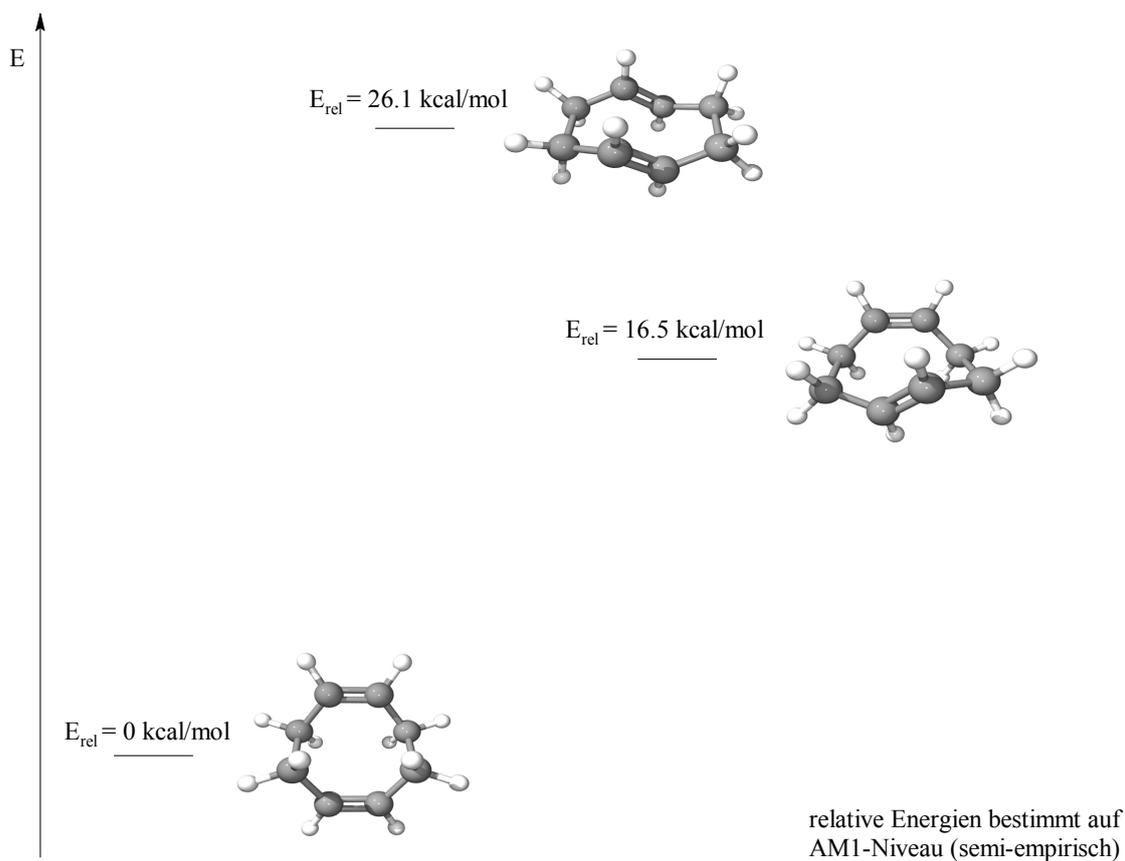
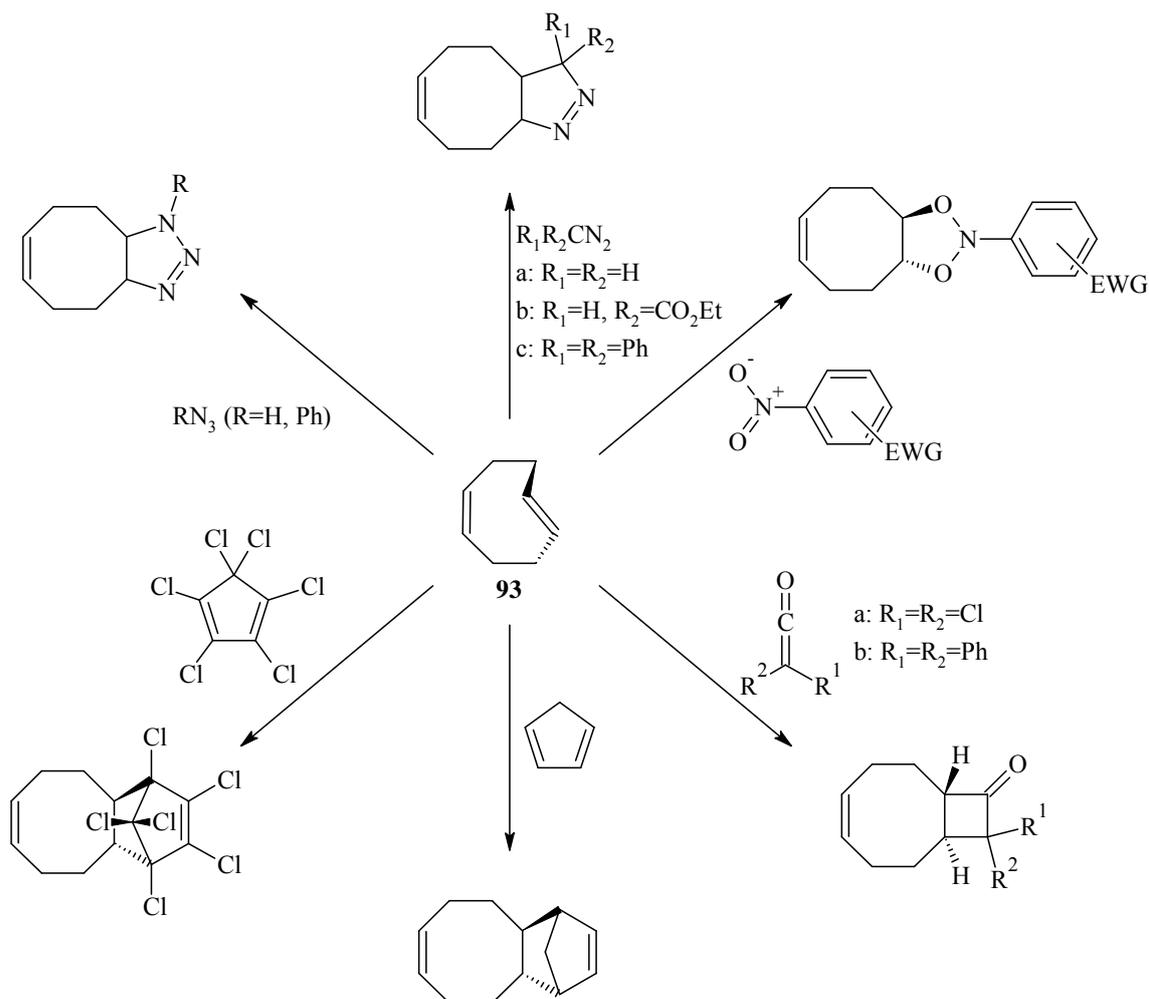


Abb. 54: relative energetische Lage der drei denkbaren *cis/trans*-Isomere von Cycloocta-1,5-dien **93**.

Wie oben bereits erwähnt, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Dimerisierungsprodukt von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** beobachtet. Plausibel scheint, dass die Dimere von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** in einem ähnlichen Mechanismus gebildet werden, wie er für die Dimerisierung von gespannten *trans*-Cycloalkenen in der Literatur beschrieben wurde (vgl. *Kapitel 3.4.6*).

3.4.6.2 Ausgewählte Reaktionen von *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93**

Aus der hohen thermodynamischen Instabilität von *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93** erwächst ebenso eine hohe Reaktivität. Die gespannte *trans*-Doppelbindung ist in der Lage, Reaktionen einzugehen, die mit dem ungespannten *cis*-Isomer nicht möglich sind. Auf einige interessante Beispiele sei im Folgenden kurz eingegangen (vgl. *Schema 37*).

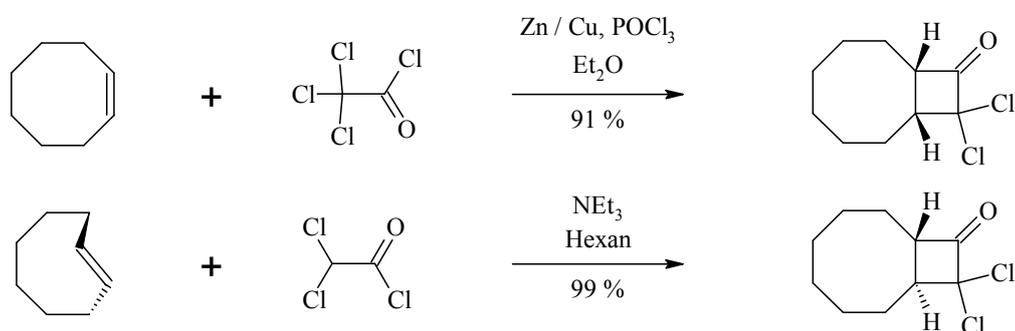


Schema 37: Auswahl bekannter Reaktionen des gespannten *cis,trans*-Cyclooctadiens **93**; EWG = electron withdrawing group (elektronenziehende Gruppe).

Thermische [2+2]Cycloadditionen - Addition von Ketenen

Die Addition von Ketenen an Doppelbindungen ist eine intensiv untersuchte Reaktion. In *Kapitel 3.4.9.2* wird auf die Addition von Dichlorketen an Cyclopentadien eingegangen. Sowohl *cis*- als auch *trans*-Cycloalkene addieren in hervorragenden Ausbeuten Ketene unter

Bildung der entsprechenden Cyclobutanonderivate. Da die Addition der Ketene meist stereoselektiv verläuft, nimmt die Konfiguration der Doppelbindung maßgeblichen Einfluss auf die Stereochemie des Produktes. Somit liefern *cis*-Alkene die entsprechenden *syn*-annellierten Cyclobutanone, wohingegen *trans*-Alkene *anti*-Addukte bilden. Entsprechend liefert *cis*-Cycloocten mit Dichlorketen das *syn*-Addukt,^[93] wohingegen *trans*-Cycloocten das *anti*-Addukt liefert (vgl. *Schema 38*).^[94] Neben der Addition von Dichlorketen an Cyclooctene wurde auch die Verwendung anderer Ketene wie Diphenylketen,^[89] Chlorphenylketen,^[95] Chlormethylketen,^[96] Butylmethylketen^[97] bzw. Methylvinylketen^[98] beschrieben.



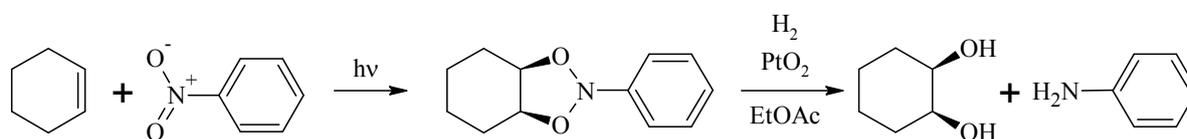
Schema 38: Additionsreaktionen von *in-situ* generiertem Dichlorketen an Cyclooctene.

1,3-dipolare Cycloaddition

Eine weitere interessante Umsetzung, die *trans*-Cycloalkene eingehen, ist die Addition von 1,3-Dipolen. Bereits 1950 publizierten *K. Ziegler* und *H. Wilms*, dass *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93** spielend ein Mol Phenylazid addiert: „Die Substanz reagiert beim Vermischen mit unverdünntem Phenylazid unter Zischen und lebhafter Erwärmung“.^[99] Auf ähnliche Weise reagieren Stickstoffwasserstoffsäure, Diazomethan, Diazoessigester und Diphenyldiazomethan (vgl. *Schema 37*). Das ungespannte *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien verhält sich gegenüber diesen Reagenzien unreaktiv bzw. reagiert erst nach erheblich längeren Reaktionszeiten.

Die Nitrogruppe ist isoelektronisch zu Ozon und sollte somit ebenfalls 1,3-dipolare Cycloadditionen eingehen. Jedoch ist die entsprechende Umsetzung von Nitrogruppen mit Alkenen kaum beschrieben. Der Reaktion steht eine hohe Aktivierungsbarriere entgegen.^[100] Dies geht aus den experimentellen Befunden hervor, dass Nitroverbindungen in thermischen

Umsetzungen mit Alkenen keine Cycloadditionsprodukte bilden. Die Addition von photochemisch angeregten Nitroverbindungen an Olefine ist jedoch bekannt. *J. A. Charlton et al.* untersuchten die photochemische Umsetzung von aromatischen Nitroverbindungen mit cyclischen und acyclischen Alkenen.^[101,102] Die instabilen Photoaddukte sind 1,3,2-Dioxazolidine des Typs (vgl. *Schema 39*), welche eine komplexe Folgechemie eingehen. Als Reaktionsprodukte sind beispielsweise Azoverbindungen und Carbonylverbindungen beschrieben.^[103] *J. L. Charlton et al.* konnten die labilen Photoaddukte durch katalytische Hydrierung zu entsprechenden 1,2-*cis*-Diolen und Anilinderivaten umsetzen.



Schema 39: Am Beispiel von Cyclohexen ist gezeigt, wie aromatische Nitroverbindungen photochemisch an Olefine addieren. Katalytische Hydrierung des gebildeten 1,3,2-Dioxazolidins liefert ein 1,2-Diol und ein Anilinderivat.

J. Leitich beobachtete beim gespannten *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93** dieselbe Additionsreaktion (vgl. *Schema 37*). Jedoch machte er hierbei die erstaunliche Beobachtung, dass in diesem Fall die Reaktion nicht photochemisch durchgeführt werden muss, sondern tatsächlich thermisch verläuft.^[104] Durch die Spannungsenergie des *trans*-Cycloalkens ist die Aktivierungsbarriere derart abgesenkt, dass die 1,3-dipolare Cycloaddition bereits bei Raumtemperatur abläuft. *J. Leitich* setzte das *trans*-Cycloocten **93** mit Nitrobenzolen um. Die Umsetzung verlief mit besonders guten Ausbeuten, wenn das Nitrobenzol zusätzliche elektronenziehende Substituenten (Nitro-, Cyano-, COOR-Gruppen) trägt. Nitrobenzol selbst lieferte das Cycloadditionsprodukt lediglich in schlechter Ausbeute, und die 1,3-dipolare Cycloaddition stellte in diesem Fall nur eine Konkurrenz zu der in *Kapitel 3.4.6.1* besprochenen Cyclodimerisierung von **93** dar. Durch katalytische Hydrierung seiner 1,3,2-Dioxazolidine erhielt *J. Leitich* die entsprechenden Anilinderivate und *trans*-Cyclooctan-1,2-diol.

[4+2]Cycloaddition - Diels-Alder Reaktion

Eine besonders herausstechende Eigenschaft der hoch reaktiven *trans*-Cycloalkene ist deren dienophiler Charakter. *K. Ziegler et al.* haben die Diels-Alder-Reaktion von *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93** mit Cyclopentadien und Hexachlorcyclopentadien beschrieben (vgl. *Schema 37*). Das gespannte *trans*-Cycloalken reagiert „mit explosionsartiger Heftigkeit“ mit den Dienen^[89] und liefert die entsprechenden Additionsprodukte mit 75 bzw. 77 % Ausbeute. Das thermodynamisch stabilere, ungespannte *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien weist hingegen keine dienophilen Eigenschaften auf.

3.4.7 Mechanismus der Dimerisierung von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**

Bei der Dimerisierung von Dibenzocyclooctatetraen **13a** handelt es sich um eine formale [2+2]Cycloaddition zweier Alkene, die den Cyclobutanring des Dibenzocyclooctatetraendimers **85a** liefert. Die Reaktion verläuft thermisch und nicht photochemisch. Nach den Woodward-Hoffman-Regeln^[105] ist die [2+2]Cycloaddition eine thermisch verbotene Reaktion, sofern man einen supra-suprafacialen $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Angriff voraussetzt. Thermisch erlaubt wäre sie hingegen, würde der Angriff supra-antarafacial $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ verlaufen. Im Folgenden werden beide denkbaren Mechanismen diskutiert.

Dimerisierung über eine pericyclische Reaktion

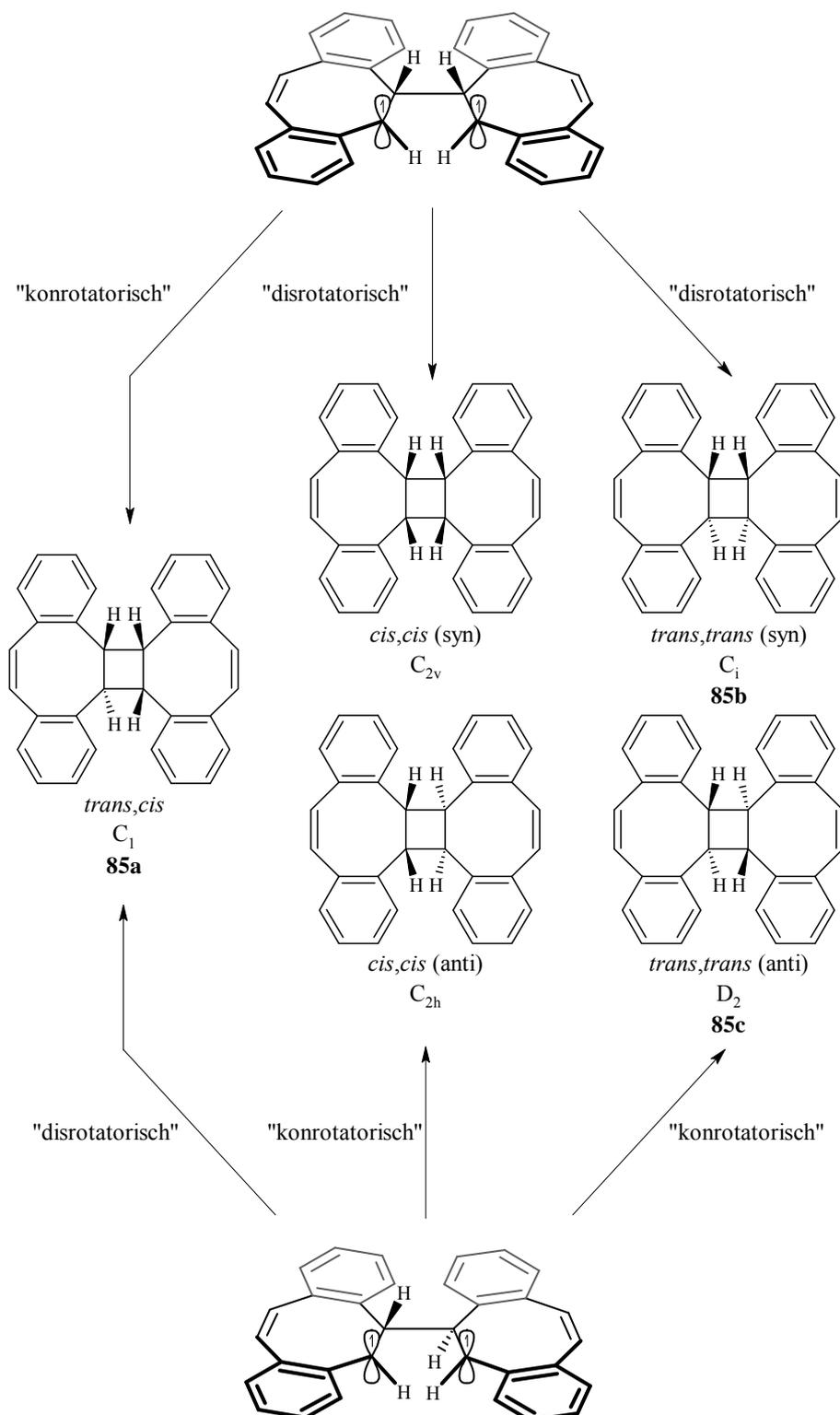
Pericyclische Reaktionen sind definitionsgemäß Reaktionen, die über cyclische Übergangszustände und somit konzertiert verlaufen. Häufig zeigen pericyclische Reaktionen Stereoselektivität. Da die Dimerisierung von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** zweifelsfrei thermisch und nicht photochemisch verläuft, muss für den konzertierten Mechanismus ein supra-antarafacialer Verlauf angenommen werden. Auf theoretischer Ebene ließen sich die entstandenen Produkte also durchaus über eine konzertiert verlaufende, pericyclische Reaktion erklären. Aus sterischen Gesichtspunkten erscheint ein supra-antarafacialer Angriff jedoch stets unwahrscheinlich. Bei großen Ringsystemen mit

ausreichender Flexibilität wird dieser Additionsmechanismus durchaus diskutiert. Die $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Addition, die hier formuliert werden müsste, erscheint sterisch wenig begünstigt. Jedoch wurde bei der Dimerisierung eine erstaunlich hohe Stereoselektivität beobachtet - es wurde beinahe ausschließlich das unsymmetrische C_1 -Dimer **85a** gebildet. Diese Selektivität würde durchaus für einen konzertierten Mechanismus der Dimerisierung sprechen. Hierbei würden die gespannten *trans*-Doppelbindungen zweier Moleküle **13a** im Sinne einer thermisch erlaubten $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Addition reagieren. Die Stereochemie der suprafacial reagierenden Komponente bliebe erhalten, wohingegen die Stereochemie der antarafacial reagierenden Komponente invertiert würde. Auf diesem Wege könnte die bevorzugte Bildung des C_1 -symmetrischen Dimers **85a** erklärt werden.

Dimerisierung in einem zweistufigen Prozeß

Die Cyclobutanringe der Dimere **85a**, **85b** bzw. **85c** müssen keineswegs zwangsläufig in einem konzertierten Prozess gebildet werden. Die Dimerisierung könnte ebenfalls zweistufig verlaufen. *A. Padwa et al.* haben sich intensiv mit dem Mechanismus der Dimerisierung von gespannten *trans*-Cycloalkenen beschäftigt (vgl. Kapitel 3.4.6.1).^[91] Wendet man den von *A. Padwa et al.* für das *cis,trans*-Cycloocta-1,3-dien **93** postulierten zweistufigen Dimerisierungsmechanismus auf die Dimerisierung von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** an, so zeigen sich deutliche Parallelen (vgl. Schema 40).

Zwei Moleküle des gespannten *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraens **13a** addieren unter Bildung einer diradikalischen Zwischenstufe (vgl. Schema 40). Zwei Geometrien für dieses doppelt benzyliche Diradikal sind denkbar: *syn*- bzw. *anti*-Orientierung. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Existenz dieses Radikals als wirkliche Zwischenstufe keinesfalls als bewiesen erachtet werden kann. Lediglich der Verlauf der Dimerisierung über solch ein Diradikal bzw. über einen Übergangszustand von diradikalischem Charakter scheint plausibel. Die folgenden Betrachtungen dienen schlicht zur Veranschaulichung, um die entstehende Produktverteilung zu verstehen.



Schema 40: Möglicher Mechanismus für die zweistufige, radikalische [2+2]Cyclodimerisierung von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**

Den formulierten Diradikalen stehen nun jeweils drei Möglichkeiten zur Verfügung, intramolekular zu rekombinieren und die entsprechenden Cyclobutanderivate zu bilden. Auch wenn es sich in diesem Fall nicht um pericyclische Reaktionen handelt, bietet es sich an

dieser Stelle an, die Begriffe „konrotatorisch“ und „disrotatorisch“ zu verwenden. Ausgehend von den Radikalen liefern konrotatorische bzw. disrotatorische Cyclisierungen die fünf in *Schema 40* veranschaulichten Stereoisomere unterschiedlicher Symmetrie. Diese fünf Isomere repräsentieren alle für dieses System denkbaren Substitutionsmuster am Cyclobutanring. Nun stellt sich jedoch die Frage, ob auf diesem Wege die Stereoselektivität der Dimerisierung erklärt werden kann. Das unsymmetrische Dimer (Punktgruppe C_1) **85a** wurde als Hauptprodukt in einer Gesamtausbeute von 18% isoliert. Lediglich in Spuren wurden die Dimere mit C_1 - bzw. D_2 -Symmetrie isoliert. Die Formulierung der diradikalischen Zwischenstufen liefert keine eindeutige Erklärung für die bevorzugte Bildung des unsymmetrischen Dimers **85a**. Zwar führen zwei Reaktionspfade zur Bildung dieses Dimers, dies erklärt jedoch nicht die beobachtete eklatante Bevorzugung.

Thermodynamische Aspekte

Die fünf denkbaren Stereoisomere des Dibenzocyclooctatetraen-Dimers **85** wurden auf semi-empirischem Niveau (AM1) geometrieoptimiert und die Single Point Energien (AM1) der erhaltenen Strukturen verglichen. *Abbildung 55* stellt die erhaltenen relativen Energien gegenüber.

Die relative energetische Lage offenbart zwei Kriterien, welche die Stabilität der Dimere beeinflusst. Zunächst scheint die *syn*-Stellung am Cyclobutanring benachteiligt zu sein. Dies erscheint überaus einleuchtend, wenn man die sterische Wechselwirkung der jeweiligen *ortho*-Wasserstoffatome der beiden annellierten Benzogruppen verinnerlicht. Desweiteren zeigen diejenigen Strukturen, bei denen einer oder beide der Cycloocten-Ringe in *trans*-Orientierung an den entsprechenden Cyclobutan-Ring annelliert sind, eine geringfügig höhere Energie als die Isomere mit wannenförmiger *cis*-Annellierung. Diese beiden Effekte manifestieren sich darin, dass das *cis,cis* (anti) Isomer das stabilste ($E_{\text{rel}} = 0$ kcal/mol) darstellt, wohingegen das *trans,trans* (syn) Isomer über die höchste relative Energie verfügt ($E_{\text{rel}} = 23.35$ kcal/mol).

Auch thermodynamische Betrachtungen können die Bevorzugung des unsymmetrischen Dimers **85a** nicht eindeutig erklären. Daher müssen vermutlich kinetische Gründe zur Bildung dieses unsymmetrischen C_1 -Dimers **85a** als Hauptprodukt führen.

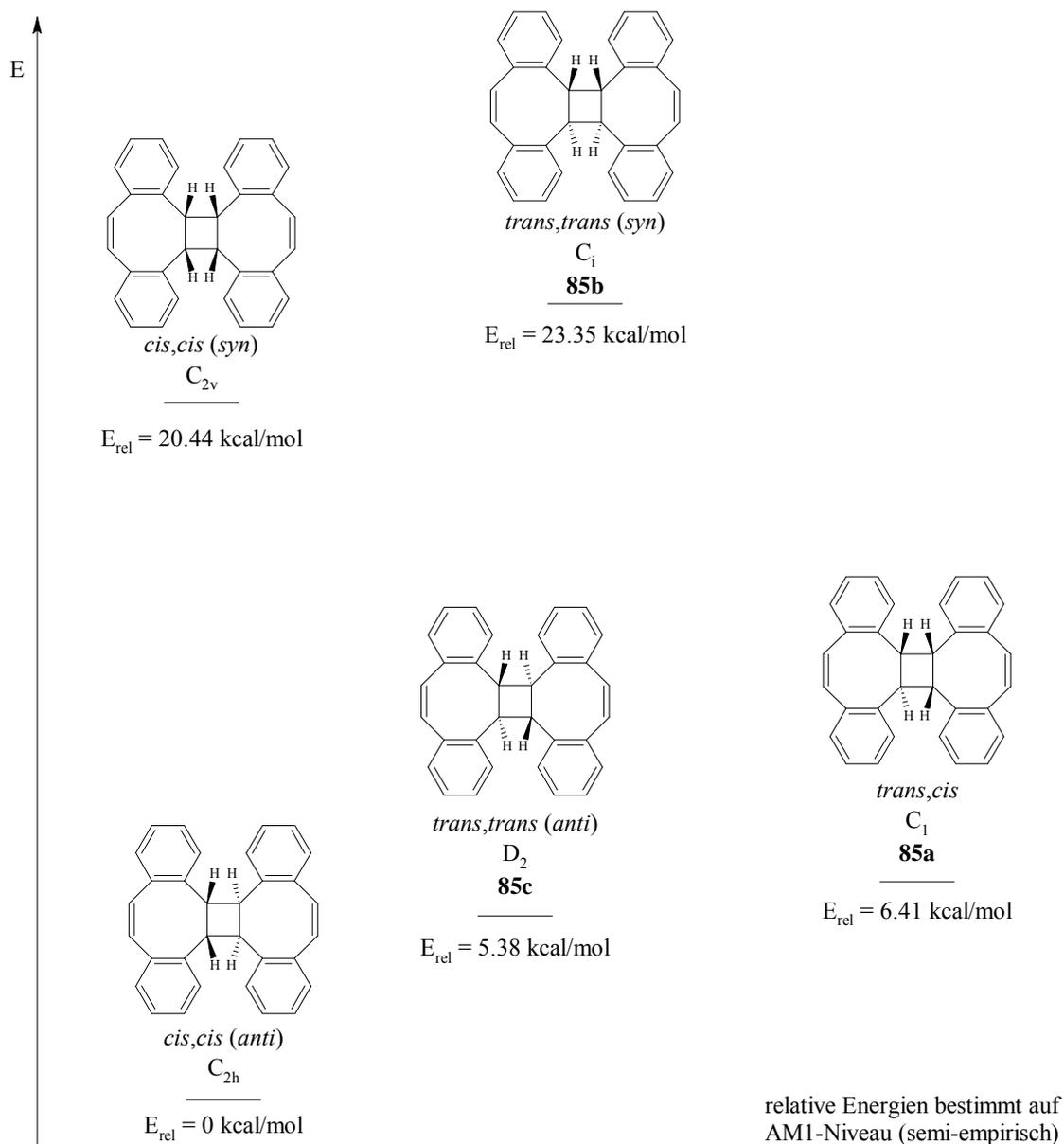


Abb. 55: Relative Energien der denkbaren Isomere des Dibenzocyclooctatetraen-Dimers **85**.

Fazit der mechanistischen Betrachtungen

Beide Mechanismen - pericyclisch und zweistufig diradikalisch - die zur Bildung der Dibenzocyclooctatetraen-Dimere **85a**, **85b** und **85c** führen würden, erscheinen denkbar. Jedoch zeigt keiner der Mechanismen offensichtliche Vorzüge. Insbesondere die bevorzugte Bildung genau eines Stereoisomers **85a** konnte bisher nicht erklärt werden. Alles in allem ist der exakte Dimerisierungsmechanismus bisher nicht verstanden, und weitere Untersuchungen sind hier nötig.

3.4.8. Reaktivität von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**

In *Kapitel 3.4.5.2* wurde die Synthese von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** und dessen Neigung zur Dimerisierung bzw. Polymerisation erläutert. Wie in *Kapitel 3.4.6* dargestellt, handelt es sich bei diesem Phänomen um etwas, was in der Vergangenheit bereits bei ähnlichen Verbindungen aufgetreten und intensiv untersucht worden ist. Eine ganze Reihe von Umsetzungen gespannter *trans*-Cycloalkene ist bekannt (vgl. *Kapitel 3.4.6.2*). Da es sich bei *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** um eine bisher unbekannte Verbindung handelt, erschien es sinnvoll zu untersuchen, welche der oben genannten Umsetzungen gespannter *trans*-Cycloalkene auch auf dieses System anwendbar sind und welche synthetischen Möglichkeiten sich hier ergeben. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf Cycloadditionen gelegt.

3.4.8.1 Umsetzungen von Dibenzocyclooctatetraen in Cycloadditionen

Wie in *Kapitel 3.4.6.2* bereits erwähnt, sind verschiedene Cycloadditionen bekannt, die gespannte *trans*-Cycloalkene eingehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob diese Umsetzungen auch auf das *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** anwendbar sind. *Tabelle 5* gibt eine Übersicht über die untersuchten Umsetzungen. Keine der untersuchten Umsetzungen lieferte ein Cycloadditionsprodukt.

Tabelle 5: Durchgeführte Versuche zur [2+2]- und 1,3-dipolaren Cycloaddition mit *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**.

Reaktionspartner von <i>cis,trans</i> - 13a	Bedingungen	Additionsprodukt nachweisbar
Dichlorketen	Dichloracetylchlorid, Triethylamin, Hexan, Reflux	Nein
Nitrobenzol	RT, 5 d	Nein
1,4-Dinitrobenzol	THF, Reflux, 5 h	Nein
4-Nitrobenzoesäurenitril	THF, RT, 5 d	Nein
Natriumazid	DMSO, Reflux, 5 h	Nein
Azomethinylid ^[106]	Glycin / Paraformaldehyd Toluol, Reflux, 3 d	Nein

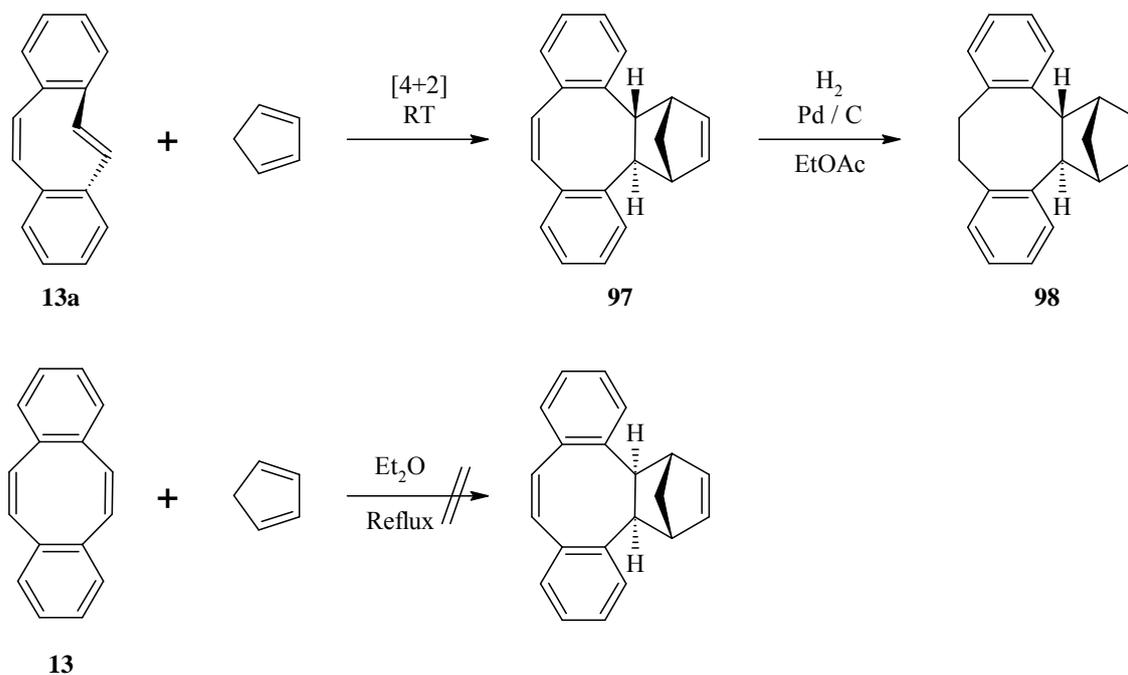
3.4.8.2 [4+2]Cycloadditionen mit *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**

K. Ziegler et al. konnten zeigen, dass gespannte *trans*-Cycloalkene dienophile Eigenschaften aufweisen (vgl. *Kapitel 3.4.6.2*). So reagierte beispielsweise *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien **93** mit Cyclopentadien und mit Hexachlorcyclopentadien - also sowohl mit elektronenarmen als auch mit elektronenreichen Dienen. Daher wurde im Zuge dieser Arbeit *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** mit einer Reihe von elektronenarmen und elektronenreichen Dienen umgesetzt. *Tabelle 6* gibt eine Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen. Gegenüber elektronenarmen Dienophilen erweist sich **13a** als völlig unreaktiv. Sind die Diene jedoch elektronenreich, so scheint **13a** durchaus Cycloadditionsreaktionen einzugehen. Beispielsweise reagiert **13a** mit Cyclopentadien bereits bei Raumtemperatur glatt zum entsprechenden Diels-Alder-Addukt **97**, welches erfolgreich isoliert und charakterisiert werden konnte (vgl. *Schema 43*).

Tabelle 6: Übersicht über die durchgeführten Diels-Alder-Reaktionen von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** und verschiedenen Dienen.

Reaktionspartner von <i>cis,trans</i> - 13a	Bedingungen	Additionsprodukt nachweisbar
Cyclopentadien	Cyclopentadien als Lösungsmittel, RT, 16 h	Ja
2,3-Dimethylbuta-1,3-dien	2,3-Dimethylbuta-1,3-dien als Lösungsmittel, Reflux, 24 h	Ja
Anthracen	THF, Reflux, 5 d	Nein
<i>o</i> -Chinodimethan ^a	Toluol, Reflux, 6 h	Nein
Pyridazin	Toluol, Reflux, 10 h	Nein
Pyron	Toluol, Reflux, 1 h	Nein
Furan	Furan als Lösungsmittel, Reflux, 5 h	Nein
5,5-Dimethoxy-1,2,3,4- tetrachlor-cyclopentadien ^[107]	Toluol, Reflux, 4 h	Nein

(a): *o*-Chinodimethan wird *in situ* erzeugt aus α,α' -Dibrommethylbenzol.^[108]



Schema 43: Durchgeführte Synthese des Diels-Alder-Adduktes **97** von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** und Cyclopentadien; *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** ist unreaktiv gegenüber Cyclopentadien.

Mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien findet auch eine Umsetzung in einer Diels-Alder-Reaktion nachweisbar. Jedoch ist die Reaktivität hier deutlich geringer, so dass bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden musste, was wiederum dazu führte, dass das thermisch labile *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** bevorzugt dimerisierte bzw. polymerisierte. Eine mögliche Erklärung für die geringere Reaktivität von **13a** gegenüber 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien ist die fehlende Präorganisation des Diens in der für die Cycloaddition nötigen *s-cis*-Konformation. Cyclopentadien hingegen ist in dieser Konformation fixiert und bietet somit die perfekte Geometrie für eine [4+2]Cycloaddition.

Eine Schlussfolgerung kann aus dem Diels-Alder-Addukt **97** gewonnen werden, wenn man die UV-Spektren des Edukts **13a** und des Produkts **97** vergleicht. In *Abbildung 56* sind beide UV-Spektren qualitativ gegenübergestellt. Auffällig ist, dass trotz Fehlen der *trans*-Doppelbindung im Diels-Alder-Addukt **97** das UV-Spektrum keine signifikante Veränderung aufweist. Die prominente Bande zwischen 280 und 340 nm bleibt, wenn auch um einige nm verschoben, nach der Diels-Alder-Reaktion erhalten. In *Kapitel 3.4.5.2* wurde die Annahme gemacht, dass die langwellige Absorption von **13a** durch die planarisierte *cis*-Stilbeneinheit verursacht wird. Im Diels-Alder-Addukt **97** bleibt diese Koplanarität weitgehend erhalten. Hieraus kann man schließen, dass die Bande um 310 nm auf die *cis*-Stilbeneinheit

zurückzuführen ist. Das Verschwinden der Bande bei 257 nm nach der Diels-Alder-Reaktion deutet drauf hin, dass diese von der *trans*-Doppelbindung in **13a** hervorgerufen wird. Dies stützt auch die Ergebnisse der ACID-Analyse (vgl. Kapitel 3.4.5.3).

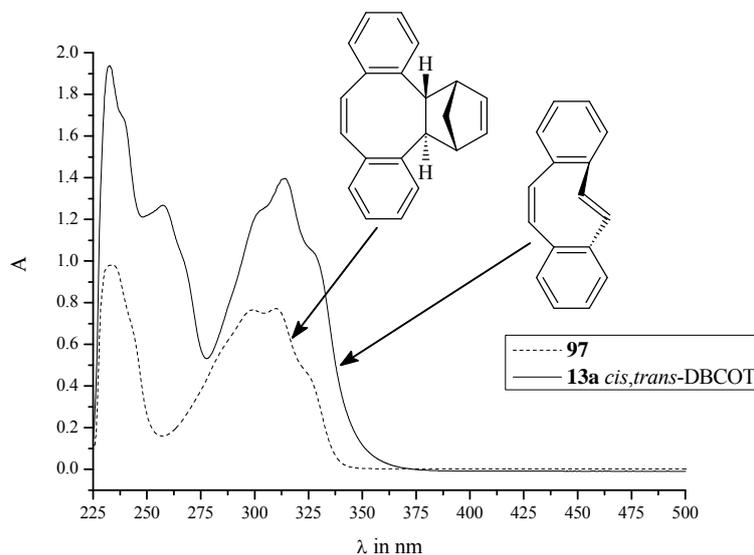


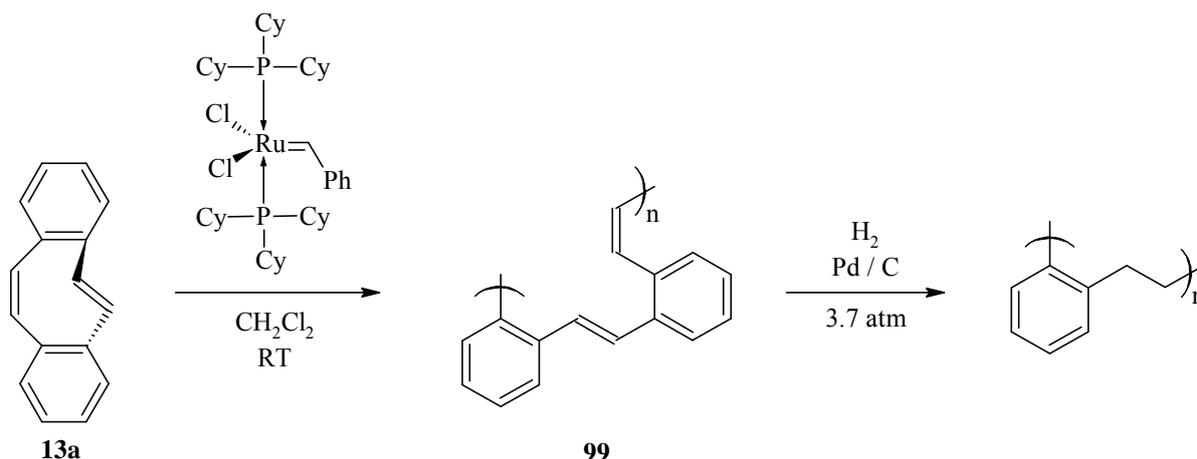
Abb. 56: Qualitativer Vergleich der UV-Spektren von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** und dem entsprechenden Diels-Alder-Addukt **97** mit Cyclopentadien.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die dienophilen Eigenschaften von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** durchaus bemerkenswert sind. Im Allgemeinen ist *trans*-Stilben sterisch stark gehindert und zeigt gegenüber Dienen häufig eingeschränkte bzw. keine Reaktivität. Einige Ausnahmen sind die Diels-Alder-Reaktionen zwischen *trans*-Stilben und Hexachlorcyclopentadien,^[109] 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien^[110] bzw. Hexadien,^[111] wobei die Umsetzungen meist unter harschen Bedingungen, beispielsweise in überkritischem Wasser^[111] bzw. unter Katalyse^[110] und meist nur mit niedrigen Ausbeuten verlaufen. Die *trans*-Stilben-Substruktur des gespannten *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraens **13a** besitzt eine erhöhte Reaktivität und reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Cyclopentadien.

3.4.8.4 ROMP von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**

Die Arbeitsgruppe von *C. Nuckolls* hat das gespannte *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** in einer Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP)^[112] eingesetzt. Als Metathesekatalysator wurde der bekannte Grubbs-Katalysator erster Generation^[113] (Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlororuthenium) verwendet. Die Polymerisation lieferte ein lebendes Polymer - Oligo(phenylen-vinyl) **99** (vgl. *Schema 44*).^[77] Die *cis*- und *trans*-Doppelbindungen sind innerhalb der Polymerkette streng alternierend angeordnet. Wird anstelle von **13a** das ungespannte *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** eingesetzt, findet keine Umsetzung bzw. Polymerisation statt.

Um diese bemerkenswert ausgeprägte Regioselektivität zu erklären, gingen *C. Nuckolls et al.* davon aus, dass der Rutheniumkatalysator selektiv mit entweder der *cis*- bzw. der *trans*-Doppelbindung von **13a** reagiert. Um festzustellen welche der beiden Doppelbindungen die reaktivere ist, wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt und die erhaltenen Orbitalenergien verglichen. Die Berechnungen ergaben, dass sowohl das HOMO als auch das LUMO fast ausschließlich an der *cis*-Doppelbindung lokalisiert ist. *C. Nuckolls* schloss hieraus, dass die *cis*-Doppelbindung die reaktivere ist und der Grubbs-Katalysator folglich an dieser Doppelbindung angreift.



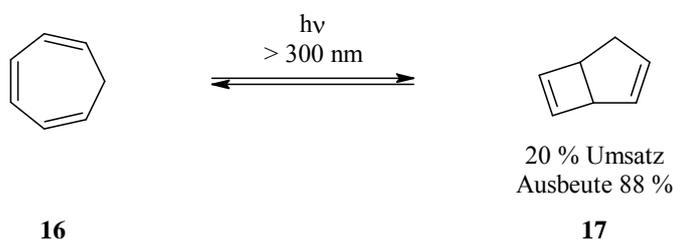
Schema 44: Ringöffnende Metathesepolymerisation, wie sie von *C. Nuckolls* durchgeführt wurde; Katalytische Hydrierung des Polyphenylen-vinylens **99** liefert das gesättigte Polymer.^[77]

3.4.9 Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**

Wie in *Kapitel 3.3.2* erläutert wurde, sollte nicht Cycloheptatrien **16** selbst, sondern eines seiner Valenzisomere für eine photochemische Metathese mit Tetradehydrodianthracen **6** eingesetzt werden. Dieses Valenzisomer sollte nach Möglichkeit keine konjugierten Doppelbindungen enthalten. Die photochemischen Metathesen von Tetradehydrodianthracen **6** (TDDA) verlaufen über Anregung des TDDA und Reaktion mit dem Olefin im Grundzustand (vgl. *Kapitel 3.5*). Isolierte Doppelbindungen absorbieren deutlich kurzwelligeres Licht, als es für TDDA der Fall ist. Somit wäre Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** das Valenzisomer der Wahl, da dies über zwei isolierte Doppelbindungen verfügt.

3.4.9.1 Valenzisomerisierung von Cycloheptatrien **16**

Eine Vielzahl von Molekülen ist bekannt, die über verschiedene Valenzisomere verfügen, die teilweise bereits bei Raumtemperatur im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Als Beispiele seien Cyclooctatetraen und Cycloheptatrien **16** genannt. Beide Verbindungen liegen nicht nur monocyclisch, sondern im Gleichgewicht auch in einer bicyclischen Form vor. Ein Valenzisomer von Cycloheptatrien **16** ist Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**. Es wird in einer intramolekularen, photochemischen Cyclisierung ausgehend von Cycloheptatrien gebildet (vgl. *Schema 46*).^[114]



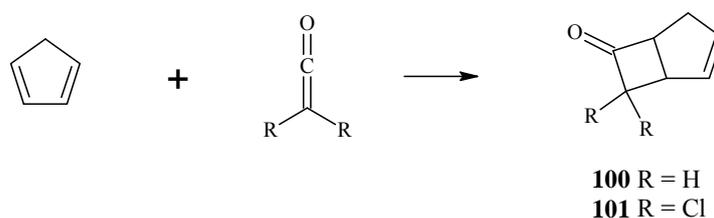
Schema 46: Unter Belichtung liegt Cycloheptatrien **16** im photostationären Gleichgewicht mit seinem Valenzisomer Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** vor. Das Gleichgewicht liegt jedoch weit auf der Seite des Monocyclus **16**. Die angegebenen Ausbeuten wurden von *Y. Daino et al.* publiziert.^[114]

Y. Daino et al. berichten von der Bildung von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** durch Belichtung von Cycloheptatrien **16** in Pentanlösung. Sie beobachteten eine Umsetzung von

20 % und eine Ausbeute von 88 % (bezogen auf umgesetztes Cycloheptatrien **16**). Im Zuge dieser Arbeit wurden ebenfalls Belichtungsexperimente durchgeführt. Cycloheptatrien **16** wurde in Pentan belichtet, was durchaus den Bicyclus **17** lieferte, welcher per NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Jedoch war eine Abtrennung des Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diens **17** aufgrund des schlechten Umsatzes nicht möglich. *Y. Daino et al.* verwendeten gaschromatographische Methoden zur Identifizierung und Isolierung. Für die hier angestrebten Metathesereaktionen mit TDDA **6** sind Mengen des Diens **17** im Grammmaßstab nötig. Die photochemische Erzeugung von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** erscheint völlig ungeeignet, um das Produkt auf präparativer Skala zu erhalten. Daher wurde eine nicht photochemische Methode verwandt.

3.4.9.2 Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**

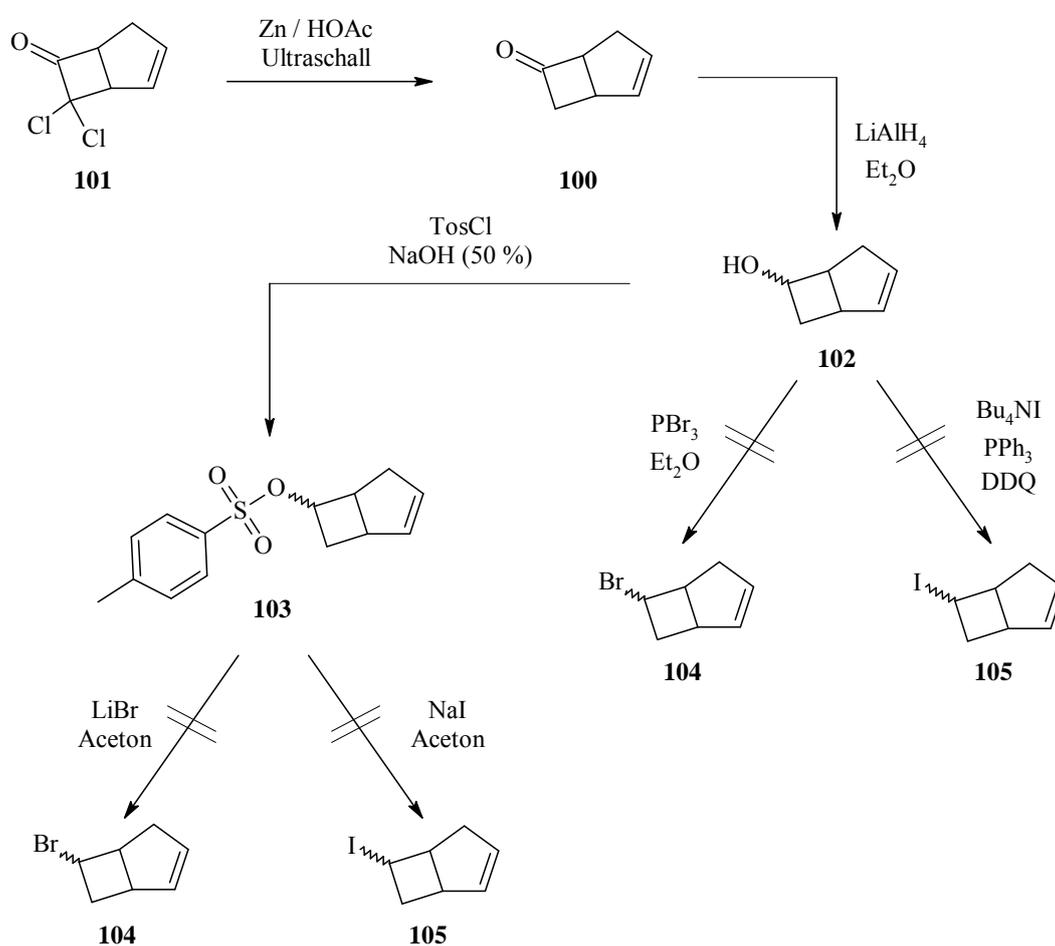
Das Bicyclo[3.2.0]heptan-Grundgerüst ist synthetisch außerordentlich gut zugänglich über die Addition von Ketenen an Cyclopentadien.^[115] In einer thermischen [2+2]-Cycloaddition wird das Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-on **100** gebildet. Weitaus komfortabler als die Umsetzung mit Keten gestaltet sich Verwendung von Dichlorketen (vgl. *Schema 47*).^[116] Dieses ist präparativ überaus leicht zugänglich aus Dichloracetylchlorid und Triethylamin. Die entsprechende Addition verlief perfekt regioselektiv, und man erhielt 7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-on **101** in einer Ausbeute von 78 %.



Schema 47: Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-onen durch Addition von Ketenen an Cyclopentadien.

Im Folgenden wurde das Dichlorketon **101** zum Keton **100** defunktionalisiert. Hierzu wird im Allgemeinen mit elementarem Zink in Eisessig umgesetzt (vgl. *Schema 48*).^[116] *P. A. Grieco* berichtete hierbei von einer Rohausbeute von 95 %. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen lag die Ausbeute an Keton **100** nach Destillation nur

knapp über 50 %. Um diesen Teil der Synthese zu optimieren, wurde die radikalische Dehalogenierung mit Tributylzinnhydrid vorgenommen. Die Ausbeute lag in diesem Fall jedoch auch nicht signifikant höher als 50 %. Aufgrund der hohen Giftigkeit und vergleichsweise hohen Kosten des benötigten Zinnorganyls stellt diese Variante keine Alternative dar. Als deutlich effektiver erwies sich die Verwendung von Ultraschall bei der Defunktionalisierung mit Zink in Eisessig, um die heterogene Reaktion zu optimieren. Durch Umsetzung mit Zink im Ultraschallbad konnte die Ausbeute auf zufriedenstellende 80 % gesteigert werden. Im Anschluss an die Dehalogenierung wurde das Keton **100** mit Lithiumaluminiumhydrid zum Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **102** reduziert (vgl. *Schema 48*).

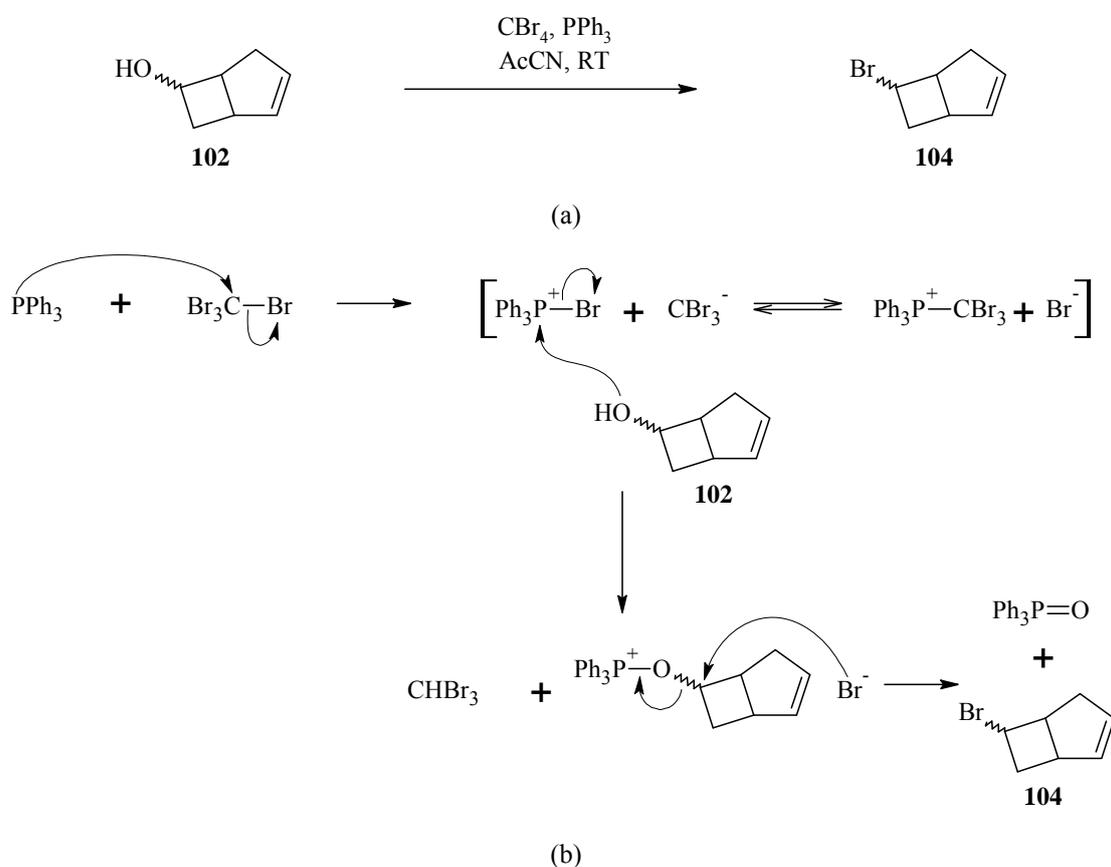


Schema 48: Erfolgreiche Versuche zur Funktionalisierung von Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **102**.

Der synthetisierte Alkohol **102** wurde funktionalisiert, um eine Eliminierung zu Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** zu ermöglichen. Direkte Bromierung des Alkohols **102** mit Phosphortribromid lieferte nicht das gewünschte Produkt **104** (vgl. *Schema 48*). Lediglich Ringöffnung zum Cycloheptatrien **16** wurde beobachtet. Eine sehr milde Iodierungsmethode wurde von *N. Iranpoor et al.* publiziert.^[117] Hierbei werden Alkohole mit Triphenylphosphin

und DDQ in Gegenwart von Tetrabutylammoniumiodid direkt in Alkyljodide überführt. Diese Methode lieferte jedoch nicht das gewünschte Alkyljodid **105**.

Ein Umweg über das Tosylat des Alkohols **103** und anschließender Finkelsteinaustausch erschien als vielversprechende Variante.^[118] Die Tosylierung des Alkohols **102** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und 50 %iger Natronlauge^[119] verlief glatt in einer Ausbeute von 89 %. Der entsprechende Finkelsteinaustausch wurde sowohl mit Lithiumbromid als auch Lithiumiodid durchgeführt. In keinem der beiden Fälle konnte das Halogenid erfolgreich isoliert werden.

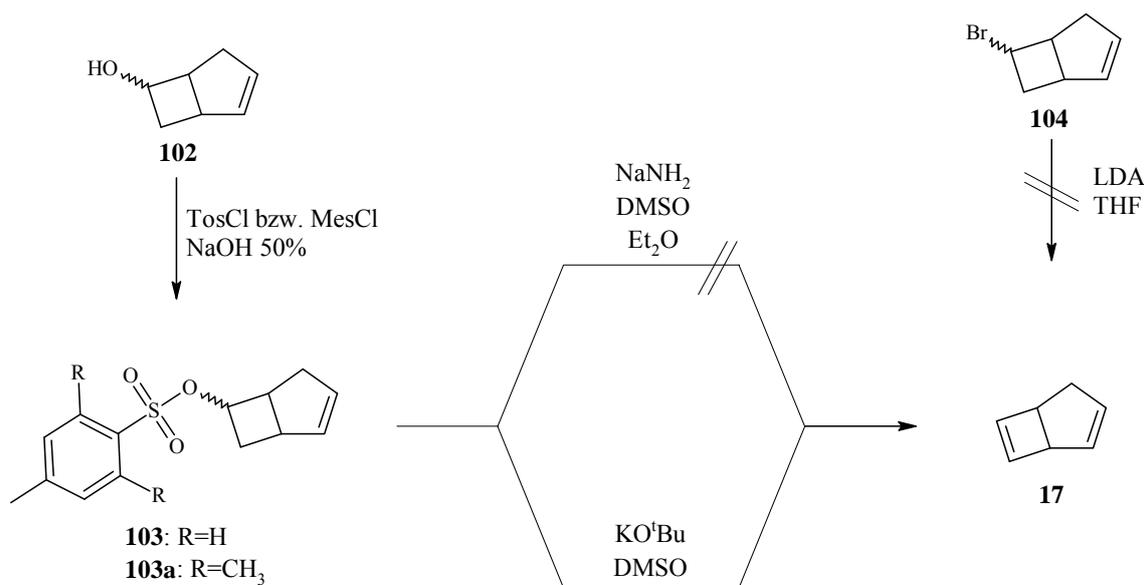


Schema 49: (a) Durchgeführte Synthese von 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en **104**; (b) Mechanismus der Reaktion, wie er von *J. P. H. Verheyden* vorgeschlagen wurde.^[120]

Die klassische Halogenierung mit Phosphortribromid führte zu Zersetzung. Eine milde Variante zur Funktionalisierung von Alkoholen war also notwendig. Eine besonders elegante Synthese ist die Umsetzung von Alkoholen mit Triphenylphosphin und Tetrabrommethan^[120] oder auch Tetrachlorkohlenstoff (vgl. *Schema 49*).^[121] Diese Methode arbeitet ohne Säurezugabe und bei Raumtemperatur. Die Reaktion wurde durchgeführt in Acetonitril, das

Alkylhalogenid mit Pentan extrahiert und fraktionierend destilliert. Man erhielt das Bromid **104** in einer Ausbeute von 11 %.

Das über diese Methode zugängliche 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en **104** sollte zum Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** eliminiert werden. Als Base wurde hierzu Lithiumdiisopropylamid (LDA) verwendet, wobei Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** nicht erfolgreich isoliert werden konnte. Weitere Eliminierungsversuche wurden ausgehend vom Mesitylsulfonat **103a** des Alkohols **102** unternommen, da letzteres ohne Probleme in großer Menge zugänglich ist (vgl. *Schema 50*). Die Eliminierung mit Natriumamid als Base lieferte nicht das Produkt. Wurde das Mesitylsulfonat **103a** jedoch in Dimethylsulfoxid mit Kalium-*tert*-butanolat erhitzt, so destillierte das eliminierte Produkt über. Das Eliminierungsprodukt Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** konnte schließlich in einer Ausbeute von 32 % erhalten werden.



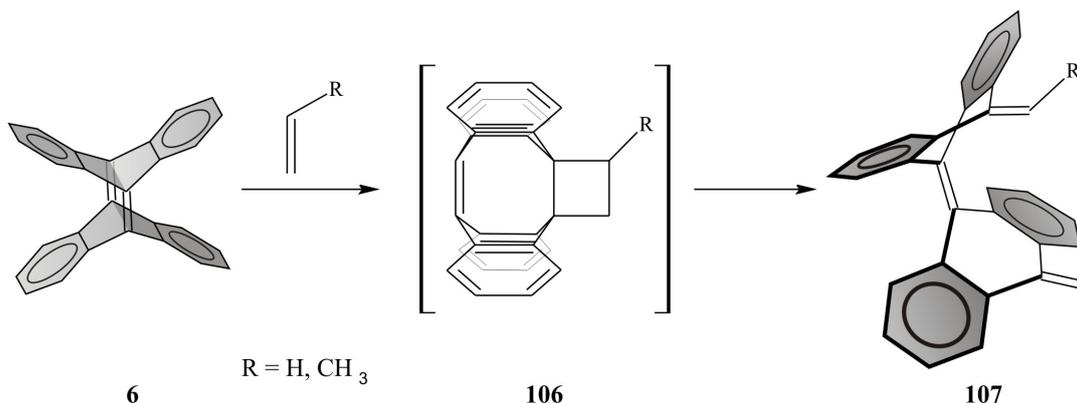
Schema 50: Eliminierungsversuche zur Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**; die basische Eliminierung von *O*-Mesitylsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **103a** mit Kalium-*tert*-butylat verlief erfolgreich mit einer Ausbeute von 32 %.

Die hier vorgestellte Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** ist einfach durchzuführen, benötigt keine schlecht handhabbaren Reagenzien und lieferte das bicyclische Dien **17** in einer Gesamtausbeute von ca. 10 % über insgesamt 5 Stufen. Das Dien **17** war so ohne große Schwierigkeiten im Maßstab von mehreren Gramm zugänglich. Die Synthese bietet einige Vorteile gegenüber bereits publizierten Strategien, die präparativ aufwändigere Methoden beinhalten.^[122]

3.5 Metathesereaktionen mit Tetradehydrodianthracen 6

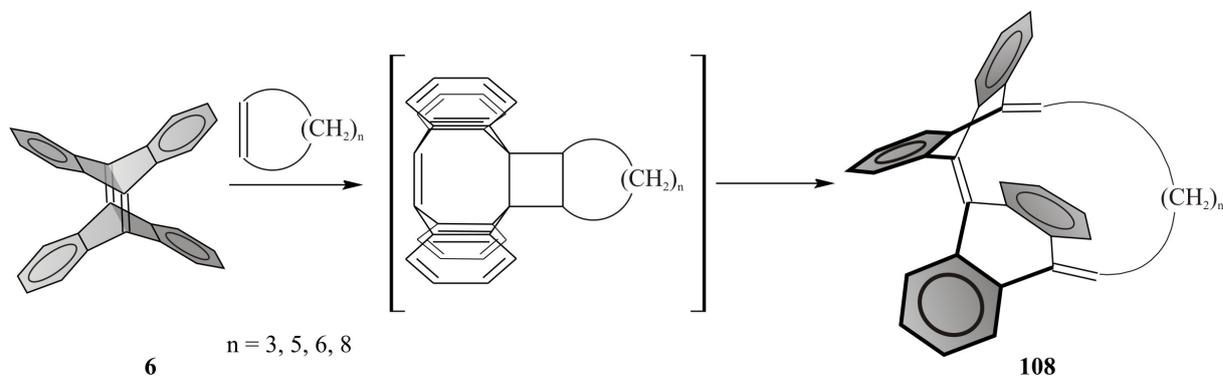
3.5.1 Photochemische Metathesereaktionen mit Tetradehydrodianthracen 6

Tetradehydrodianthracen **6** (TDDA) reagiert als hochreaktives Alken in photochemisch induzierten Metathesereaktionen. Die hierbei intermediär entstehenden Cyclobutanderivate **106** gehen meist direkt unter Ringöffnung in substituierte Bianthrachinodimethane **107** über (vgl. *Schema 51*).^[123]



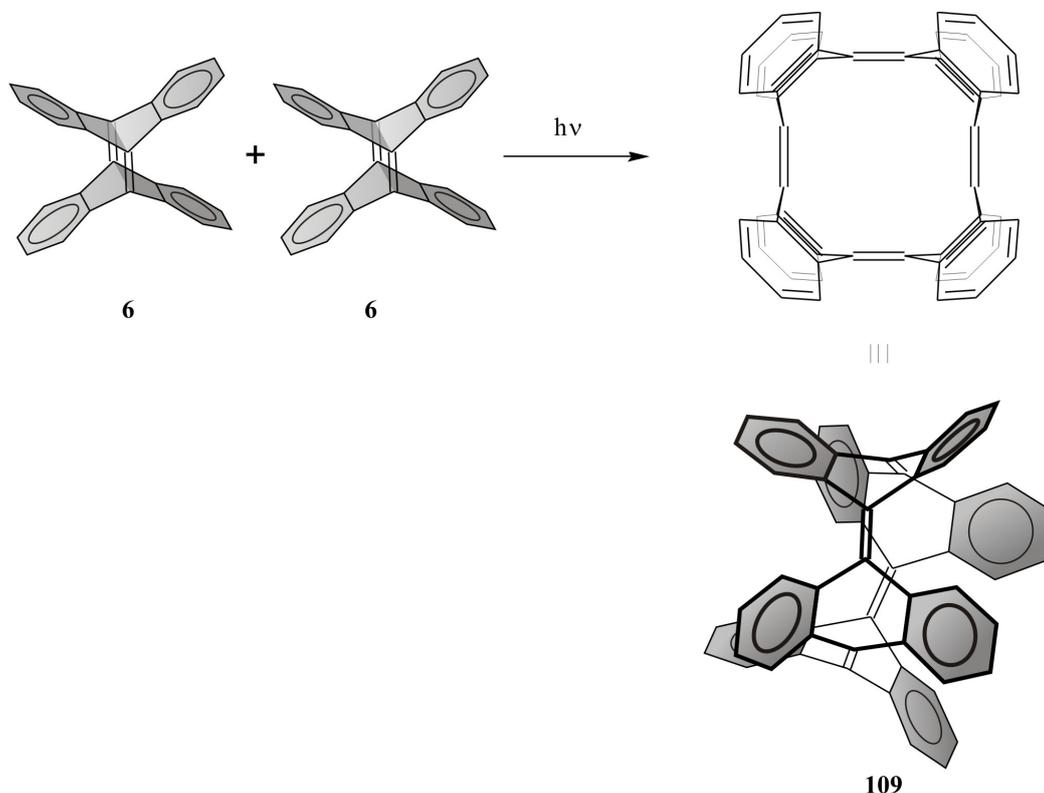
Schema 51: Metathese von TDDA **6** mit offenkettigen Olefinen unter Bildung von Bianthrachinodimethanen **107**.

Werden anstelle acyclischer Alkene in der Metathesereaktion cyclische Olefine eingesetzt, so entstehen cyclophanartig überbrückte Bianthrachinodimethane des Typs **108** (vgl. *Schema 52*). Verschiedene Cycloalkene wie beispielsweise Cyclopenten, Cyclohepten und Cycloocten wurden bereits erfolgreich mit TDDA **6** umgesetzt.^[123] Selbst mit Benzol und Acetylen geht TDDA **6** photochemische [2+2]Cycloadditionen ein.^[124]



Schema 52: Metathese von TDDA **6** mit cyclischen Olefinen und Bildung von cyclophanartig überbrückten Bianthrachinodimethanen **108**.

Unter Belichtung reagiert TDDA **6** mit sich selbst in einer photochemischen Metathese unter der Bildung eines Anthracentetramers **109**^[125] (vgl. *Schema 53*). Auch mit dem in *Kapitel 3.1.3* vorgestellten (CH)₄-Addukt **38** geht TDDA **6** eine Ringerweiterungsmetathese zum so genannten „Kammerphan“ ein.^[126]



Schema 53: Bildung des Anthracentetramers **109** durch Metathese von TDDA **6**.

Das UV-Spektrum von TDDA **6** zeigt eine Absorptionsbande bei 282 nm ($\epsilon = 1270$), welche vermutlich dem symmetrieverbotenen π - π^* -Übergang entspricht. Die π - π^* -Anregung ist der die Metathesereaktion einleitende Schritt. Ein generelles Problem bei Photoreaktionen mit TDDA **6** ist die Neigung des Systems, Bianthryl **110** zu bilden (vgl. Abbildung 59). Der Übergang von photochemisch angeregtem TDDA **6** in den Triplett-Zustand durch Intersystem Crossing (ISC) führt nach Ringöffnung zum Bianthryl-9,10'-diyl-Diradikal und anschließender Wasserstoffabstraktion (vermutlich aus dem Lösungsmittel) zu 9,10'-Bianthryl **110**. Ein weiterer Mechanismus, der zur Bildung von Bianthryl **110** führt, wäre die Anregung des Lösungsmittels bzw. des Reaktionspartners in der Kreuzmetathese in den Triplett-Zustand. Intermolekulare Energieübertragung regt möglicherweise TDDA **6** in den Triplettzustand an. Daher ist bei photochemischen Umsetzungen von TDDA **6** stets drauf zu achten, dass keine triplettensensibilisierenden Komponenten anwesend sind. Zusätzlich ist es

empfehlenswert, einen Triplettquencher wie beispielsweise Naphthalin zuzusetzen (vgl. *Abbildung 59*).

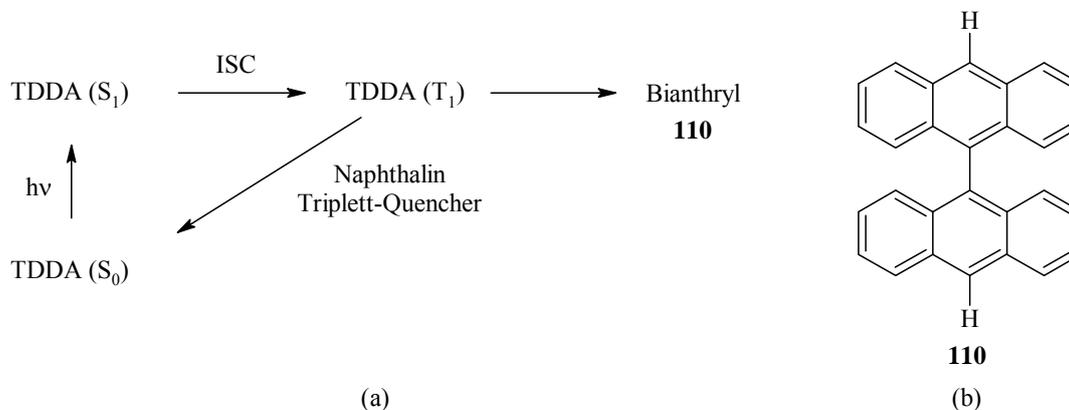
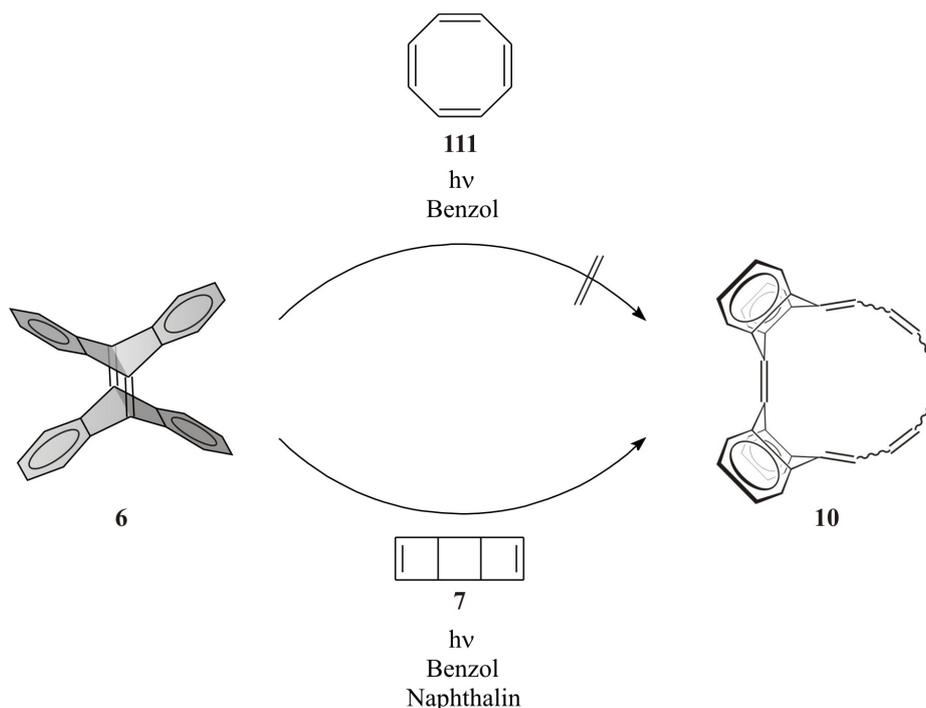


Abb. 59: (a) Photochemie von TDDA **6**; Anregung in den S_1 -Zustand führt nach Übergang in den T_1 -Zustand durch Intersystem Crossing (ISC) zur Bildung von Bianthryl **110**; Naphthalin wirkt als Triplett-Quencher und unterdrückt so die Bildung von Bianthryl **110**; (b) Struktur von 9,10'-Bianthryl **110**.

Der Mechanismus der Bildung von Bianthryl **110** aus TDDA **6** wurde durch Belichtungsexperimente in Gegenwart von Triplettensensibilisatoren (Acetophenon, Benzophenon, Aceton) gestützt. Hier entstand ausschließlich Bianthryl **110** als Produkt. Wurde das Experiment in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt, so wurde 9,10'- d_2 -Bianthryl gebildet. Belichtung in Tetrachlorkohlenstoff hingegen führte zur Bildung von 9,10'-Dichlorbianthryl. Quantenmechanische Rechnungen ergaben, dass der Triplettzustand des TDDA **6** kein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt, sondern ohne Aktivierungsbarriere zum Bianthryl-9,10'-diyl-Diradiakal öffnet.

Die Erkenntnisse aus den Arbeiten von *D. Ajami* verdeutlichen dies: Direkte Belichtung von TDDA **6** und Cyclooctatetraen **111** lieferte Bianthryl als ausschließliches Produkt. Wurde anstelle des Cyclooctatetraens **111** jedoch ein entsprechendes Syntheseäquivalent - *syn*-Tricyclooctadien **7** - eingesetzt und Naphthalin als Triplett-Quencher zugesetzt, verlief die Metathese erfolgreich (vgl. *Schema 54*).^[41]



Schema 54: Synthese eines Bianthrachinodimethanstabilisierten [16]Annulens **10** nach *D. Ajami et al.*.

3.5.2 Belichtungsapparatur

Der verwendete Photoreaktor ist schematisch in *Abbildung 60* dargestellt. Die Reaktionsmischung befindet sich in einem Glasreaktor, an dessen Unterseite ein Gaseinlass mit einer Glasfritte angebracht ist. Um während der Belichtung eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten und um in sauerstofffreier Atmosphäre belichten zu können, wird während der Belichtung Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet.

Der Quecksilber-Hochdruckstrahler befindet sich in einem Kühlmantel aus Quarzglas mit zusätzlichem Vakuum-Isoliermantel, um Belichtungen bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen.

Problematisch ist die Belichtung kleiner Volumina. Am effektivsten wird die Lösung direkt neben der Lampe bestrahlt. Die Reaktionslösung unterhalb der Lampe wird lediglich ineffektiv belichtet. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine Sperrflüssigkeit zugegeben. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde die Flüssigkeit Fluorinert[®] FC-40 der Firma Acros Organics verwendet (Gemisch aus Perfluortri-n-butylamin und Perfluor-n-dibutylmethylamin). Diese perfluorierte, inerte Flüssigkeit bildet

eine zweite Phase unterhalb der Reaktionslösung und füllt auf diesem Wege den ineffektiven Bereich des Photoreaktors. Hierdurch kann die Effizienz der Belichtung deutlich gesteigert werden.

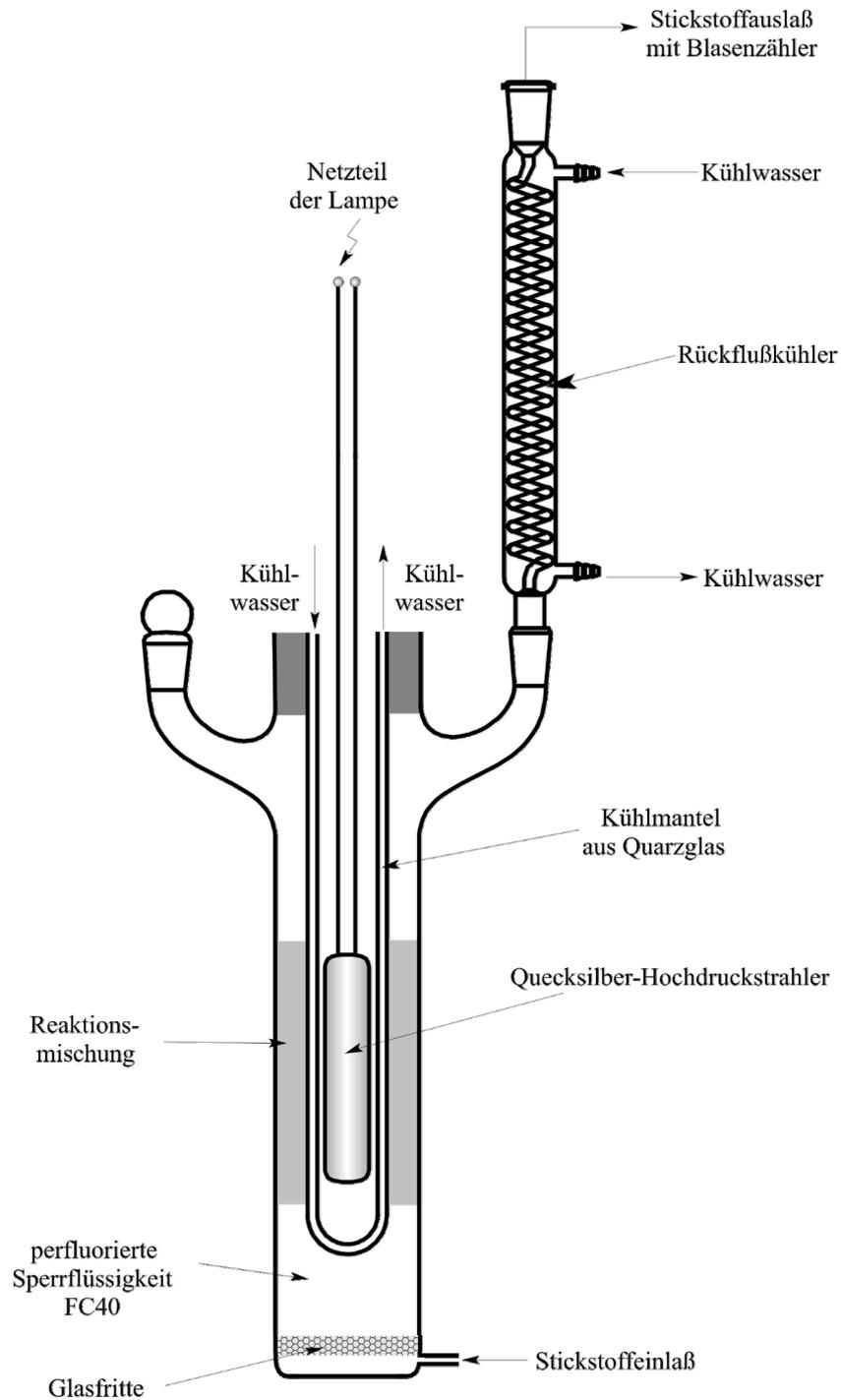
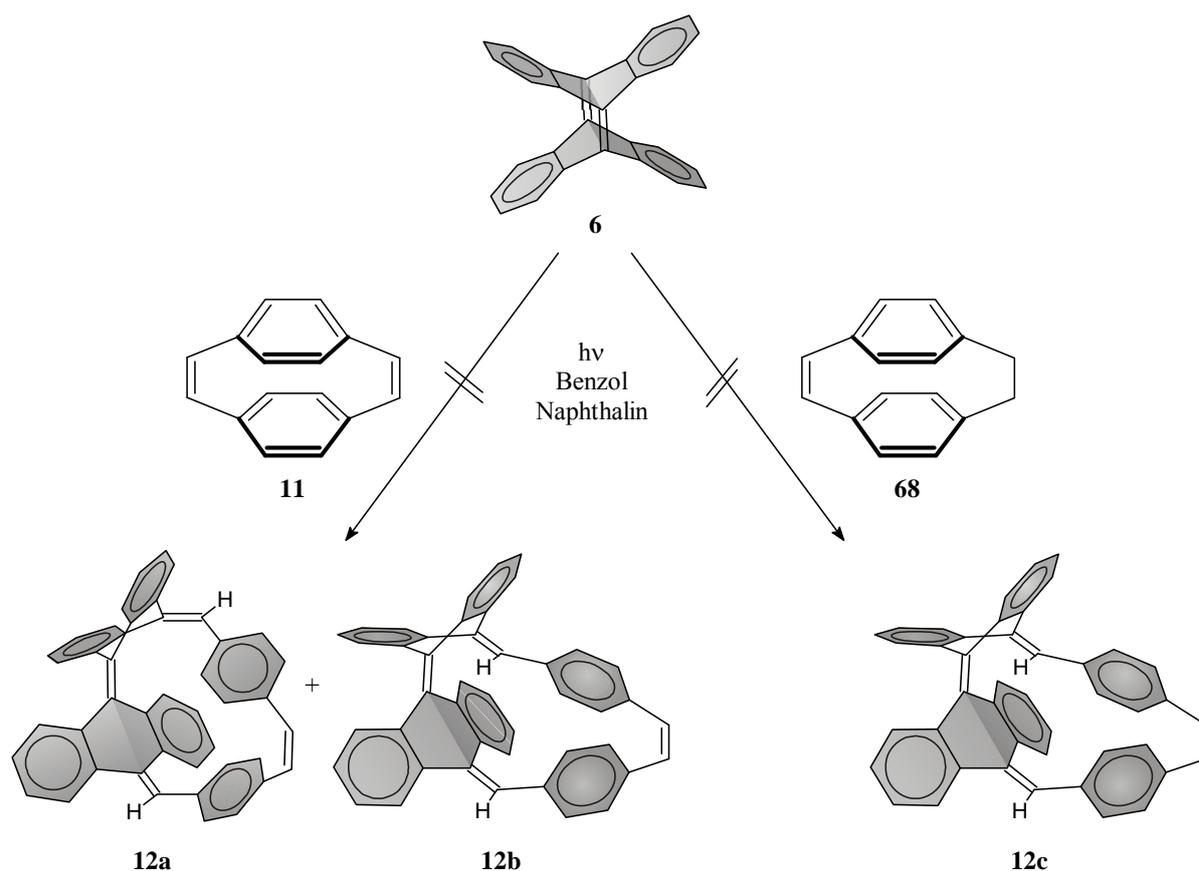


Abb. 60: Schematischer Aufbau eines für die Photoreaktionen verwendeten Reaktors; Durchmischung wird durch einen Stickstoffstrom gewährleistet; um bei der Belichtung kleiner Volumina die Effektivität zu steigern, wurde ggf. eine perfluorierte Sperrflüssigkeit verwendet.

3.5.3 Metatheseversuche von TDDA **6** und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** und [2.2]Paracyclophan-1-en **68**

In einem Photoreaktor wie er im vorangegangenen *Kapitel 3.5.2* beschrieben wurde, wurde TDDA **6** mit einem Überschuß von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** mit einem Quecksilberhochdruckstrahler belichtet. Als Lösungsmittel diente Benzol und als unverzichtbarer Triplettquencher Naphthalin (vgl. *Schema 55*). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Filtration an Kieselgel wurde das Produktgemisch mittels analytischer HPLC untersucht. Weder für [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** noch für [2.2]Paracyclophan-1-en **68** konnte eine Umsetzung festgestellt werden. Bianthryl **110** war das ausschließlich gebildete Produkt. Die Cyclophane wurden stets praktisch quantitativ zurückerhalten. *Abbildung 61* zeigt das HPLC-Chromatogramm des Rohproduktes der Belichtung von TDDA **6** und [2.2]Paracyclophan-1-en **68**.



Schema 55: Geplante Synthese eines möbiusaromatischen Kohlenwasserstoffs; Metathese zwischen TDDA **6** und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** könnte den potentiell möbiusaromatischen **12a**, bzw. den hückelaromatischen Kohlenwasserstoff **12b** bilden (links); Wird [2.2]Paracyclophan-1-en **68** eingesetzt, könnte das nicht vollständig konjugierte Addukt **12c** erhalten werden.

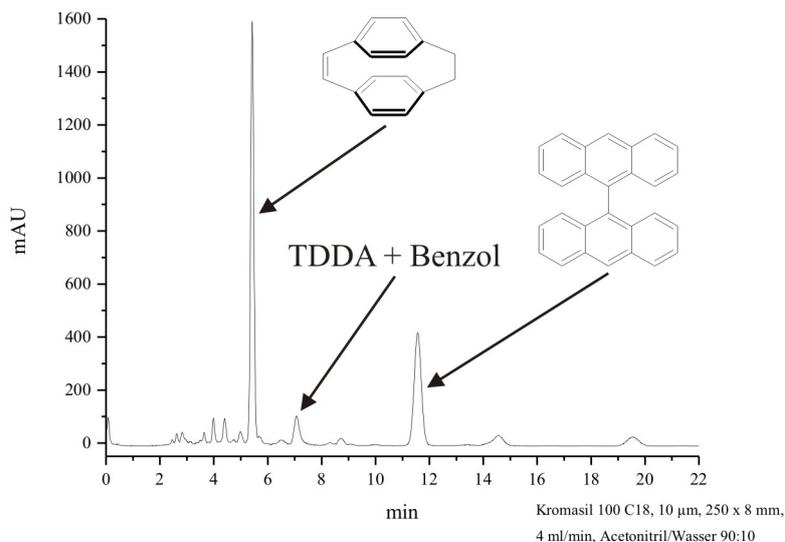


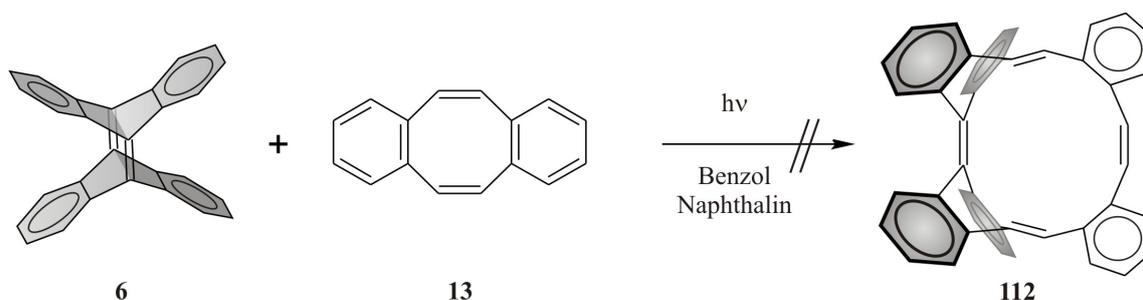
Abb. 61: HPLC-Chromatogramm der Belichtung von TDDA **6** und [2.2]Paracyclophan-1-en **68**; Bianthryl **110** und das Benzoladdukt von TDDA **6** sind die einzigen nachweisbaren gebildeten Produkte.

Eine Erhöhung der jeweiligen Konzentration der Cyclophane **11** bzw. **68** führte nicht zur Bildung eines Metatheseproduktes. Die Cyclophane wurden stets zurückerhalten. Neben Bianthryl **110** war in einigen wenigen Fällen das Benzoladdukt^[123] von TDDA **6** das einzige nachweisbare zusätzliche Produkt. Eine Lösung für dieses Problem konnte nicht gefunden werden. Obwohl sowohl das Cyclophandien **11** als auch das entsprechende -monoene **68** über eine relativ gespannte, isolierte Doppelbindung verfügen, waren alle Versuche eine Metathese durchzuführen erfolglos. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Doppelbindungen der ungesättigten Cyclophane **11** und **68** sterisch stark abgeschirmt sind. TDDA **6** selbst ist ebenfalls ein sterisch stark anspruchsvolles System. Vermutlich ist dieses Problem der Grund für das Scheitern aller Bemühungen. Aus dieser Problematik erwuchs der Ansatz, die Cyclophansysteme zu modifizieren, um den sterischen Anspruch zu verringern.

3.5.4 Metatheseversuche von TDDA **6** und *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** und *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**

Photochemische Umsetzung

Bei der photochemischen Umsetzung von *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** und TDDA **6** konnte keinerlei Umsetzung zwischen TDDA **6** und dem [8]Annulen **13** festgestellt werden (vgl. *Schema 56*). Letzteres wurde praktisch quantitativ zurückgewonnen (vgl. *Abbildung 62*). Neben nicht umgesetztem **13** war Bianthryl **110** als Zersetzungsprodukt von TDDA **6** das einzige isolierbare Produkt. Obwohl die stilbenartigen Doppelbindungen des *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraens **13** sterisch deutlich besser zugänglich erschienen als es für [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** zu erwarten war, fand auch hier keinerlei Cycloaddition statt.



Schema 56: Der erfolglose Versuch zur photochemischen Metathese zwischen TDDA **6** und *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13**.

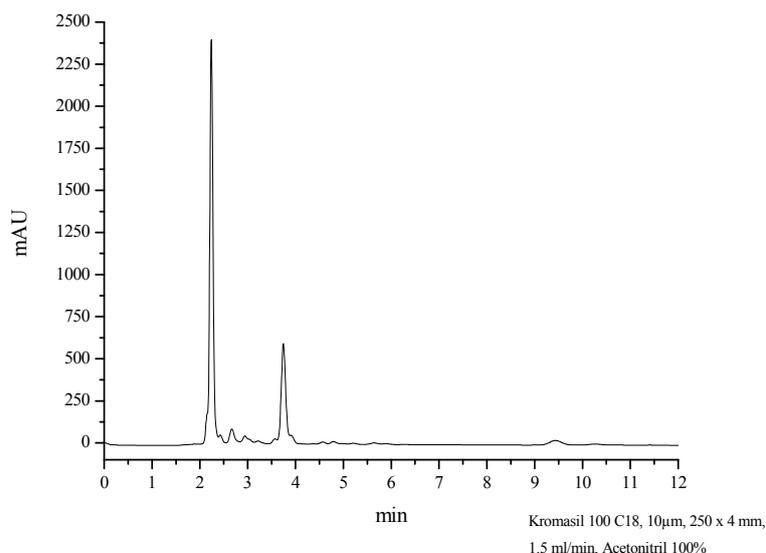
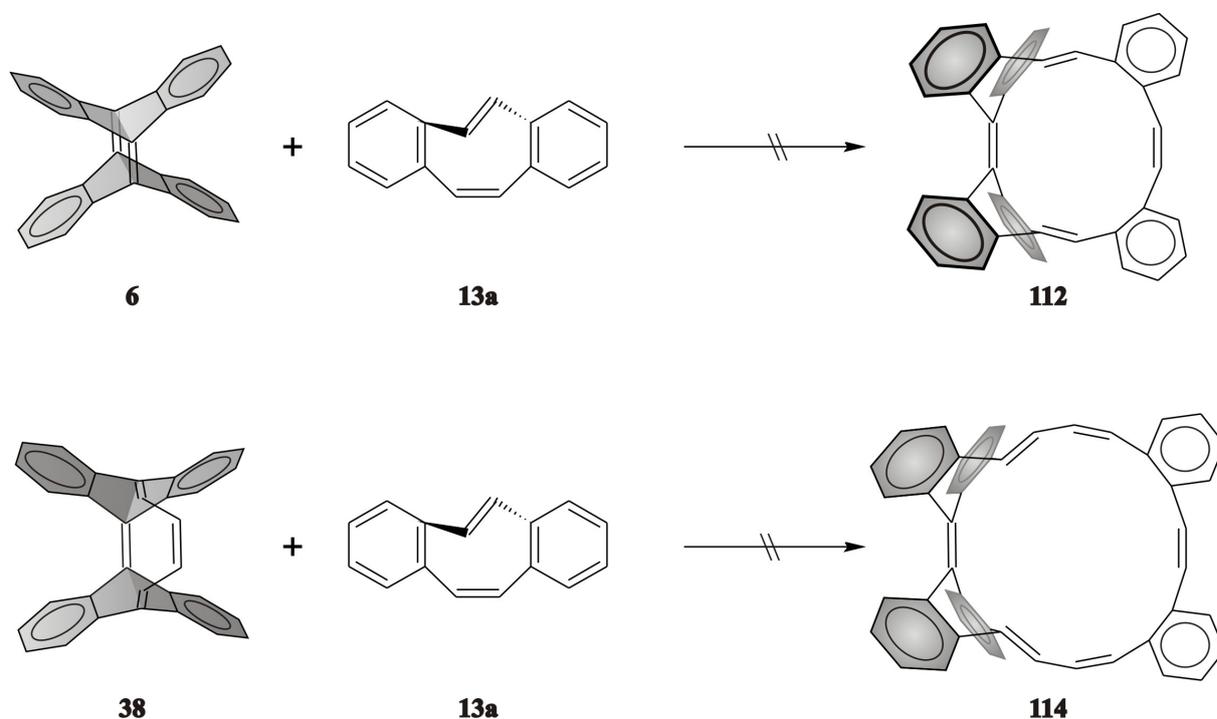


Abb. 62: HPLC-Chromatogramm der rohen Produktmischung der photochemischen Metathese von TDDA **6** und *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13**; Bianthryl **110** (3.7 min) und nicht umgesetztes *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** (2.2 min) die einzigen enthaltenen Komponenten.

Thermische Umsetzungen

Die thermische Dimerisierung von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** zeigt eindeutig dessen Neigung zur formalen [2+2]Cycloaddition. Außerordentlich nützlich wäre es, wenn das gespannte **13a** die thermische Umsetzung auch gekreuzt mit Tetradehydrodianthracen **6** bzw. seinem entsprechenden (CH)₄-Addukt **38** durchführen würde (vgl. *Schema 57*). Die thermische Umsetzung würde eine Reihe von Vorzügen gegenüber Photoreaktionen mit TDDA **6** bieten. Auf diesem Wege würde sich ein experimentell einfacher Zugang zu bianthrachinodimethan-stabilisierten Annulenen ergeben. Trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen konnte keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen werden. Um ausschließen zu können, dass sterische oder elektronische Effekte für den Misserfolg verantwortlich waren, wurde *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** mit *cis*-Cycloocten **113** umgesetzt. Weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhter Temperatur konnte eine Reaktion zwischen **13a** und dem Cycloalken **113** nachgewiesen werden. *Tabelle 7* gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche.



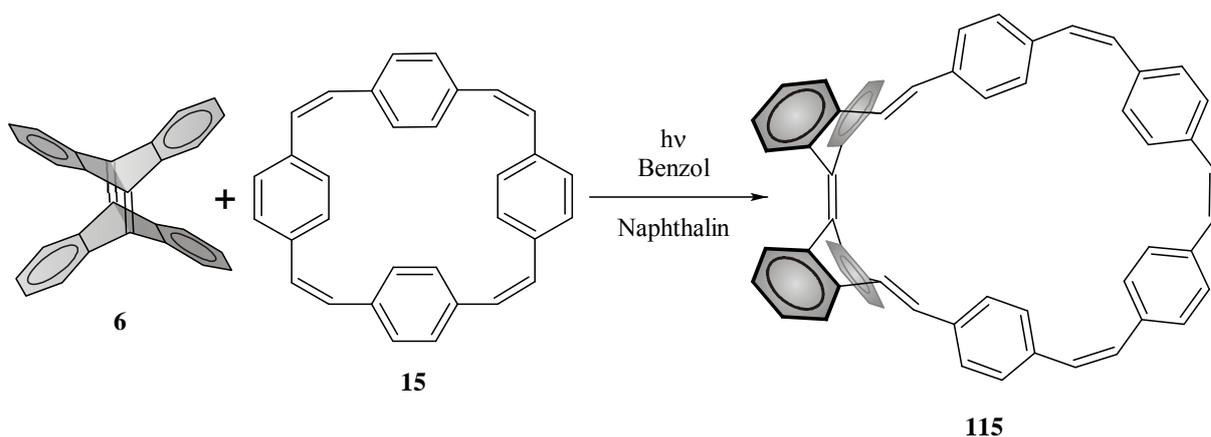
Schema 57: Durchgeführte Umsetzungen von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** mit Tetradehydrodianthracen **6** und dem (CH)₄-Addukt **38**. Keine der untersuchten Varianten (vgl. *Tabelle 7*) führte zum gewünschten Erfolg.

Tabelle 7: Durchgeführte Umsetzungen von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** mit Tetradehydrodianthracen **6** bzw. dem (CH)₄-Addukt **38**

Reaktionspartner	Bedingungen	Produkt nachweisbar?	
<i>cis,trans</i> - 13a	TDDA 6	Kugelmühle	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	TDDA 6	Δ, Benzotrifluorid	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	TDDA 6	Δ, DMSO	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	TDDA 6	Δ, DMF	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	TDDA 6	Dichlormethan, RT, Grubbs 1 st	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	(CH) ₄ -Addukt 38	Toluol, RT	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	(CH) ₄ -Addukt 38	Kugelmühle	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	(CH) ₄ -Addukt 38	Dichlormethan, RT, Grubbs 1 st	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	<i>cis</i> -Cycloocten 113	Überschuß <i>cis</i> - Cycloocten, RT	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	<i>cis</i> -Cycloocten 113	Überschuß <i>cis</i> - Cycloocten, Reflux	Nein

3.5.5 Metathese von TDDA **6** und [2₄]Paracyclophantetraen **15**

Das Paracyclophantetraen **15** erwies sich in Voruntersuchungen als photostabil und somit für photochemische Metathesen geeignet. Anders als es bei den [2.2]Paracyclophan-Systemen der Fall war, konnte zwischen Tetradehydrodianthracen **6** und [2₄]Paracyclophantetraen **15** tatsächlich eine Umsetzung festgestellt werden (vgl. *Schema 58*). Die Photoreaktion lieferte eine Vielzahl von Produkten. Trotz großer Anstrengungen konnte keines der Produkte isoliert und zweifelsfrei charakterisiert werden. Massenspektrometrische Untersuchungen der Produkte zeigten durchaus die Bildung eines Additionsproduktes der zu erwartenden Masse. Jedoch konnte dieses Additionsprodukt nicht zweifelsfrei charakterisiert werden, da die Additionsprodukte nur in geringer Ausbeute gebildet wurden. Für dieses Problem konnte bisher keine Lösung gefunden werden.



Schema 58: Photochemische Metathese von TDDA **6** und [2₄]Paracyclophantetraen **15**; Massenspektrometrische Untersuchungen deuteten auf die Bildung des Produktes **115** hin, eine zuverlässige Charakterisierung schlug jedoch fehl.

Obwohl das Metatheseprodukt **115** nicht abschließend charakterisiert werden konnte, so zeigen die Untersuchungen jedoch recht eindeutig, dass vermutlich sterische Gründe über den Erfolg bzw. den Misserfolg der photochemischen Metathesen zwischen Cyclophanen und TDDA **6** entscheiden. Im Vergleich zu [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** und *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** ist die Struktur von [2₄]Paracyclophantetraen **15** deutlich weniger rigide. Eine Verdrillung der Phenylringe gegen die stilbenartigen Doppelbindungen findet hier nachweislich statt. Hierdurch werden die Doppelbindungen von **15** für TDDA **6** zugänglich, und ein Metatheseprodukt ist zumindest massenspektrometrisch nachweisbar.

Dennoch verläuft die Umsetzung mit äußerst geringen Ausbeuten und es entsteht eine Vielzahl von Produkten. Dies macht eine zuverlässige und abschließende Beurteilung der Ergebnisse schwierig (vgl. *Abbildung 63*).

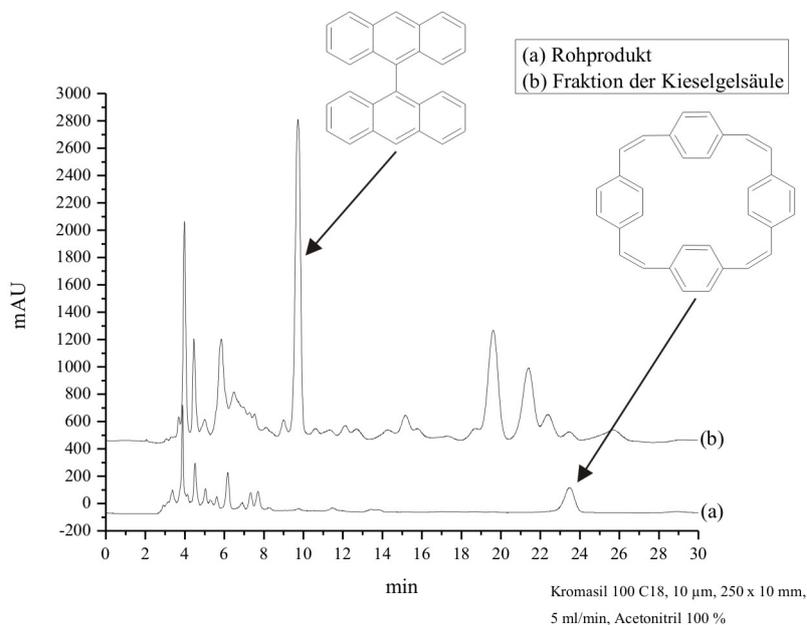
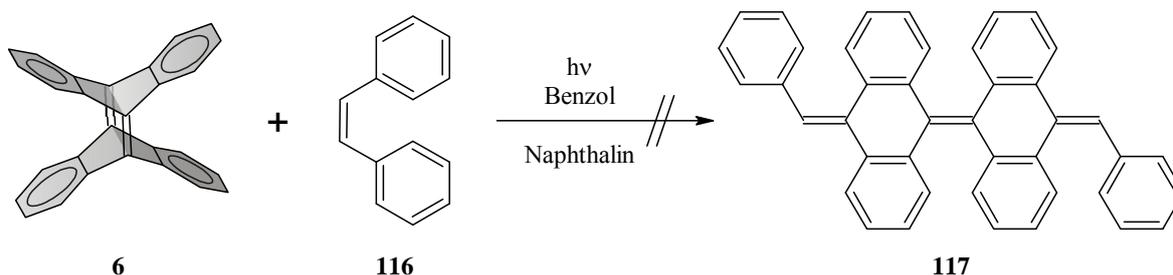


Abb. 63: HPLC-Chromatogramme der photochemischen Metathese von TDDA **6** und [2₄]Paracyclophantetraen **15**; (a) Rohe Produktmischung; (b) Chromatogramm der Produktmischung nach Abtrennung des überschüssigen Eduktes durch Chromatographie an Kieselgel.

3.5.6 Metatheseversuche von TDDA **6** und *cis*-Stilben **116**

Da die Metatheseversuche zwischen Cyclophanen und TDDA **6** ausnahmslos fehlschlagen, erschien es sinnvoll ein acyclisches System als Reaktionspartner für TDDA **6** auszuwählen. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit zu den Cyclophanen bietet sich *cis*-Stilben **116** als Modellsubstanz an. Die entsprechende Metathese würde das dibenzylidensubstituierte offenkettige Bianthrachinodimethan **117** liefern.

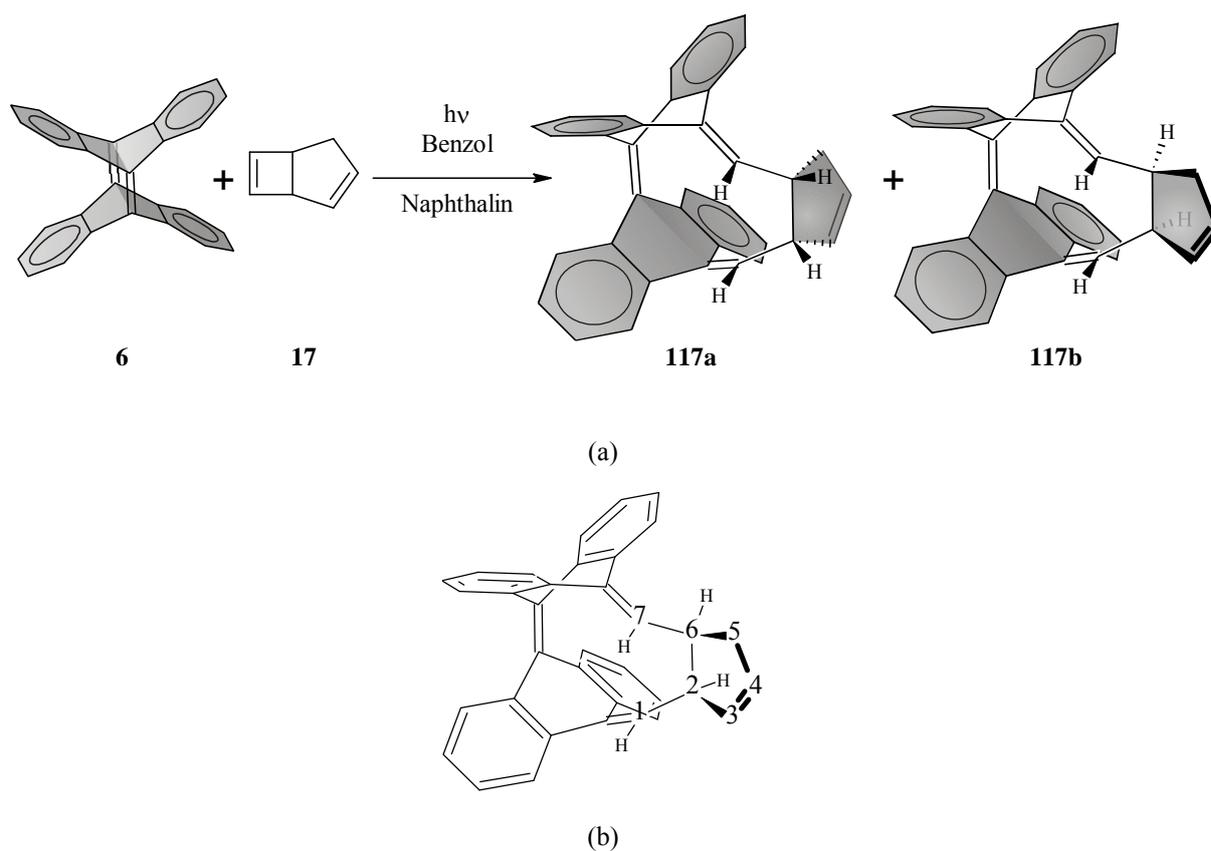


Schema 59: Geplante Metathese von TDDA **6** und *cis*-Stilben **116**.

Das thermodynamisch instabile *cis*-Stilben **116** steht unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht im photostationären Gleichgewicht mit dem stabileren *trans*-Isomer. Nichtsdestotrotz wurde reines *cis*-Stilben für die Metathese mit TDDA **6** verwendet, obwohl Isomerisierung zu befürchten war. Die Belichtung wurde analog zur Durchführung bei den Cyclophanen durchgeführt. Die einzigen nachweisbaren Produkte waren Bianthryl **110** und *trans*-Stilben. Dies zeigt recht eindeutig, dass die Metathesereaktion zwischen TDDA **6** und stilbenartigen Doppelbindungen, sei es in Cyclophanen oder in Stilben selbst, problematisch ist.

3.5.7 Metathese von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**

Um sicherzustellen, dass Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** für photochemische Metathesen geeignet ist, wurde eine Probe **17** mit einem Quecksilberniederdruckstrahler (15 W) belichtet. Auch nach 45 min wurde keine Umsetzung des Bicyclus **17** beobachtet. Das bicyclische System **17** erweist sich also als photostabil und für die Umsetzung mit Tetradehydrodianthracen **6** in einer photochemischen Metathese bestens geeignet.



Schema 60: Umsetzung von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** in einer photochemischen Metathese; (a) dargestellt sind das „*cis*“-*syn*- **117a** bzw. das „*cis*“-*anti*-Produkt **117b**; (b) Veranschaulichung des Nummerierungssystems, welches zur Beschreibung der Produktisomere herangezogen wird.

Bei der Umsetzung von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** in einer photochemischen Metathese steht man vor dem generellen Problem, dass hier für die Metathese zwei nicht äquivalente Doppelbindungen zur Verfügung stehen. Für das bicyclische System **17** kann man davon ausgehen, dass die Cyclobuten- im Vergleich zur Cyclopenten-Doppelbindung sowohl aus sterischen wie auch Ringspannungseffekten die höhere Reaktivität aufweist. TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]heptadien **17** wurden in einem Photoreaktor wie in *Kapitel 3.5.2* beschrieben

miteinander umgesetzt (vgl. *Schema 60*). Das erhaltene Produktgemisch wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel, gefolgt von Umkehrphasen-HPLC getrennt. Zwei Metatheseprodukte von **6** und **17** konnten erfolgreich isoliert und charakterisiert werden. Die Umsetzung erfolgt in diesem Fall jedoch nur mit niedrigen Ausbeuten, und die Produkte sind nur leidlich stabil. Die Untersuchung der isolierten Produkte mittels Kernresonanzspektroskopie konnte zeigen, dass es sich um Metatheseprodukte handelt, die durch Umsetzung der Cyclobuten-Doppelbindung von **17** erhalten wurden (vgl. *Abbildung 65*). Im Folgenden wird die theoretische Betrachtung daher auf die Cyclobuten-Metatheseprodukte beschränkt.

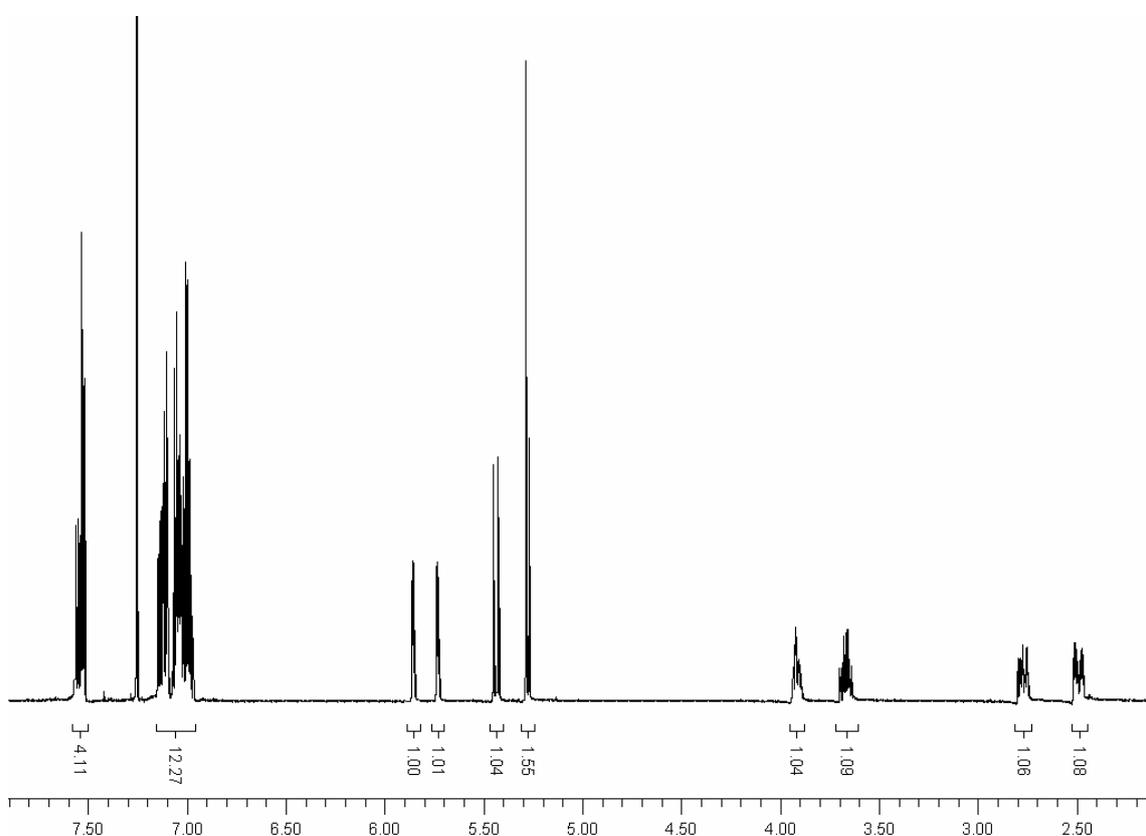


Abb. 65: ^1H -NMR-Spektrum des Metatheseproduktes von Tetrahydroanthracen **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**; Isomer mit einer HPLC-Retentionszeit von 6.1 min.

Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** ist ein chirales Molekül mit zwei Stereozentren. Zu jedem der im Folgenden besprochenen Konfigurationsisomere existieren zwei Enantiomere. Für die weiteren Untersuchungen ist dies jedoch nicht von Interesse. Weitaus wichtiger sind die Betrachtungen zu den unterscheidbaren Konfigurationsisomeren. Um die Isomere sinnvoll zu benennen, werden die Isomere, bei denen H-1 und H-7 (vgl. *Schema 60 (b)*) auf dieselbe Seite des Moleküls ragen, als „*cis*“-Isomere bezeichnet. Weisen H-1 und H-7 auf unterschiedliche

Seiten des Moleküls, so wird das Isomer mit „*trans*“ bezeichnet. Die relative Ausrichtung von H-1 zu H-2 bzw. H-6 zu H-7 wird mit *syn* bzw. *anti* bezeichnet.

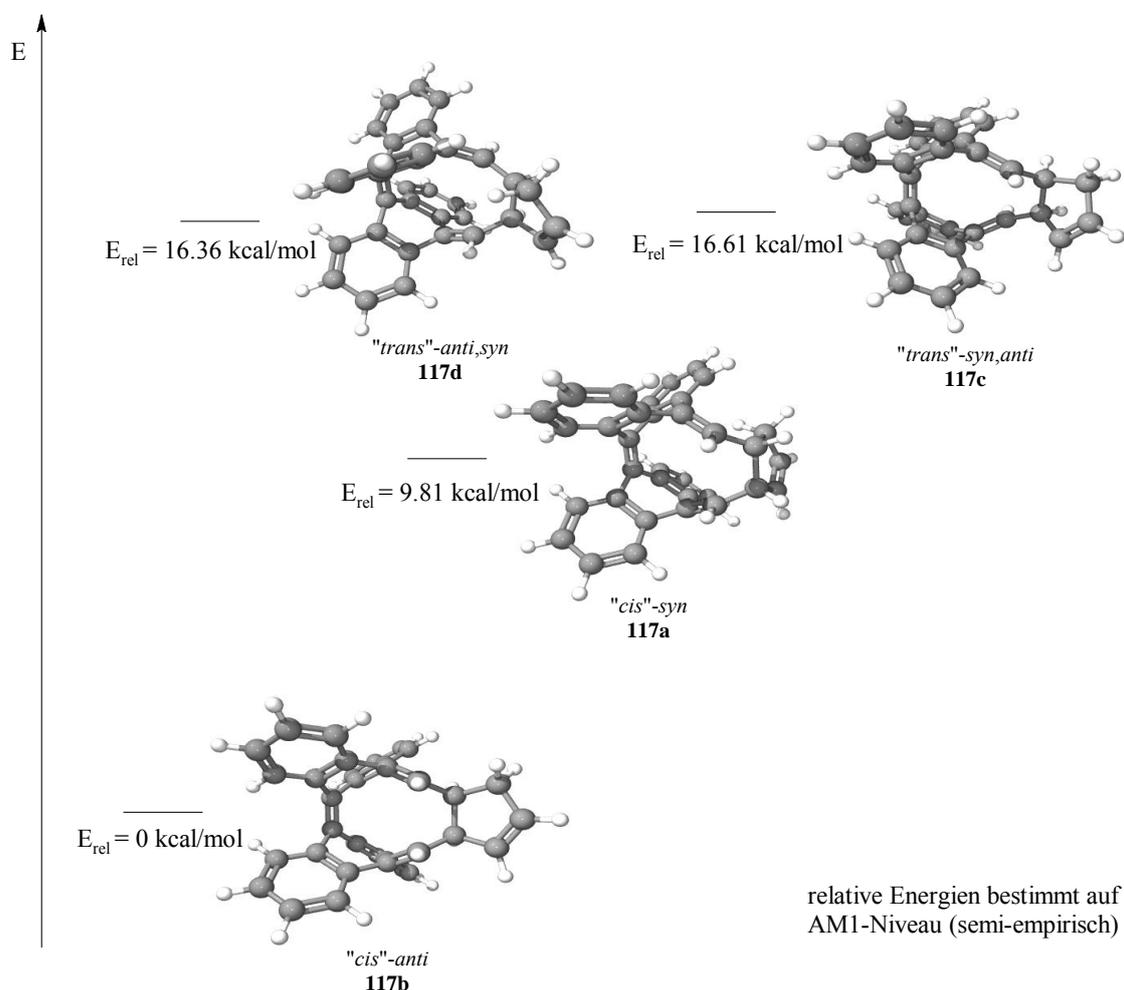


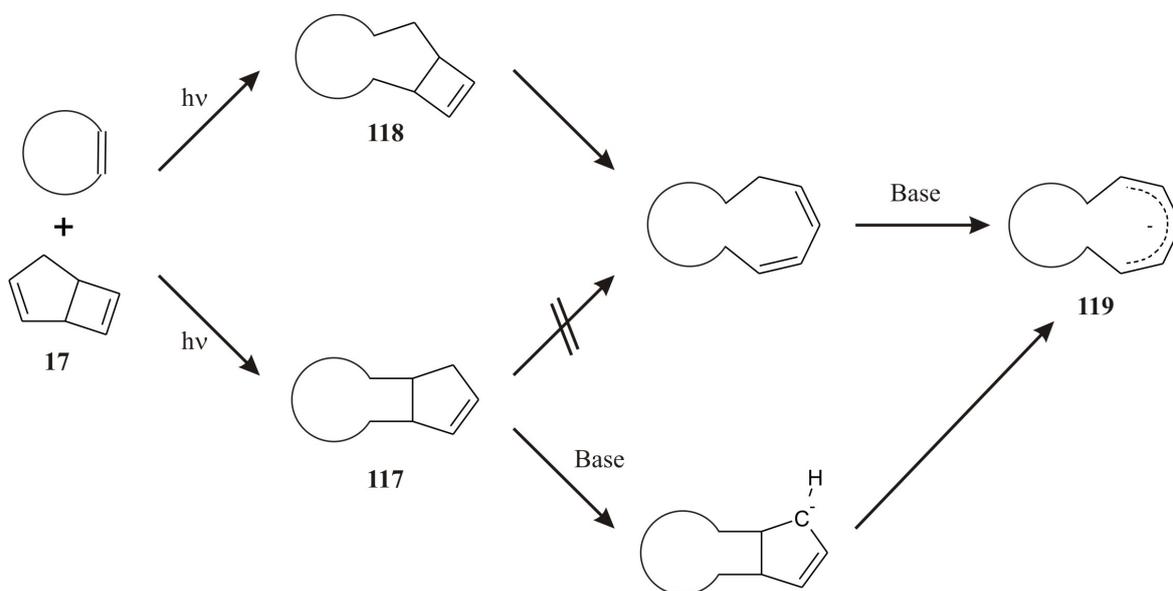
Abb. 64: Relative energetische Lage der vier denkbaren Konfigurationsisomere des Metatheseproduktes von Tetradehydrodianthracen **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**; die Strukturen wurden auf semiempirischem Niveau (AM1) geometrieoptimiert.

Vier denkbare Konfigurationsisomere des Metatheseproduktes **117** wurden auf semiempirischem Niveau (AM1) geometrieoptimiert und die relative energetische Lage verglichen (vgl. *Abbildung 64*). Das „*cis*“-*anti*-Isomer **117b** erweist sich als das stabilste. Geringfügig instabiler ist das „*cis*“-*syn*-Isomer **117a**. Weiterhin erhält man die Isomere „*trans*“-*syn,anti* **117c** und „*trans*“-*anti,syn* **117d** mit annähernd gleicher Energie. Diese theoretische Betrachtung der denkbaren Isomere legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den isolierten Produkten um die stabilen Isomere „*cis*“-*anti*- **117a** und „*cis*“-*syn*- **117b** handelt. Eine abschließende Zuordnung der Isomere könnte mittels Röntgenstrukturanalyse erreicht werden. Auch trotz einer Vielzahl von Versuchen war es leider nicht möglich, die

Metatheseprodukte **117a** und **117b** in Kristallen zu erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Auch eine Analyse der Kopplungskonstanten in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ließ keinen eindeutigen Schluss zu. Eine Lösung für dieses Problem konnte bisher nicht gefunden werden.

3.5.8 Deprotonierungsexperimente

Zur Überführung des Metatheseproduktes von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** in das geplante Bianthrachinodimethan-stabilisierte [15]Annulenion ist die Deprotonierung der Methylengruppe des Additionsproduktes nötig. Die Metathese von **6** und **17** lieferte nachweislich die Produkte, die durch Reaktion von TDDA **6** mit der reaktiveren Cyclobutendoppelbindung des Bicyclus **17** entstanden sind. Dies führt jedoch dazu, dass die Ringöffnung zum [15]Annulenion-Vorläufer verhindert wird. Der Cyclobutenring des Cyclopentenring-Metatheseproduktes könnte sowohl eine thermische als auch eine photochemische electrocyclische Ringöffnung zum Butadiensystem eingehen (vgl. *Schema 61*). Für den Cyclopentenring des Cyclobuten-Metatheseproduktes **117** steht diese pericyclische Reaktion jedoch nicht zur Verfügung. Die Methylengruppe des Metatheseproduktes **117** verhindert die electrocyclische Ringöffnung (vgl. *Schema 61*). Die Deprotonierung der Methylengruppe und anschließende electrocyclische Ringöffnung des entstehenden Allyl-Anions könnte dieses Problem lösen.



Schema 61: Schematische Darstellung der denkbaren electrocyclischen Ringöffnungen der Metatheseprodukte von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**.

Die Erzeugung eines Allyl-Anions aus einem Cyclopentensystem ist kein triviales Problem. Um geeignete Deprotonierungsbedingungen zu finden, wurden Modellsysteme ausgewählt, an denen erste Testreaktionen durchgeführt wurden. Fluoren, Inden und Cyclopenten wurden als Modellverbindungen verwendet. Die CH-Azidität steigt in der Reihe Cyclopenten < Inden < Fluoren. Die Kernresonanzspektren des Fluorenylanions und des Indenylanions sind bekannt.^[127] Daher wurden die Deprotonierungsexperimente mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Als Base wurde Natriumhydrid in deuteriertem Dimethylsulfoxid, also das Dimsyllanion verwendet. Nach vielseitigen Variationen der Reaktionsbedingungen, erwies sich die folgende Durchführung als die zu Favorisierende: Das Natriumhydrid (60 %) wurde mit Pentan behandelt, um das Mineralöl zu entfernen, abdekantiert und im Vakuum getrocknet. Das reine Natriumhydrid wurde mit deuteriertem Dimethylsulfoxid behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Zu dieser trüben Suspension wurde die CH-azide Komponente gegeben, anschließend über einen Spritzenfilter (PTFE, 0.45 μm) filtriert und ein Kernresonanzspektrum aufgenommen. Fluoren färbte sich bei Basenzugabe tief rot, Lösungen des Indenylanions sind tief blau gefärbt. *Abbildung 67* zeigt die Änderungen der Kernresonanzspektren von Inden während des Deprotonierungsexperimentes. Cyclopenten zeigte unter den oben erläuterten Bedingungen keinerlei Umsetzung. Nichtsdestotrotz wurde das Metatheseprodukt von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** ebenfalls mit der Dimsyllösung behandelt. Hier zeigte sich jedoch ebenfalls keinerlei Umsetzung. *Abbildung 68* zeigt die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren. Die geringfügigen Unterschiede der Spektren sind auf die unterschiedlichen Lösungsmittel zurückzuführen. Es konnte kein Hinweis auf die Bildung des Anions gefunden werden. Diese Bedingungen scheinen ungeeignet zur Erzeugung des Bianthrachinodimethanstabilisierten [15]Annulen-Anions **119**.

Als Alternative zu Natriumhydrid könnte möglicherweise auf metallorganische Reagenzien zurückgegriffen werden. *M. Schlosser* berichtete, dass durch Zusatz von Kalium-*tert*-butylat die Reaktivität von Alkyllithiumverbindungen deutlich gesteigert werden kann.^[128] Die Mischung von Kalium-*tert*-butylat und *n*-Butyllithium wird als Schlosser-Base bezeichnet und ist in der Lage, Allylsysteme und sogar reine Kohlenwasserstoffe zu metallieren.^[129] Entsprechende Vorversuche mit Cyclopenten verliefen erfolglos. Daher wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

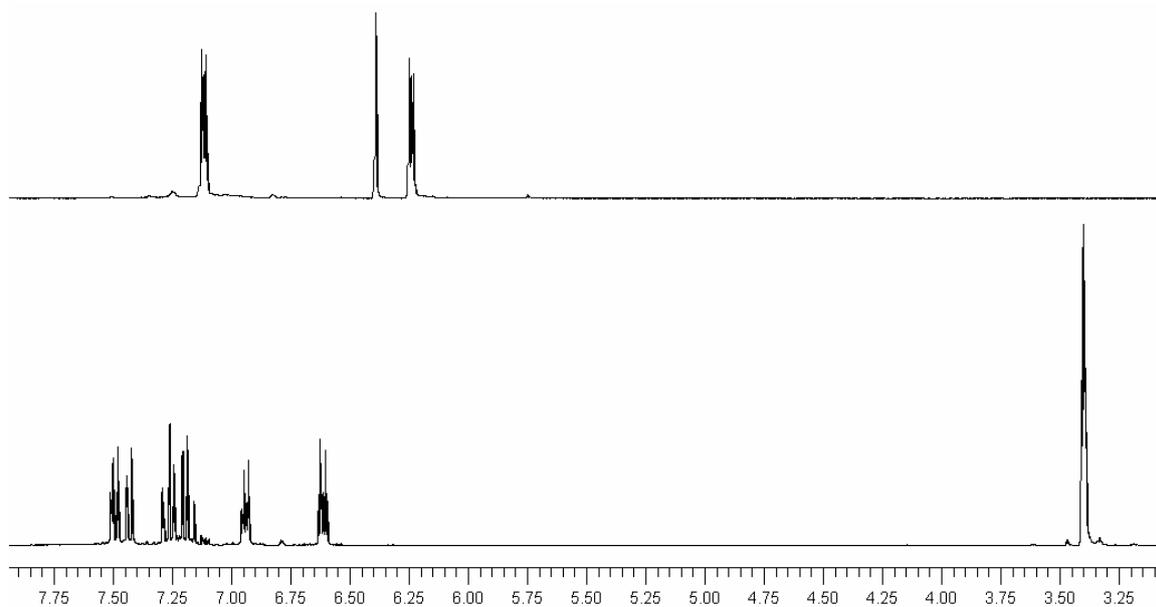


Abb. 67: ^1H -NMR-Spektrum von Inden (unten; 300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, DMSO, 300 K) und dem Indenylanion (oben; 500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, DMSO, 293 K).

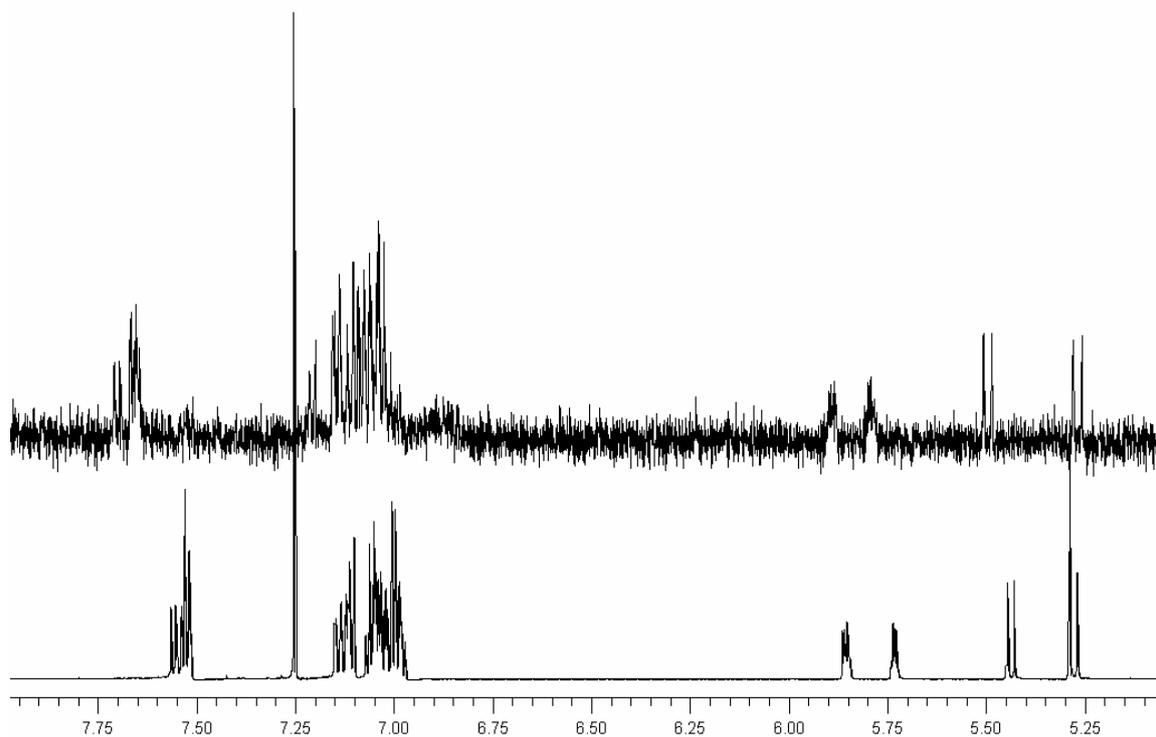


Abb. 68: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren des Metatheseproduktes von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** (unten; 600 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K) und das entsprechende Spektrum nach Behandlung mit dem Dimisylanion (oben; 500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, DMSO, 300 K).

3.5.9 Metatheseversuche von TDDA **6** und *O-p*-Toluolsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol **103** bzw. 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-2-en **104**

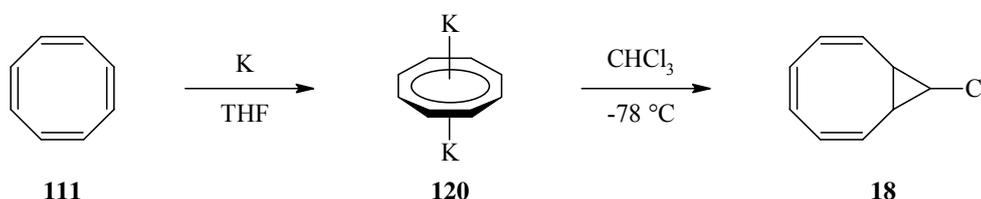
Die Metathese von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** zeigte die Neigung des Systems, bevorzugt mit der Cyclobuten-Doppelbindung zu reagieren. Die Versuche zur Öffnung des Cyclopentenrings im Additionsprodukt schlugen fehl (vgl. *Kapitel 3.5.7*). Eine Möglichkeit die hohe Reaktivität der Cyclobuten-Doppelbindung zu umgehen, ist diese Doppelbindung erst nach der Metathesereaktion einzuführen. *O-p*-Toluolsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **103** und 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en **104** sind in diesem Zusammenhang zwei viel versprechende Systeme. Beide bicyclischen Verbindungen wurden mit TDDA **6** in einer Photoreaktion umgesetzt.

O-p-Toluolsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **103** erwies sich bei Belichtung als instabil. Während der Belichtung färbte sich eine Probe des Sulfonats **103** sehr schnell schwarz. Die Belichtung mit TDDA **6** lieferte ein komplexes Produktgemisch, welches durch semipräparative Umkehrphasen-HPLC nicht erfolgreich getrennt werden konnte. Additionsprodukte waren nicht nachweisbar.

6-Brom-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en **104** hingegen erwies sich als photostabil. Das Hauptprodukt der Photoreaktion mit TDDA **6** war Bianthryl **110**. Eine Vielzahl von Produkten wurde gebildet, welche sich nur schwer trennen ließen. Es konnten massenspektrometrische Hinweise auf die Bildung von Additionsprodukten von TDDA **6** und dem bicyclischen Alkylhalogenid **104** gefunden werden. Eine vollständige Isolierung und Charakterisierung der Produkte war nicht möglich. Für dieses Problem konnte bisher keine Lösung gefunden werden.

3.5.10 Metatheseversuche von TDDA **6** und 9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **18**

Die Metathese von 9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **18** und TDDA **6** könnte einen interessanten Vorläufer eines Bianthrachinodimethan stabilisierten [17]Annulenkations liefern. Die Synthese des Bicyclus **18** ist von *T. J. Katz et al.* publiziert.^[130] Umsetzung von Cyclooctatetraen **111** mit elementarem Kalium in Tetrahydrofuran liefert das Dikaliumsalz des Cyclooctatetraendianions **120** (vgl. *Schema 62*). Umsetzung mit Chloroform ergibt das cyclopropanierte Produkt **18** als Gemisch des *anti*- und des entsprechenden *syn*-Isomers.^[14]



Schema 62: Synthese von 9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **18** nach *T. J. Katz et al.*.

Das *anti*-Isomer von 9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **18** wurde in einer photochemischen Metathese mit TDDA **6** umgesetzt. Das gebildete Hauptprodukt der Umsetzung ist Bianthryl **110**. Die Trennung des komplexen Produktgemisches ist überaus schwierig (vgl. *Abbildung 69*). Es konnten zwar Hinweise auf die Bildung von Additionsprodukten von TDDA **6** und dem Bicyclus **18** gefunden werden, eine zweifelsfreie Charakterisierung der Produkte schlug jedoch fehl. Vermutlich führen die konjugierten Doppelbindungen des Bicyclus **18** zu einer Vielzahl von Nebenprodukten. Weiterhin sind eine Reihe von Regioisomeren und *cis/trans*-Isomeren denkbar. Diese Faktoren machen die Aufarbeitung derart kompliziert, dass ein zweifelsfreier Nachweis eines Metatheseproduktes, geschweige denn deren vollständige Charakterisierung, unmöglich war. Eine Lösung für dieses Problem konnte bis jetzt nicht gefunden werden. Die Metathesepartner von TDDA **6** sollten über isolierte Doppelbindungen verfügen. Das konjugierte π -Elektronensystem des Bicyclus **18** könnte durchaus triplettensensibilisierende Eigenschaften aufweisen, was eine bevorzugte Bildung von Bianthryl **110** erklären würde. Ein denkbare Metatheseprodukt könnte in mehreren *cis/trans*-Isomeren vorliegen. Dies ist für die geplante Ionisierung des Systems mit Lewis-Säuren zwar unerheblich, da die Doppelbindungen in einem hypothetischen [17]Annulenkation vermutlich schnell isomerisieren. Jedoch würde *cis/trans*-

Isomerie die Trennung der Produkte deutlich erschweren. Auch thermische Nebenreaktionen wie beispielsweise Diels-Alder-Reaktionen zwischen TDDA **6** und dem Bicyclus **18** sind nicht auszuschliessen. Dies würde die Trennung der Produkte weiter erschweren. Der massenspektrometrische Hinweis auf die Bildung von Additionsprodukten zwischen TDDA **6** und 9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **18** lässt keinen Schluß darauf zu, ob die Reaktion photochemisch oder thermisch verlief.

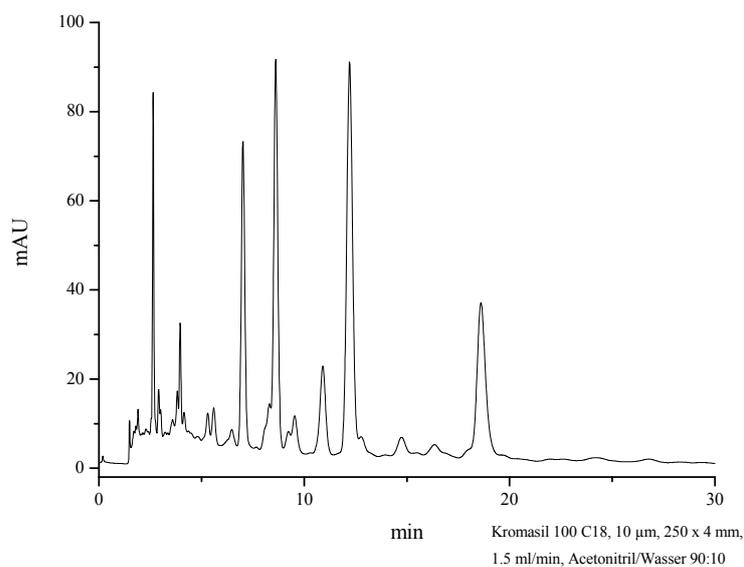


Abb. 69: HPLC-Chromatogramm der Umsetzung von TDDA **6** und Rohproduktes 9-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **18**; Rohprodukt nach Abtrennung des überschüssigen Eduktes und Bianthryl **110** durch Chromatographie an Kieselgel.

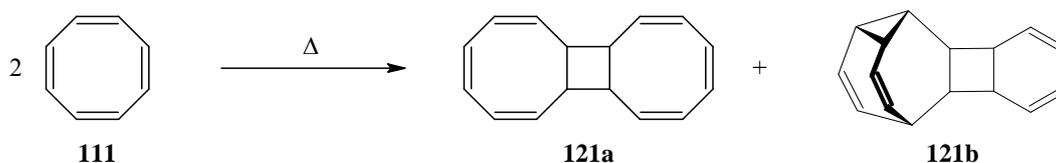
4 Möbius-Annulenkationen

4.1 [13]Annulenkation

4.1.1 Fluorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen 19

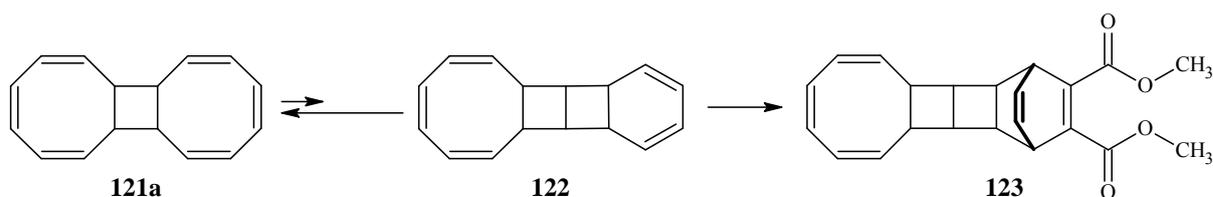
4.1.1.1 Synthese von Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen 19

Bereits bei Raumtemperatur, deutlich schneller jedoch bei höheren Temperaturen, dimerisiert Cyclooctatetraen **111** (vgl. *Schema 63*). Für diesen Prozess postulierte *G. Schröder* einen radikalischen Mechanismus.^[131] Im Zuge einer Doktorarbeit konnte *J. Siegwarth* die Struktur der Dimere **121a** und **121b** durch Röntgenstrukturanalyse bestätigen (vgl. *Schema 63*).^[14]



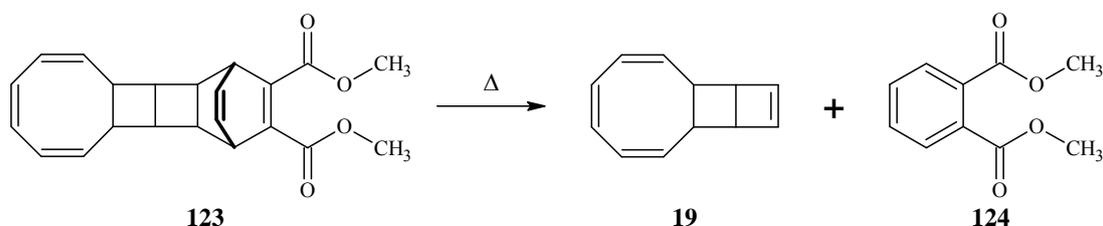
Schema 63: Die thermische Dimerisierung von Cyclooctatetraen **111** liefert als Hauptprodukte zwei Isomere eines Cyclooctatetraendimers **121a** und **121b**.

Das Cyclooctatetraendimer **121a** steht mit einem Valenzisomer **122** im Gleichgewicht. Ein electrocyclischer Ringschluss liefert das substituierte Cyclohexadien **122**, welches im Vergleich zum Dimer **121** eine deutlich erhöhte Reaktivität gegenüber Dienophilen aufweist. Wird der Tricyclus **121a** in siedendem Benzol mit Acetylendicarbonsäuredimethylester umgesetzt, so erhält man das Diels-Alder-Addukt **123** (vgl. *Schema 64*).^[14,132]



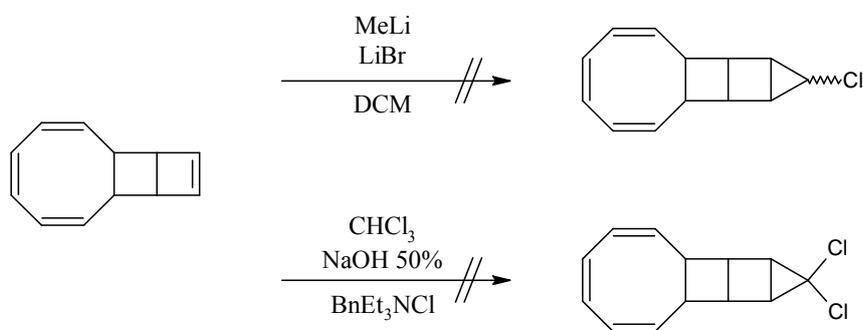
Schema 64: Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Cyclooctatetraendimer **121a** und Acetylendicarbonsäuredimethylester; der [4+2]Cycloaddition geht eine Valenzisomerisierung des Dimers **121a** voraus.

Wird das Diels-Alder-Addukt **123** auf 150 °C erhitzt, so geht es eine irreversible Retro-Diels-Alder-Reaktion zu Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19** und Dimethylphthalat **124** ein. Auf diesem Wege gelang es *G. Schröder et al.* auf eindrucksvoll einfache Weise, den Tricyclus **19** zu synthetisieren.



Schema 65: Retro-Diels-Alder-Reaktion des Diels-Alder-Adduktes **123** lieferte Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19** und Dimethylphthalat **124**.

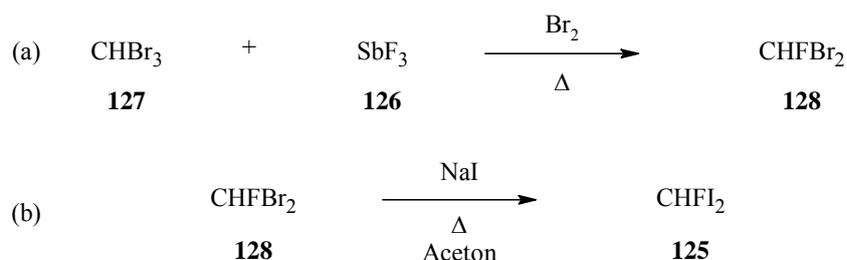
Sowohl *G. Schröder* als auch *J. Siegarth* untersuchten Halogencarbenadditionen an Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19**. Sämtliche Versuche verliefen bisher jedoch erfolglos (vgl. *Schema 66*).^[14] Eine mögliche Alternative könnte die Fluorcarbenaddition^[133] darstellen, welche häufig bessere Ausbeuten liefert als die Addition anderer Halogencarbene.^[134] Eine überaus erfolgversprechende Methode zur Addition von Fluorcarbenen an Alkene wurde von *J. M. Percy* publiziert.^[135] Hierbei wurde Diodfluormethan **125** als Carbenvorläufer verwendet. Für die Versuche zur Fluorcarbenaddition wurde im Rahmen dieser Arbeit die von *J. M. Percy* publizierte Methode verwendet.



Schema 66: Von *J. Siegarth* untersuchte Halogencarbenadditionen an den Tricyclus **19**.^[14]

4.1.1.2 Synthese von Diiodfluormethan **125**

Die Synthese von Diiodfluormethan **125** geht meist von Haloformen aus. Beispielsweise kann das Halogenmethan **125** durch Umsetzung von Iodoform mit Silberfluorid oder Quecksilberfluorid erhalten werden.^[136,137] Ein gängiges Fluorierungsreagenz ist Antimon(III)fluorid **126**,^[138] welches im Rahmen dieser Arbeit auch verwendet wurde. Die Umsetzung von Bromoform **127** mit **126** nach einer Methode, die von *M. Schlosser et al.* publiziert wurde,^[133,135] lieferte Dibromfluormethan **128** in zufriedenstellender Ausbeute. Diiodfluormethan **125** kann aus Dibromfluormethan **128** durch doppelten Finkelsteinaustausch mit Natriumiodid erhalten werden.^[135,139] Die Umsetzung findet in Aceton bei 100-110 °C im Glas-Druckrohr unter autogenem Druck statt (vgl. *Schema 67*).



Schema 67: Synthese von Diiodfluormethan **125**; (a) Fluorierung von Bromoform **127** mit Antimon(III)fluorid **126**; (b) doppelter Finkelsteinaustausch zum Diiodfluormethan **125**.

Der Finkelsteinaustausch erwies sich als Nadelöhr der Synthese von Diiodfluormethan **125**. Nur vergleichsweise kleine Mengen konnten umgesetzt werden, die Ausbeuten waren niedrig und die Reaktionszeit war mit acht Tagen recht lang. Um die Synthese effektiver durchführen zu können, wurde der Finkelsteinaustausch unter Mikrowellenbestrahlung untersucht. Aceton besitzt ein vergleichsweise hohes Dipolmoment, und Labormikrowellen erlauben das Arbeiten unter autogenem Druck. Daher erschien der Einsatz einer Mikrowelle des Typs CEM Fokussierte Mikrowellen Synthese™ System, Typ Discover als vielversprechende Variante. In einem Glas-Druckrohr wurden Dibromfluormethan **128** und Natriumiodid in Aceton vorgelegt und die Temperatur durch Mikrowelleneinstrahlung auf 115 °C erhöht. Um den Verlauf der Reaktion zu analysieren, bietet sich die Kernresonanzspektroskopie an. *Abbildung 70* zeigt den Verlauf der relativen Zusammensetzung der Reaktionsmischung, die durch Messung von ¹H-NMR-Spektren erhalten werden konnte.

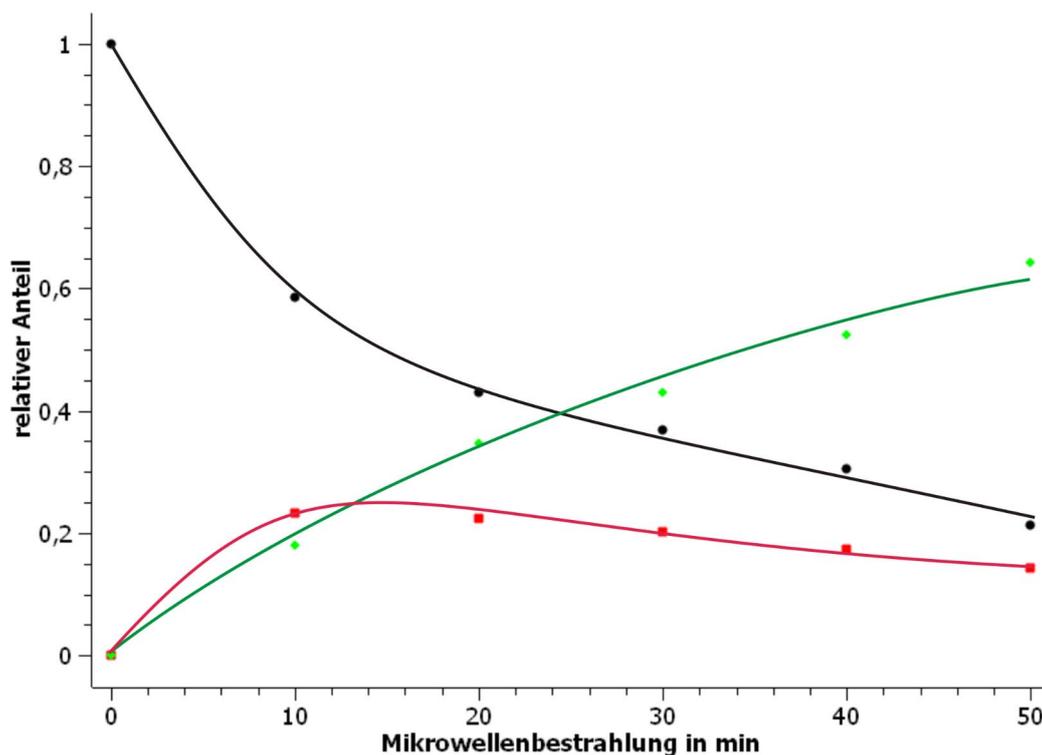
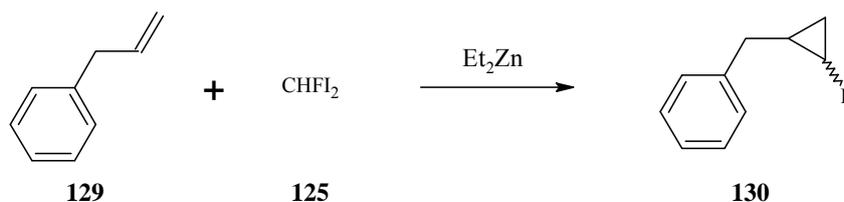


Abb. 70: Verlauf der relativen Produktzusammensetzung während der Finkelsteinreaktion von Dibromfluormethan **128** mit Natriumiodid in Aceton unter Mikrowellenbestrahlung; der relative Anteil wurde jeweils mittels NMR-Spektroskopie bestimmt: CHFBr₂ **128** (schwarz), CHFBrI (rot), CHFI₂ **125** (grün).

Der Verlauf der Zusammensetzung entspricht dem, was für eine zweistufige Reaktion zu erwarten war. So viel versprechend die Ergebnisse der Durchführung der Finkelsteinreaktion in der Mikrowelle auch erschienen, traten im Routinebetrieb der Umsetzung Probleme auf. Die Umsetzung ist zwar deutlich schneller als bei der klassischen Umsetzung, jedoch ist das Probenvolumen mit ca. 10 ml deutlich kleiner. Weiterhin sind die Ergebnisse nur schlecht reproduzierbar, und es kommt zur Bildung von Nebenprodukten. Der Einsatz einer Labormikrowelle für die doppelte Finkelsteinreaktion erweist sich somit als durchaus erfolgversprechend. Damit diese Methode jedoch routinemäßig eingesetzt werden kann, muss hier weiter optimiert werden.

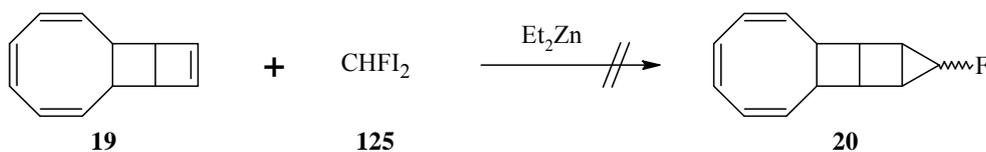
4.1.1.3 Fluorcarbenadditionen

Verschiedenste Methoden für die Erzeugung von Carbenen aus Halogenmethanen sind bekannt. Häufig kommen Bedingungen ähnlich der Simmons-Smith-Reaktion^[140] zum Einsatz. Zur Erzeugung des Monofluorcarbens kann Dibromfluormethan **128** beispielsweise mit Natriumhydroxid unter Bestrahlung^[135] oder mit aktiviertem Kupfer und Iod^[135,141] umgesetzt werden. Eine äußerst elegante Methode, die häufig sogar höhere Ausbeuten liefert, ist die Umsetzung von Diiodfluormethan **125** mit Diethylzink-Lösung.^[135,142] Im Rahmen dieser Arbeit wurde letztere Methode verwendet (vgl. *Schema 68*). Hierbei wird das Alken mit Diiodfluormethan **125** in Dichlormethan vorgelegt und kommerziell erhältliche Diethylzink-Lösung zugegeben. Um die Reaktionsbedingungen zu testen, wurde Allylbenzol **129** als Modellverbindung umgesetzt. Die Umsetzung lieferte die zwei zu erwartenden diastereomeren Fluorcyclopropane **130**.



Schema 68: Fluorcarbenaddition an Allylbenzol **129** als Modellverbindung; analog zur Simmons-Smith-Reaktion wird das Fluorcarben aus Diiodfluormethan **125** mit Diethylzink-Lösung erzeugt; zwei diastereomere Fluorcyclopropane **130** wurden erhalten.

Die Versuche zur Monofluorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19** wurden analog durchgeführt (vgl. *Schema 69*). In diesem Fall konnte jedoch keine Umsetzung des Tricyclus **19** festgestellt werden, sondern das Startmaterial wurde unumgesetzt zurückerhalten. Folglich konnte auch die Fluorcarbenaddition das Problem bisher nicht lösen, einen [13]Annulenkationvorläufer aus Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19** zu erhalten. Obwohl der Tricyclus **19** über eine hoch reaktive Cyclobutendoppelbindung verfügt, war eine Carbenaddition bisher nicht möglich.

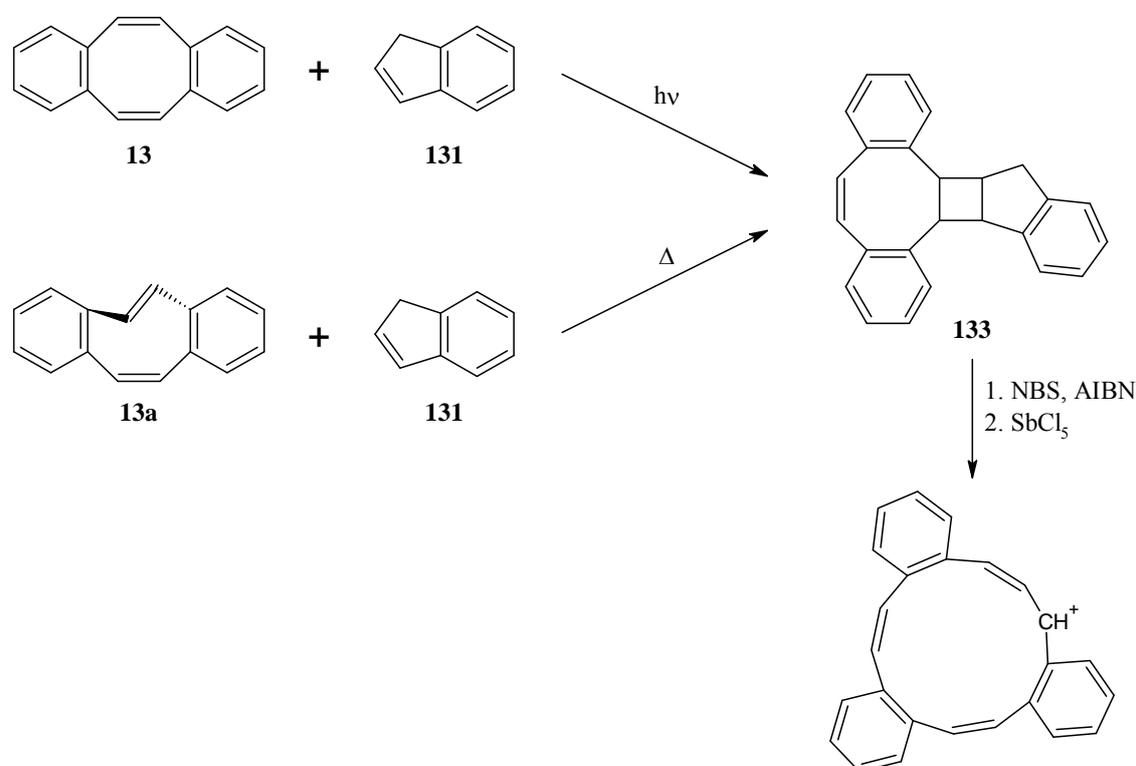


Schema 69: Versuch zur Monofluorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19**; das Fluorcyclopropan **20** war nicht nachweisbar.

4.2 Versuche zur Synthese des Tribenzo[13]annulenkations

Umsetzung von Dibenzocyclooctatetraen mit Inden 131

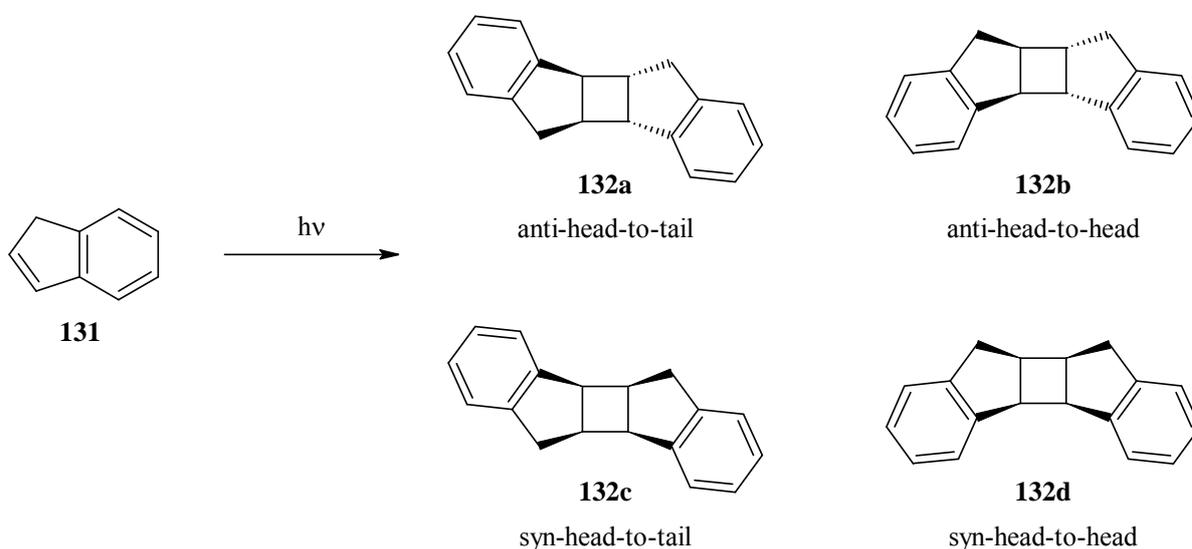
Eine weitere interessante [2+2]Cycloaddition wäre die Reaktion von Dibenzocyclooctatetraen **13** mit Inden **131**. Die photochemische Dimerisierung von Inden **131** ist bekannt.^[143] Inden **131** reagiert in Gegenwart von Benzophenon als Photosensibilisator in einer [2+2]Cycloaddition zu den vier denkbaren Indendimeren **132a-d**, die in *Schema 71* dargestellt sind.



Schema 70: Möglicher Syntheseweg zum Tribenzo[13]annulenkation.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die photochemische Dimerisierung von Inden **131** durchgeführt und die Dimere **132b** und **132d** erfolgreich isoliert (vgl. *Schema 71*). Auch Kreuzmetathesen von Inden **131** sind bekannt.^[144] Würde *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** eine thermische Cycloaddition bzw. *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** eine photochemische Metathese mit Inden eingehen, wäre dies ein eleganter Zugang zu einem Vorläufer des Tribenzo[13]annulenkations (vgl. *Schema 70*). Halogenierung der

Methylengruppe des Cycloadduktes **133** gefolgt von Halogenidabstraktion beispielsweise mit Antimonpentachlorid würde ein vollständig delocalisiertes Kation liefern, welches potentiell möbiusaromatisch sein könnte. Alternativ könnte die Cycloadditionsreaktion auch direkt mit 1-Brom-1*H*-inden^[145] durchgeführt werden. *Tabelle 8* gibt eine Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen von Inden **131** mit **13** bzw. **13a**. Allerdings konnte keine der angegebenen Reaktionen das gewünschte Kreuzprodukt liefern. Thermische Reaktionen mit *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** lieferten stets nur das Dibenzocyclooctatetraendimer **85a** und photochemische Umsetzungen mit dem ungespannten *cis,cis*-Isomer **13** lediglich Indendimere **132**^[146] und -polymere.



Schema 71: Photochemische Dimerisierung von Inden **131** lieferte die Regio- bzw. Stereoisomere **132a-d**.

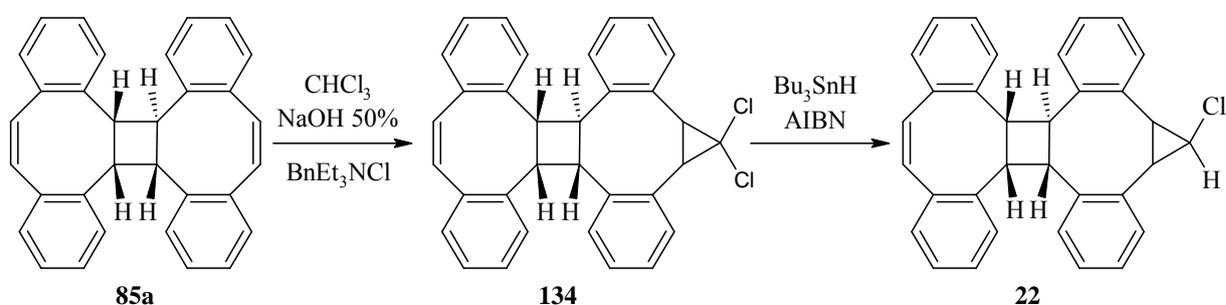
Tabelle 8: Durchgeführte Versuche zur Kreuzmetathese zwischen Dibenzocyclooctatetraen und Inden.

Reaktionspartner von Inden	Bedingungen	Kreuzprodukt nachweisbar
<i>cis,cis</i> - 13	$h\nu$, Benzol, Benzophenon	Nein
<i>cis,cis</i> - 13	$h\nu$, Überschuß Inden 131 , Benzophenon	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	Δ , Überschuß Inden 131 , RT	Nein
<i>cis,trans</i> - 13a	Δ , Überschuß Inden 131 , 120 °C	Nein

4.3 Tetrabenzo[17]annulenkation

4.3.1 Synthese des Kationenvorläufers

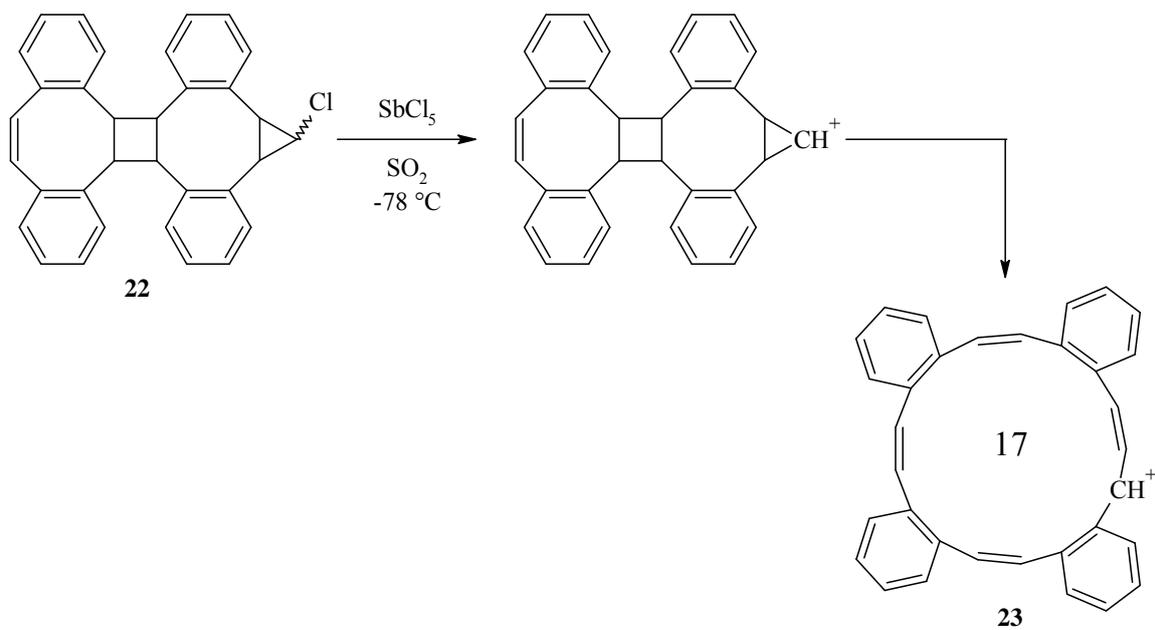
Im Rahmen einer Doktorarbeit führte *J. Siegwarth* eine Dichlorcarbenaddition an das C_1 -symmetrische Dibenzocyclooctatetraendimer **85a** durch. Interessanterweise reagiert nur eine der stilbenartigen Doppelbindungen mit dem Carben - die zweite erweist sich als unreaktiv. Die Reduktion des Dichlorcarbenadduktes **134** mit Tributylzinnhydrid lieferte das Monochlorcyclopropan **22** (vgl. *Schema 72*).^[14]



Schema 72: Synthese des möglichen Tetrabenzo[17]annulenvorläufers **22** nach *J. Siegwarth*.^[14]

4.3.2. Ionisierungsexperimente

J. Siegwarth verwendete für die Ionisierungsexperimente flüssiges Schwefeldioxid bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ als Lösungsmittel. Die Abstraktion des Chloridions wurde durch Zugabe von Antimonpentachlorid initiiert (vgl. *Schema 73*). Die farblose Lösung des Monochlorcyclopropans **22** färbt sich bei Zugabe des Antimonpentachlorids schlagartig tief rot. Zur Vervollständigung der Ionisation wurde die Lösung auf ca. $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (Siedepunkt von Schwefeldioxid) erwärmt. *Abbildung 71* zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der roten ionisierten Lösung. Eindeutig zu erkennen ist, dass die Signale der Ausgangsverbindung **22** komplett verschwunden sind. Das Spektrum zeigt lediglich drei breite Signale. Eine genaue Zuordnung dieser Signale ist jedoch schwierig. Da der Nachweis des Tetrabenzo[17]annulenkations **23** direkt aus der Lösung bislang nicht möglich war, wurden Abfangreaktionen verwendet, um das Kation **23** über gebildete Zersetzungsprodukte nachzuweisen.



Schema 73: Bildung des Tetrabenzocyclo[17]annulenkations **23** aus dem Monochlorcyclopropan **22** nach Abstraktion eines Chloridions gefolgt von einer Kaskade von Ringöffnungen.

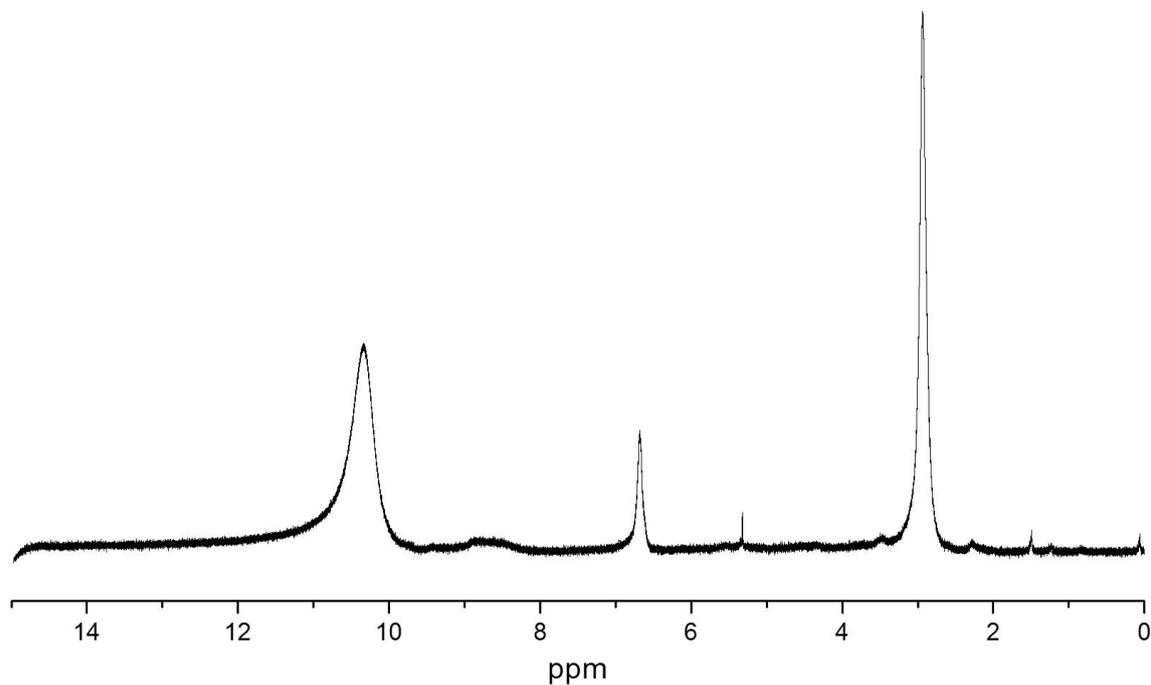
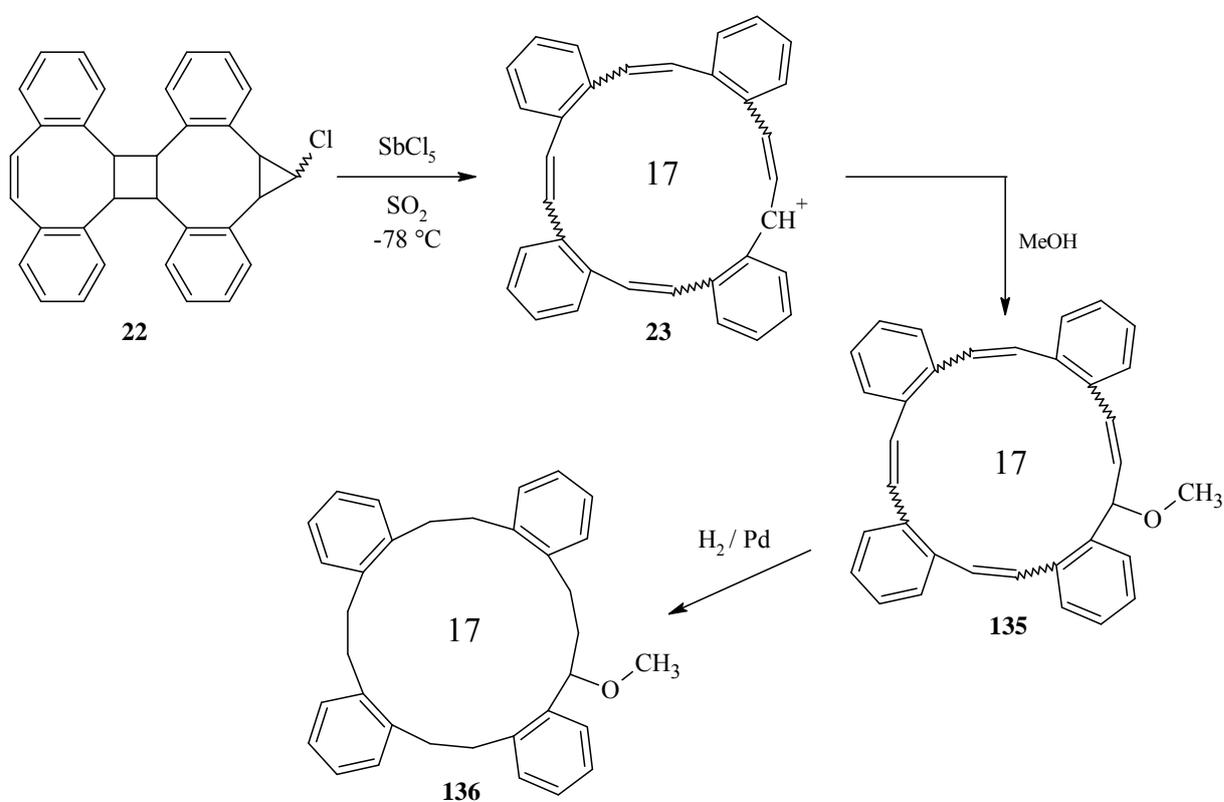


Abb. 71: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, SO_2 , CD_2Cl_2 (ext.), 253 K) des Monochlorcarbens **22** nach Zugabe von Antimonpentachlorid.^[14]

4.3.3 Abfangreaktionen des Tetrabenzol[17]annulenkations

Aufgrund der Schwierigkeiten, die bei der Charakterisierung des vermeintlichen Tetrabenzol[17]annulenkations **23** auftraten, wurden von *J. Siegwarth* verschiedene Abfangreaktionen untersucht.^[14] Hierbei wurde die rot gefärbte Kationenlösung mit einem geeigneten Reagenz versetzt, um das hoch reaktive Annulenkation **23** in eine möglichst stabile Verbindung zu überführen, die anschließend charakterisiert werden sollte. Auf diesem Wege könnte der Existenznachweis des Kations **23** indirekt erbracht werden.



Schema 74: Abfangreaktion des Tetrabenzol[17]annulenkations **23** mit Methanol; die anschließende katalytische Hydrierung der gebildeten *cis/trans*-Isomere könnte die Isolierung eines definierten Produktes deutlich erleichtern.

Als Abfangreagenz wurde beispielsweise Methanol verwendet, um das Kation **23** in den entsprechenden Methylether **135** zu überführen (vgl. *Schema 74*). Hier steht man jedoch vor einem beachtlichen Trennproblem. Man erhält ein komplexes Produktgemisch. Vermutlich wird eine Vielzahl von *cis/trans*-Isomeren gebildet, was die Aufarbeitung und

Charakterisierung erheblich erschwert. *Abbildung 72* zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Abfangproduktes der tiefroten Kationenlösung mit Methanol.

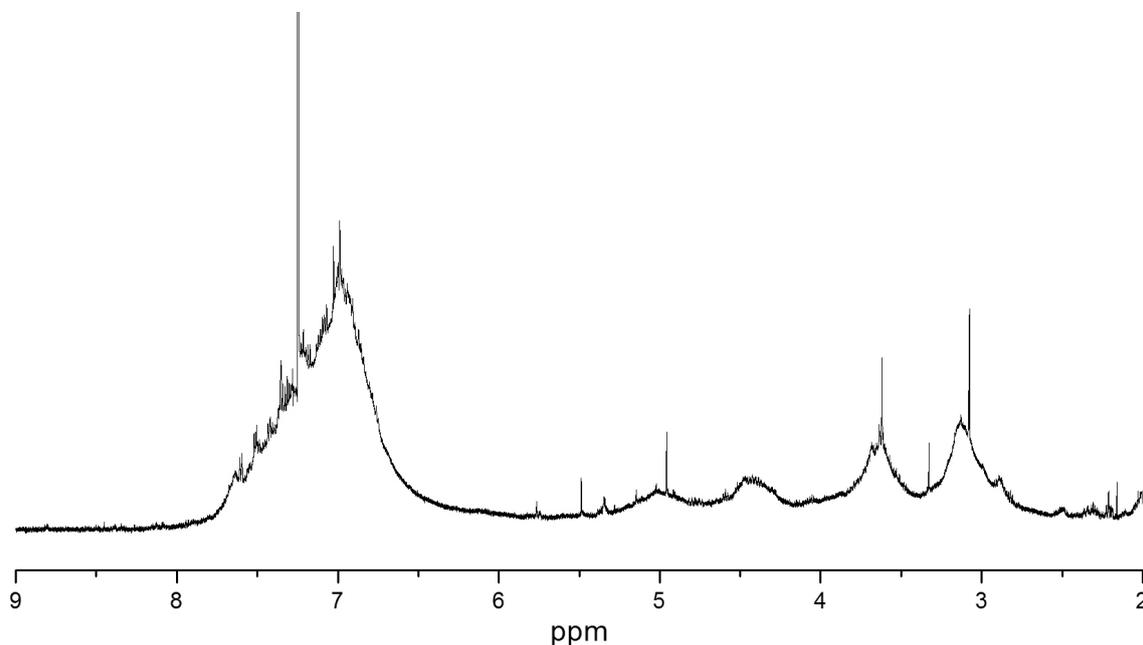


Abb. 72: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , TMS, 293 K) des Abfangproduktes des ionisierten Chlorcyclopropans **22** mit Methanol.^[14]

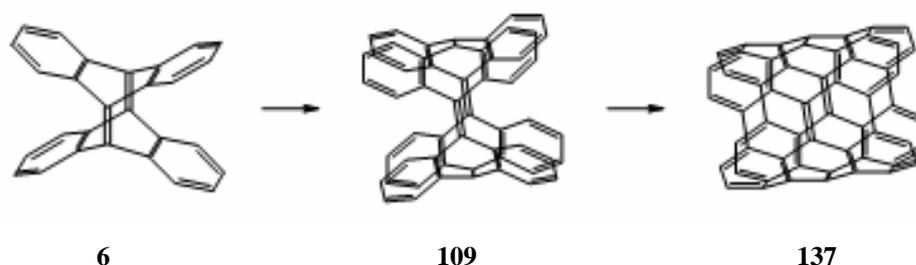
Eine mögliche Lösung dieses Problems könnte die katalytische Hydrierung des Gemisches darstellen. Durch Hydrierung fallen alle *cis/trans*-Isomere zum selben Produkt **136** zusammen. Dies könnte eine eindeutige Charakterisierung des Abfangproduktes ermöglichen und somit den Existenznachweis des Tetrabenzo[17]annulenkations **23** erbringen. Das Abfangprodukt wurde mit Wasserstoff und Palladium katalytisch hydriert. Das Trennproblem wurde hierdurch jedoch nicht gelöst. Man erhielt ein komplexes Gemisch, das nicht genauer charakterisiert werden konnte.

5 Versuche zur Synthese röhrenförmiger Aromaten

5.1 Allgemeines

Die rationale Synthese von gürtel- und röhrenförmigen Systemen auf Kohlenstoffbasis ist ein lebhaft untersuchtes Forschungsgebiet. Solche Verbindungen stellen Nanotube-Fragmente dar. Eine rationale Synthese solcher Systeme ist äußerst reizvoll, da sie über besondere Eigenschaften verfügen könnten. Möglicherweise könnten rational synthetisierte Nanotube-Fragmente als Kristallisationskeime in der Nanotube-Synthese dienen, um die bislang recht unselektive Bildung von Nanotubes in Richtung single-walled-Nanotubes mit definierter Größe zu verschieben.

Für den Aufbau eines röhrenförmigen Systems sind prinzipiell drei Strategien denkbar: 1. das Stapeln von Ringen; 2. das Zusammenfügen von Röhren-Teilstücken und 3. durch Ringerweiterungsmetathese. *M. Deichmann*^[23] untersuchte einen Ansatz, der die Strategie der Ringerweiterungsmetathese (REM) verfolgte. Ausgehend von TDDA **6** führte eine REM zum Anthracentetramer **109** (vgl. *Kapitel 3.5.1*). Achtfache Cyclodehydrierung sollte das Picotube **137** liefern (vgl. *Schema 75*), welches ein Fragment eines (4,4)armchair-Nanotubes darstellt. *M. Deichmann* verwendete hierfür unterschiedliche Methoden - nasschemische und pyrolytische. Das Picotube **137** als Cyclodehydrierungsprodukt konnte bisher jedoch nicht nachgewiesen werden.



Schema 75: Geplante Synthese eines Picotubes **137** von *M. Deichmann*.^[23]

Auf dem Gebiet der Synthese röhrenförmiger Moleküle durch Verknüpfung von Röhren-Teilstücken wurde bereits lebhaft geforscht. *M. Oda et al.* haben intensiv die Substanzklasse

der cyclischen *p*-Phenylacetylene untersucht. Ausgehend von $[2_n]$ Paracyclophan-*n*-enen ($n = 4, 6, 8$) erhielten sie nach Bromierung und Dehydrohalogenierung die entsprechenden $[2_6]$ - und $[2_8]$ -*p*-Phenylacetylene, die zwar instabil, aber dennoch isolierbar waren. ^[147,148] Das im deutlich gespanntere $[2_4]$ -*p*-Phenylacetylen konnten *M. Oda et al.* auf diesem Wege nicht synthetisieren. Aufgrund der beachtlichen Ringspannung konnten lediglich Abfangprodukte des Tetraais isoliert werden.

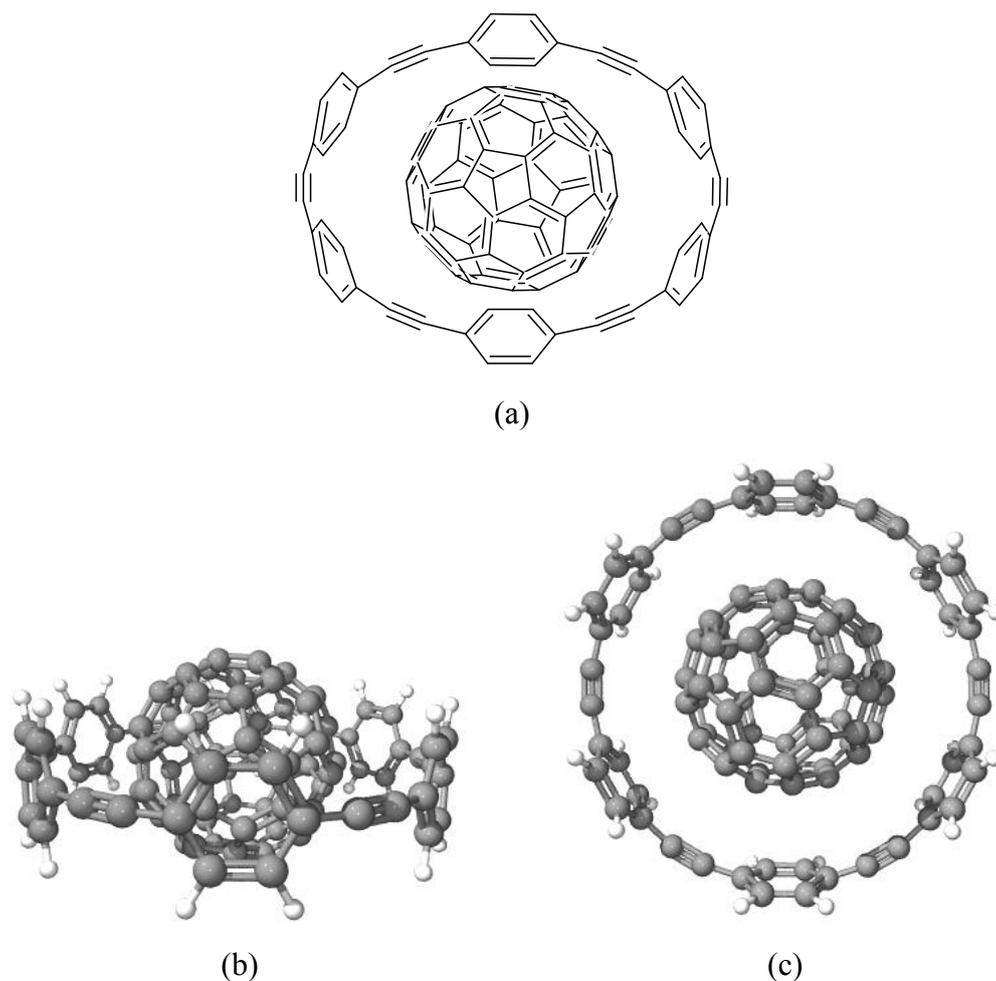
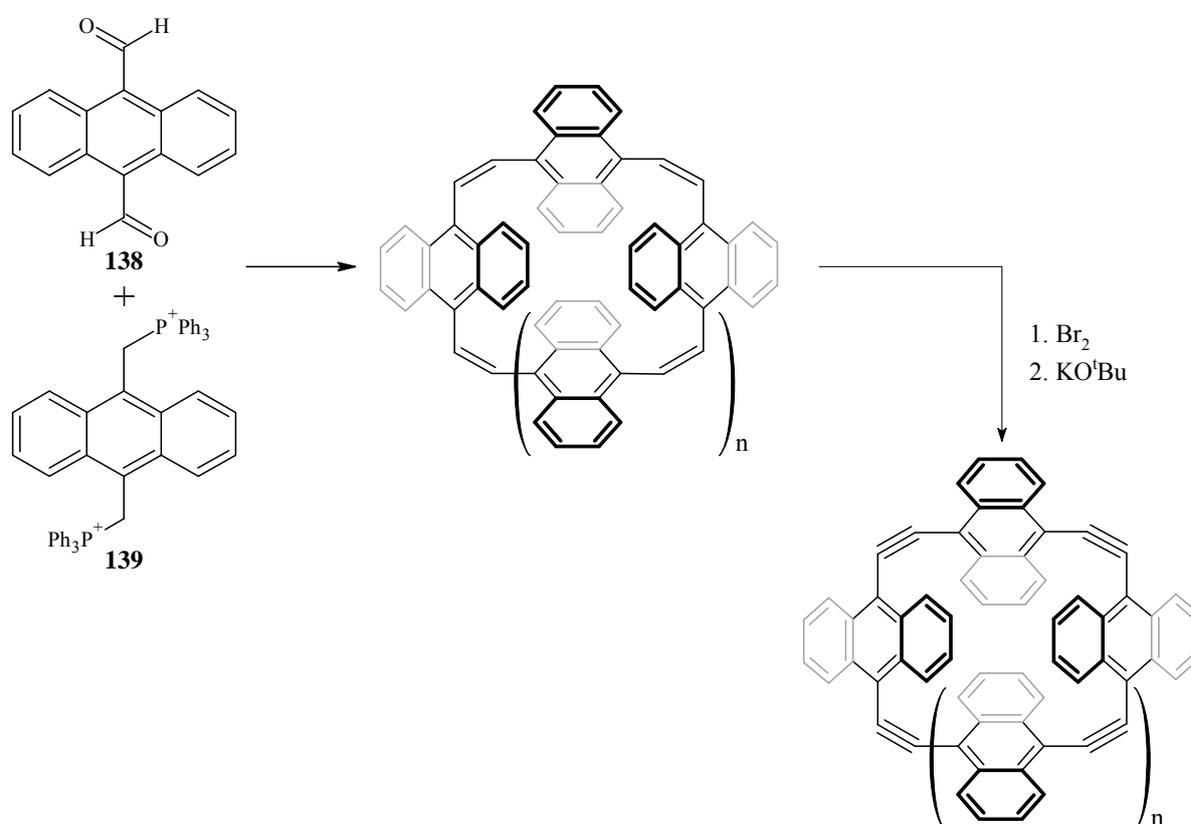


Abb. 73: Schematische Darstellung der Komplexe von C_{60} und $[6]$ -*p*-Phenylacetylene; (a) schematisch; (b) Seitenansicht; (c) Aufsicht.

Ein interessanter Aspekt der cyclischen *p*-Phenylacetylene ist deren Fähigkeit zur Bildung von Komplexen. Das gürtelförmige π -Elektronensystem besitzt an der Außenfläche eine andere Elektronendichte als an der Gürtelinnenseite. Die daraus resultierende „Polarität“ macht sie zu interessanten Komplexliganden. Beispielsweise sind entsprechende Fullerenkomplexe beschrieben (vgl. *Abbildung 73*).

Die von *M. Oda et al.* synthetisierten Systeme sind bisher jedoch eher gürtel- als röhrenförmig. Wäre es möglich, die Phenyleneinheiten der *p*-Phenyleneacetylene durch Anthracen-9,10-diyl-Einheiten bzw. durch entsprechende 1,4-substituierte Naphthalineinheiten zu ersetzen, wäre ein großer Schritt in Richtung röhrenförmiger Systeme getan. Auf diesem Gebiet wird lebhaft geforscht, und eine Reihe von Problemen ist zu bewältigen. Verschiedenste Methoden zur Kupplung der aromatischen Systeme werden untersucht. Die multiple Wittig-Reaktion, wie sie von *O. Wennerström et al.* eingeführt und vielseitig eingesetzt wurde, wäre eine viel versprechende Variante für dieses synthetische Problem. Der wohl eingängigste Vorteil wäre die Einstufigkeit der Synthese. Sie lieferte ausgehend von leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien neben polymerem Material cyclische Produkte. Weiterhin gelang es, die Wittig-Reaktion mit hoher *cis*-Selektivität durchzuführen, was die Ringbildung begünstigt und die Isomerentrennung unnötig macht. Alles in Allem scheint es überaus lohnenswert, die *Wennerström*-Synthese von [2₄]Paracyclophan-tetraen **15** (vgl. *Kapitel 3.4.3*) auf Anthracensysteme zu übertragen, um auf diesem Wege Vorläufer für röhrenförmige Systeme zu erhalten (vgl. *Schema 76* und *Abbildung 74*). In den folgenden Kapiteln sind die Ergebnisse der hierzu durchgeführten Untersuchungen zusammengefasst.



Schema 76: Mögliche Synthese eines röhrenförmigen Aromaten ausgehend vom Bisaldehyd **138** und dem Bisphosphoniumsalz **139**.

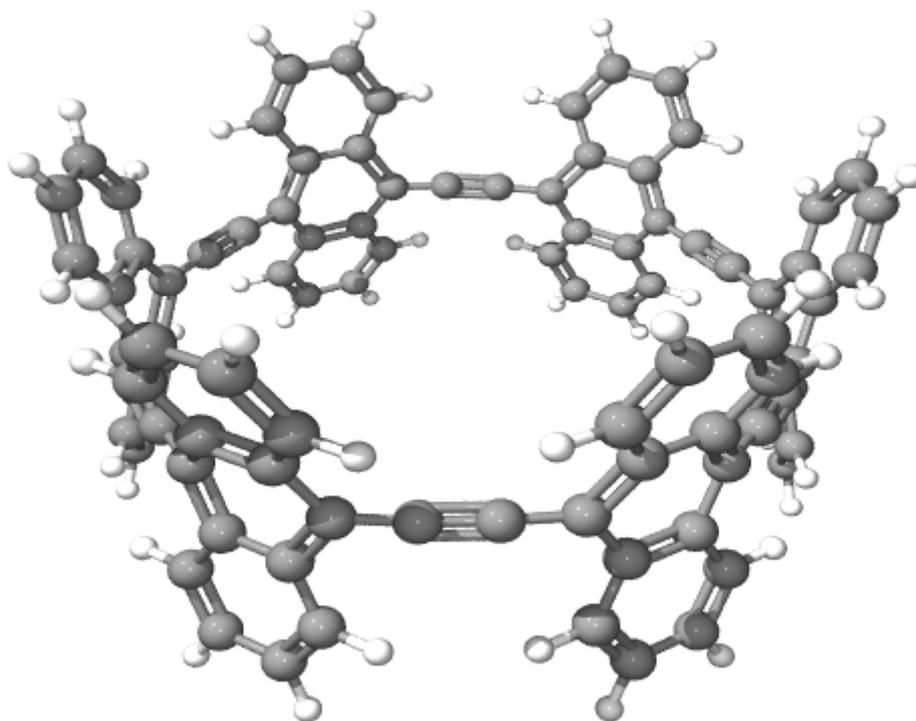


Abb. 74: Mögliche Struktur von Dodecabenzo[2,6]paracyclophanhexain; geometrieoptimiert auf semiempirischem Niveau (AM1).

Die Anthracenchemie ist vielseitig untersucht und etabliert. Generell steht man vor folgenden Problemen, die die Anthracenchemie im Vergleich zur Benzolchemie deutlich komplizierter gestalten:

1. **Elektronische Eigenschaften:** Der zentrale Phenylring des Anthracenkörpers weist einen weitaus geringer ausgeprägten aromatischen Charakter als ein isolierter Phenylring auf. Dieser Umstand manifestiert sich beispielsweise in der Reaktivität gegenüber Halogenen (vgl. *Kapitel 3.1.2*). Anthracen reagiert bereits bei Raumtemperatur unkatalysiert mit elementarem Brom unter Addition. Zwar rearomatisiert das gebildete 9,10-Dibrom-9,10-dihydroanthracen unter Bromwasserstoffabspaltung zum Bromanthracen, dennoch zeigt dieses Beispiel eindeutig den Mangel an aromatischem Charakter im Vergleich zum Benzol.
2. **Sterische Eigenschaften:** Die Protonen in 1- und 8-Position am Anthracen bedingen einen erheblichen sterischen Anspruch. Daher werden Umsetzungen mit sperrigen Reaktionspartnern an der 9-Position stets behindert.
3. **Thermodynamische Eigenschaften:** Anthracen und Anthrachinon stellen offensichtlich thermodynamisch überaus günstige Zustände des Anthracens dar. Sogar

9,10-disubstituierte Anthracensysteme neigen stets dazu, die Substituenten abzuspalten, um Anthracen und vor allem Anthrachinon als Nebenprodukte in teilweise erstaunlich hohen Ausbeuten zu liefern. Dieses Problem hat sich in vielen Teilbereichen dieser Arbeit gezeigt.

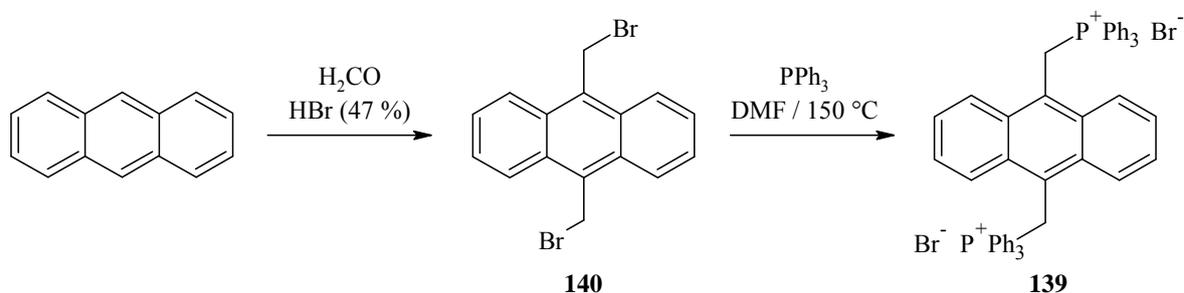
Eine Vielzahl von Wittig-Reaktionen mit Anthracenkomponenten ist publiziert. Sowohl substituierte 9-Formylanthracene^[149] als auch Phosphoniumsalze, die aus den entsprechenden 9-Halogenmethylanthracenen zugänglich sind^[150] finden hierbei Anwendung. Nun sollten in der von *O. Wennerström et al.* für die Synthese von [2₄]Paracyclophan-tetraen **15** verwendeten Synthese anstelle der *p*-Phenylensysteme die entsprechenden 9,10-disubstituierten Anthracenverbindungen eingesetzt werden. Um sich diesem Vorhaben schrittweise zu nähern, wurden zunächst nicht beide sondern lediglich eine Komponente der Wittig-Reaktion ausgetauscht.

5.2 Untersuchungen zur Synthese von Tetrabenz[2₄]paracyclophantetraen **24**

Für die durchzuführende Synthese ergeben sich prinzipiell zwei mögliche Varianten. Zum einen kann man anstelle des *p*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)halogenids **73** das Bisphosphoniumsalz **139**, welches aus 9,10-Bis(brommethyl)anthracen **140** erhalten werden kann, verwenden. Letzteres wird in einer Eintopf-Wittig-Reaktion nach *O. Wennerström* mit Terephthaldialdehyd **72** umgesetzt (vgl. *Kapitel 3.4.3*). Die zweite denkbare Variante ersetzt den Terephthaldialdehyd **72** in der *Wennerström*-Synthese durch 9,10-Diformylanthracen **138**. Die benötigten Anthracenverbindungen **138** und **140** sind beide präparativ zugänglich, und keine der beiden Varianten besitzt offenkundige Vor- oder Nachteile. Daher wurden im Zuge dieser Arbeit beide Varianten durchgeführt. Auf die Synthese der nötigen Ausgangsverbindungen und deren Umsetzung nach *O. Wennerström* wird im Folgenden genauer eingegangen.

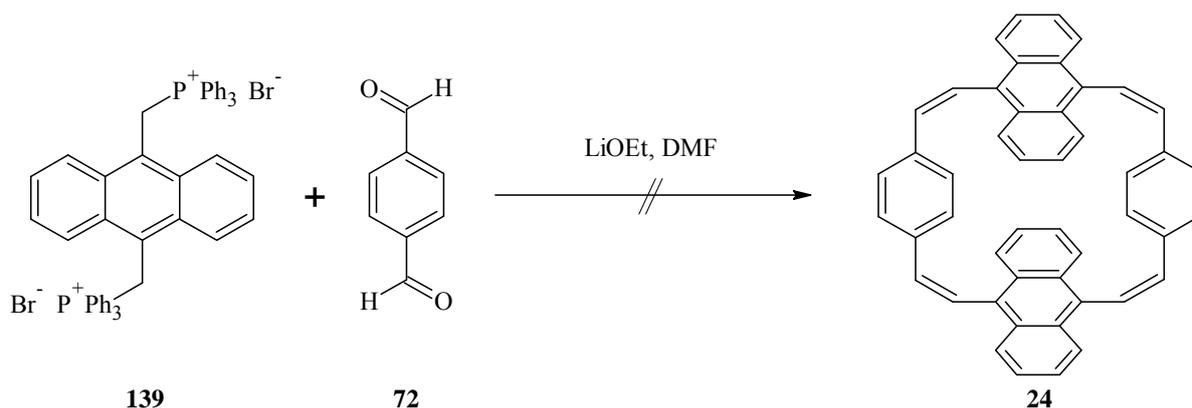
5.2.1 Tetrabenz[2₄]paracyclophantetraen **24** - Terephthalaldehyd-Variante

Sowohl 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen **140a**^[151] als auch 9,10-Bis(brommethyl)anthracen **140**^[152] sind bekannte Verbindungen. Die Chlormethylierung von Anthracen wird meist unter Verwendung von Chlorwasserstoffgas durchgeführt. Zur Brommethylierung findet in der Regel konzentrierte wässrige Bromwasserstoffsäure Verwendung. Letztere Methode ist apparativ weitaus weniger aufwendig, und für die Ausbeute der Phosphoniumsalzsynthese ist es unerheblich, ob das Chlorid **140a** oder das Bromid **140** verwendet wird. Zur Synthese von **140** wurde eine Methode von *Aathimanikandan et al.* verwendet. Hierbei wurde Anthracen in Eisessig mit Paraformaldehyd und 48 %iger wässriger Bromwasserstoffsäure umgesetzt (vgl. *Schema 77*). Die Reaktion verlief nur mit mäßigen Ausbeuten, und die Abtrennung von nicht umgesetztem Anthracen aus dem Produkt erwies sich als schwierig. Da Anthracen jedoch in der darauf folgenden Umsetzung mit Triphenylphosphin nicht stört und nach dieser Umsetzung ohne große Probleme abgetrennt werden konnte, wurde auf eine aufwändige Reinigung meist verzichtet und das Dibromid **140** als Rohprodukt weiter umgesetzt.



Schema 77: Durchgeführte Synthese des Bisphosphoniumsalzes **139**

Das benötigte Phosphoniumsalz **139** kann in Analogie zu den Phenylensystemen **73** bzw. **76** (vgl. *Kapitel 3.4.3* bzw. *3.4.5*) durch Umsetzung von 9,10-Bishalogenmethylantracen **140** mit Triphenylphosphin in siedendem Dimethylformamid erhalten werden. Die Umsetzung von 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen **140a** mit Triphenylphosphin in Dimethylformamid wurde bereits von *Nakaya et al.* publiziert und lieferte das Produkt in 85 % Ausbeute.^[153] Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführte Umsetzung von rohem 9,10-Bis(brommethyl)anthracen **140** und Triphenylphosphin lieferte das Bis(phosphoniumbromid) **139** in 67 % Ausbeute.



Schema 78: Durchgeführte Versuche zur Synthese von **24** nach der Terephthalaldehyd-Variante. Unter den angegebenen Bedingungen konnte das Produkt **24** nicht erhalten werden.

Die multiple Wittig-Reaktion wurde unter Hochverdünnung in Dimethylformamid durchgeführt. Als Base wurde ethanolische Lithiummethanolatlösung verwendet (vgl. *Schema 78*). Die Umsetzung wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Raumtemperatur und bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Hierbei wurden folgende Beobachtungen gemacht: Bei tiefen Temperaturen ist die Reaktivität stark herabgesetzt, und die Entfärbung der gebildeten Ylene beansprucht viel Zeit. Eine Erhöhung der Temperatur führt zur verstärkten Bildung von Polymeren. Beispielsweise lieferte die Umsetzung bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ praktisch ausschließlich polymeres Material. Das cyclische Produkt **24** konnte bei keiner der genannten Temperaturen erfolgreich aus der Produktmischung isoliert werden. Vielmehr erhielt man eine komplexe Mischung von unerwarteten Nebenprodukten. In *Abbildung 75* sind die isolierten Nebenprodukte zusammengestellt.

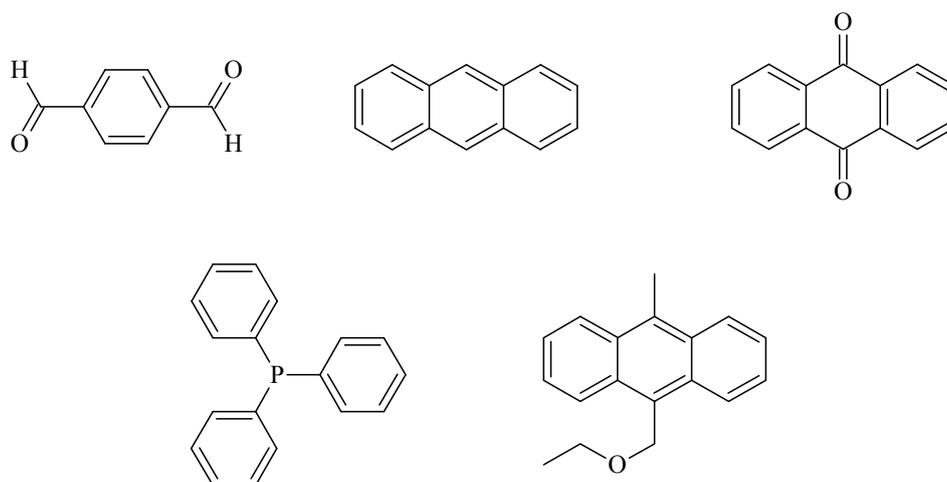
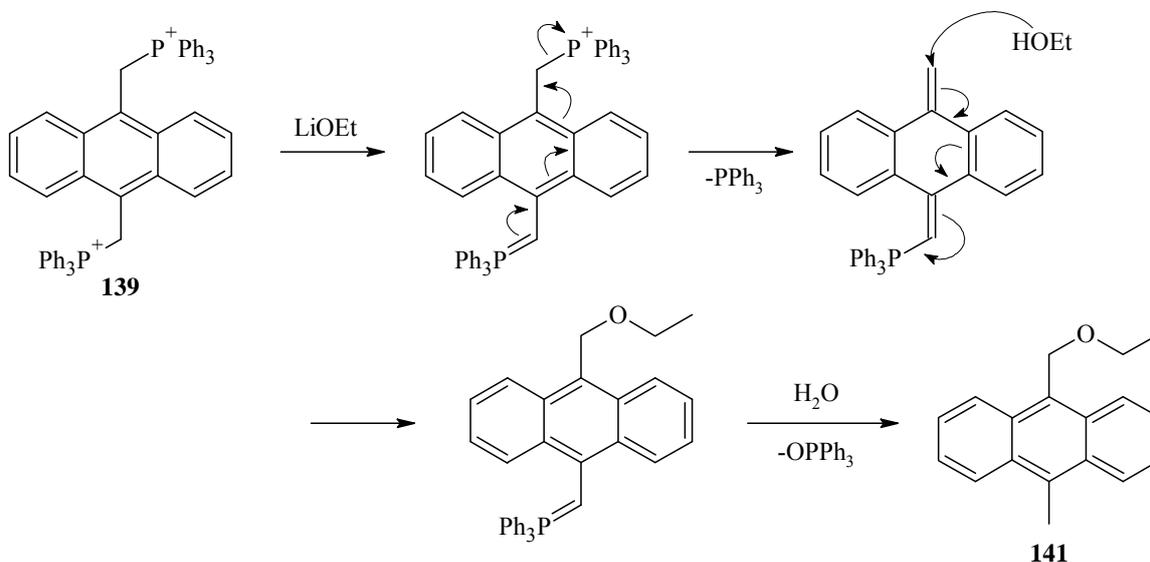


Abb. 75: Nebenprodukte, die aus der Umsetzung von Terephthalaldehyd **72** und dem Bis(phosphoniumsalz) **139** mit Lithiummethanolat in DMF isoliert und identifiziert werden konnten.

5.2.2 Fazit der Untersuchungen zur Terephthalaldehydvariante zur Synthese von **24**

Das Bis(phosphoniumsalz) **139** erweist sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als derart instabil, dass sogar Anthrachinon und unsubstituiertes Anthracen als Zersetzungsprodukte isoliert werden konnten. Auffällig ist ebenfalls die Tatsache, dass in grossen Mengen Triphenylphosphin und nicht Triphenylphosphinoxid aus dem Produktgemisch isoliert wurde. Entweder das Phosphoniumsalz **139** selbst oder die intermediär gebildeten Ylene sind derart instabil, dass Triphenylphosphinabspaltung stattfindet. Besonders interessant ist die Bildung von 9-Ethoxymethyl-10-methylanthracen **141** als Nebenprodukt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Nucleophilie des Lösungsmittels der Base einen kritischen Punkt darstellt. Offenbar wird unter Triphenylphosphinabspaltung eine Ethoxygruppe angelagert. *Schema 79* zeigt einen denkbaren Verlauf der Bildung von **141**. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion bleibt jedoch unklar.



Schema 79: Möglicher Mechanismus, der zur Bildung von **141** als Nebenprodukt der Wittig-Reaktion führt.

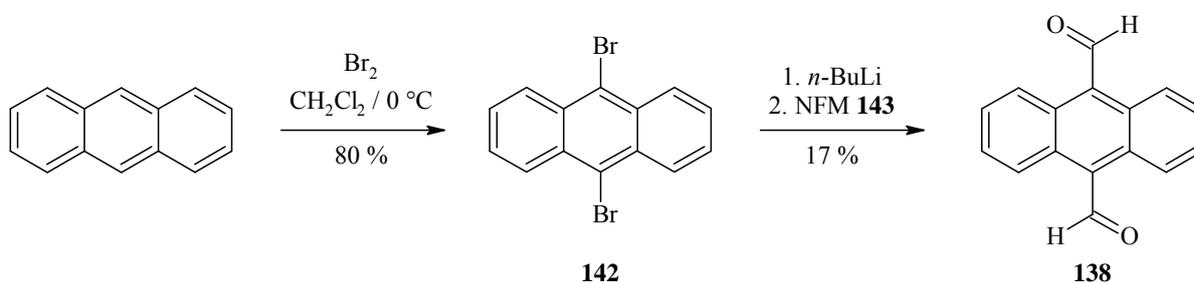
Obwohl die Umsetzung des Bis(phosphoniumsalzes) **139** in Wittig-Reaktionen in der Literatur vielfältige Erwähnung findet, erwies sie sich in diesem Fall als ungeeignete Methode zur Synthese von **24**. Offenbar führte die Instabilität entweder des Phosphoniumsalzes **139** oder der intermediär gebildeten Phosphoniumylide zu der Bildung der oben genannten Nebenprodukte. Die Nebenreaktionen waren unter den Reaktionsbedingungen der Wittig-

Reaktion bevorzugt. Somit scheint das Bis(phosphoniumsalz) **139** ungeeignet, um in Reaktionen umgesetzt zu werden, die Hochverdünnung und niedrige Temperaturen voraussetzen.

5.2.3 Tetrabenzo[2₄]paracyclophantetraen **24** - 9,10-Diformylanthracen-Variante

Das nur einfach formylierte 9-Formylanthracen wird meist durch direkte Vilsmeier-Formylierung von Anthracen gewonnen.^[154] Um das zweifach umgesetzte 9,10-Diformylanthracen **138** zu erhalten, findet die Vilsmeier-Formylierung keine Anwendung. Eine Vielzahl von Methoden zur Synthese von **138** ist publiziert. Die Selendioxid-Oxidation von 9,10-Dimethylantracen^[155] und die Hydrolyse von 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen **140a**^[156] bzw. 9,10-Bis(brommethyl)anthracen **140**^[157] seien an dieser Stelle nur erwähnt. Eine im Labormaßstab besonders praktikable und einfache Variante ist die Umsetzung von leicht zugänglichem 9,10-Dibromanthracen **142** mit *n*-Butyllithium und anschließende Formylierung des Dilithiumsalzes mit einer Formylquelle wie Dimethylformamid,^[158] Dimethylformanilid^[158] oder *N*-Formylmorpholin (NFM) **143**.^[159]

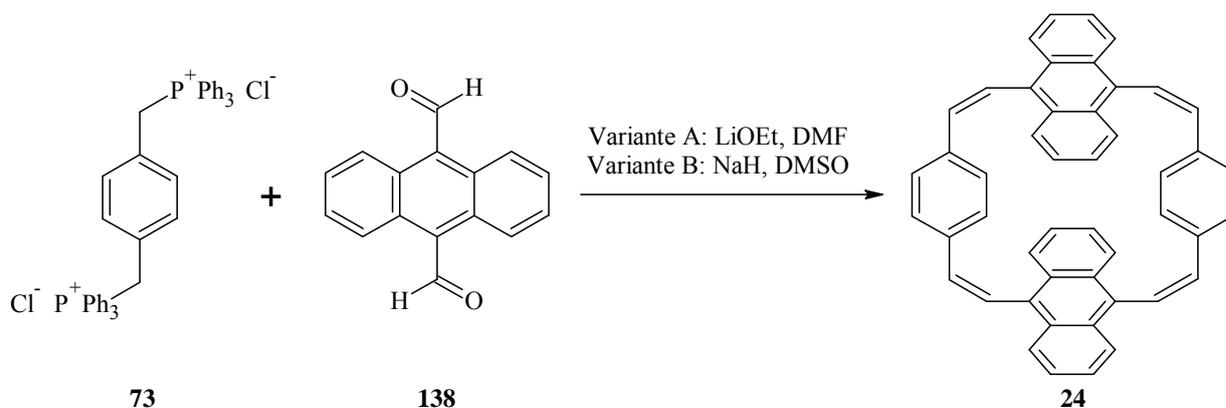
Das benötigte 9,10-Dibromanthracen **142** kann äußerst einfach direkt aus Anthracen durch Umsetzung mit elementarem Brom gewonnen werden (vgl. *Schema 80*). Zweifache Bromaddition in 9,10-Position und sich jeweils anschließende Bromwasserstoffeliminierung lieferte direkt das Produkt **142** in 80 % Ausbeute.



Schema 80: Durchgeführte Synthese von 9,10-Diformylanthracen **138**.

Zur Formylierung von **142** wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Methode von *Hwang et al.* verwendet.^[159] Jedoch war es nicht möglich, die Ausbeute von 97 %, die *Hwang et al.* berichten, zu reproduzieren. Die Parameter der Umsetzung von **142** zu **138** wurden vielseitig variiert. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

1. **Lösungsmittel:** Die ursprüngliche Vorschrift von *Hwang et al.* gibt Tetrahydrofuran als Lösungsmittel an. Die Reaktion funktioniert generell gut in Tetrahydrofuran, die Umsetzung in Diethylether lieferte jedoch die besseren Ausbeuten. Das Dilithiumsalz ist in Diethylether nur schlecht löslich. Die gelbe Lösung des Eduktes verfärbt sich im Laufe der Basenzugabe rot, bis schließlich ockerfarbene Trübung auftritt, an der die vollständige Lithiierung gut zu erkennen ist.
2. **Temperatur:** Die Durchführung bei -78 °C zeigte bei den durchgeführten Untersuchungen keinen Vorteil gegenüber der Umsetzung bei Raumtemperatur. Letztere hat den Vorteil der höheren Reaktivität und Löslichkeit des Edukts.
3. **Äquivalente Butyllithium:** Es wird ein deutlicher Überschuss an Butyllithium benötigt. Die Verwendung von vier bis sogar acht Äquivalenten Base hat sich als sinnvoll erwiesen.
4. **Formylquelle:** Sowohl Dimethylformamid als auch *N*-Formylmorpholin **143** wurden eingesetzt, wobei letzteres die geringfügig höheren Ausbeuten lieferte. **143** ist kommerziell erhältlich, kostengünstig, lagerfähig, ungiftig und einfach handhabbar. *N*-Formylmorpholin **143** scheint für Umsetzungen dieser Art die Formylquelle der Wahl zu sein.



Schema 81: Durchgeführte Syntheseveruche von Tetrabenzoparacyclophantetraen **24** nach der 9,10-Diformylantracen-Variante. Das Produkt **24** konnte zwar massenspektrometrisch nachgewiesen, aber nicht zweifelsfrei charakterisiert werden.

Variante A:

Die Wittig-Reaktion (siehe *Schema 81*) wurde analog zu der von *O. Wennerström* publizierten Methode durchgeführt (vgl. *Kapitel 3.4.3*). Die Umsetzung von **73** und **138** mit Lithiumethanolat in Dimethylformamid lieferte neben polymerem Material eine Vielzahl von Produkten, deren Trennung sich weitaus komplexer gestaltete, als es bei der Synthese von [2₄]Paracyclophantetraen **15** (vgl. *Kapitel 3.4.3*) der Fall war. Bei derartigen Trennproblemen ist man meist gezwungen, semipräparative HPLC zur Isolierung der Produkte zu nutzen. Aus der rohen Produktmischung konnte tatsächlich das cyclische Produkt **24** zumindest massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Eine vollständige und aussagekräftige Isolierung von Verbindung **24** konnte jedoch nicht erreicht werden.

Variante B:

Auch Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid, oder korrekter das Dimethylsulfon, wird als Base für Wittig-Reaktionen eingesetzt.^[160] Die Synthese von **24** wurde unter Verwendung von Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid durchgeführt. Leider konnte auch hierbei das cyclische Produkt **24** nicht erfolgreich aus der Produktmischung isoliert werden.

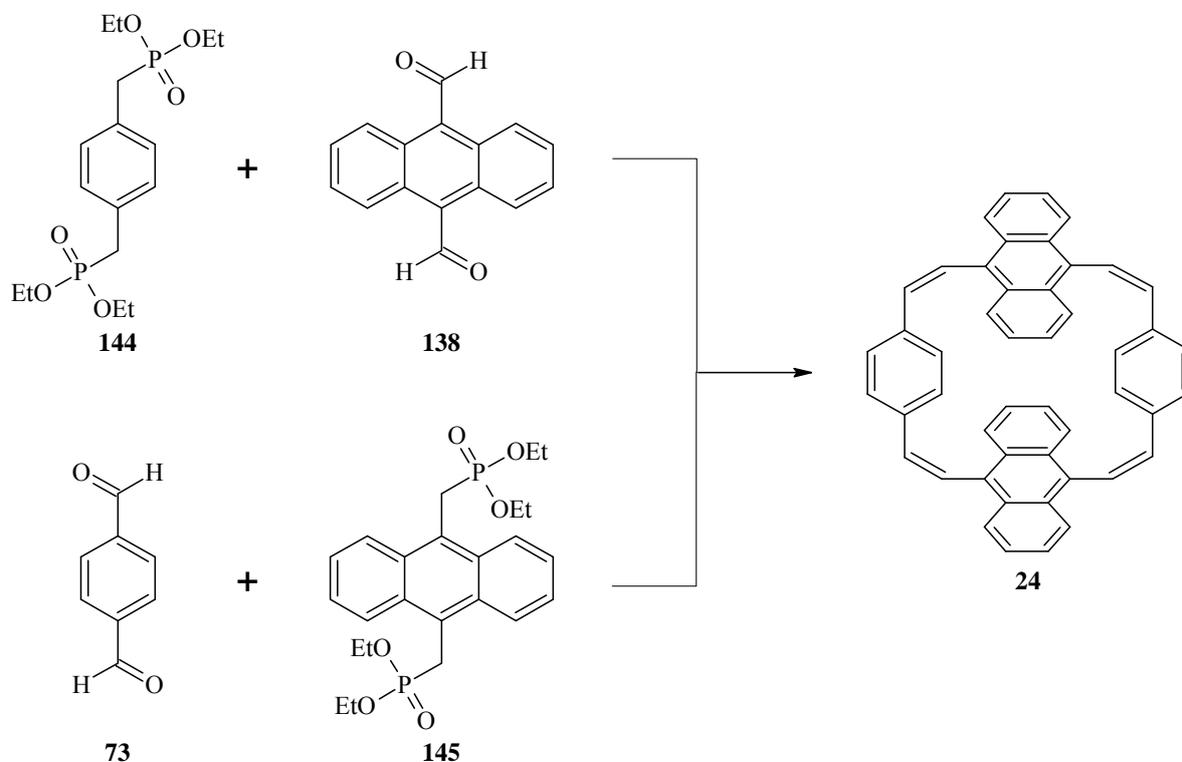
5.2.4 Tetrabenzo[2₄]paracyclophantetraen **24** - Horner-Wadsworth-Emmons-Variante

Die Umsetzung von Phosphoniumyliden zur Olefinierung von Carbonylverbindungen (Wittig-Reaktion) ist nicht die einzige zur Verfügung stehende Möglichkeit. Anstelle der Ylide finden auch Anionen entsprechender Alkylphosphorverbindungen Anwendung. *L. Horner et al.* berichteten bereits im Jahre 1958 - lediglich wenige Jahre nach Entdeckung der Wittig-Reaktion^[161] - von der CH-Aktivierung in Alkylphosphinoxiden.^[162] Die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion liefert im Vergleich zur entsprechenden Wittig-Reaktion meist die besseren Ausbeuten. Die Olefine werden in der Regel *trans*-selektiv gebildet. Als Basen finden neben Natriumamid auch Natriumhydrid,^[163] Alkalihydroxid,^[164] Butyllithium,^[165] Natriumalkoholate^[166] sowie Kalium-*tert*-butanolat^[167] Anwendung.

Auf das vorliegende Problem der Synthese von Tetrabenzo[2₄]paracyclophantetraen **24** angewendet stellt die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion eine vielversprechende Variante dar. Die metallierten Alkylphosphonsäurediethylester der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion sind nucleophiler als die entsprechenden Phosphoniumylide der Wittig-Reaktion. Ebenfalls sollte der sterische Anspruch der Carbanionen deutlich geringer ausfallen als der der entsprechenden Triphenylphosphoniumylide. Einen kritischen Punkt stellt die Stereoselektivität dar. Die Wittig-Reaktion lässt sich mit guter *cis*-Selektivität durchführen, wohingegen die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion meist *trans*-selektiv verläuft.^[168] Für die Synthese der cyclischen Struktur **24** ist die Ausbildung von *cis*-Doppelbindungen von zentraler Bedeutung. Werden *trans*-Doppelbindungen gebildet, erscheint der Ringschluss deutlich erschwert bzw. völlig unmöglich. Nichtsdestotrotz wurde im Zuge dieser Arbeit die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion auf die Synthese von Tetrabenzo[2₄]paracyclophantetraen **24** angewandt.

Generell ergeben sich zwei mögliche Umsetzungen zur Synthese von **24** über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion (siehe *Schema 82*): Die Umsetzung von *p*-Xylylendiphosphonsäuretetraethylester **144**^[169] mit 9,10-Diformylanthracen **138** und die Umsetzung von 9,10-Anthracen-diyl-methylen-diphosphonsäuretetraethylester **145**.^[170] Beide Verbindungen **144** und **145** sind über Michaelis-Arbuzow-Reaktion^[171] zugänglich, literaturbekannt und wurden vielseitig in Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen umgesetzt. Der *p*-Xylylendiphosphonsäuretetraethylester **144** ist sogar kommerziell erhältlich. Daher

wurde für die hier durchgeführte Reaktion die Variante über **144** und Diformylanthracen **138** ausgewählt.



Schema 82: Denkbare Synthesen von Tetrabenzocyclophosphatetraen **24** über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion.

Die Reaktion wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Tetrahydrofuran durchgeführt. Das nach wässriger Aufarbeitung erhaltene Produktgemisch wurde säulenchromatographisch und mittels analytischer und semipräparativer HPLC untersucht. Beim einzigen Produkt, das in ausreichend großer Menge isoliert und zweifelsfrei zugeordnet werden konnte, handelte es sich um Anthrachinon. Das cyclische Produkt **24** konnte nicht nachgewiesen werden. Auch die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion lieferte hier lediglich Anthrachinon als Nebenprodukt. Keine Olefine geschweige denn cyclische Produkte konnten isoliert werden. Die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion erwies sich für die Synthese von Tetrabenzocyclophosphatetraen **24** als offenbar noch ungeeigneter als die Wittig-Reaktion selbst. Aus diesem Grund wurde die Variante über den Anthracen-bisphosphonsäureester **145** nicht untersucht.

5.2.5 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Synthese von Tetrabenzo[24]paracyclophantetraen **24**

In allen Teilen der durchgeführten Untersuchungen erwies sich Anthracen als Baustein in der Cyclophansynthese über multiple Wittig-Reaktionen als deutlich weniger geeignet als entsprechend substituierte Phenylensysteme. Anthracen zeigt eine deutlich größere Neigung zur Bildung von Nebenprodukten. Beispielsweise wird beinahe ausnahmslos und scheinbar unabhängig von den Reaktionsbedingungen stets Anthrachinon gebildet. Die Verwendung von Anthracen-bis(triphenylphosphonium)salzen **139** erscheint für Reaktionen unter Hochverdünnung völlig ungeeignet zu sein. Als weitaus viel versprechender erwies sich die Verwendung von 9,10-Diformylanthracen **138**. Das cyclische Produkt Tetrabenzo[24]paracyclophantetraen **24** konnte bei entsprechenden Umsetzungen praktisch immer per Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Leider entzog sich das Cyclophan **24** einer Isolation und vollständigen Charakterisierung. Auch vielseitige Variationen der Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur, Lösungsmittel und verwendeter Base konnten dieses Problem bisher nicht lösen. Auch die Umsetzung nach Horner-Wadsworth-Emmons brachte nicht den gewünschten Erfolg.

Somit scheiterte bei der *Wennerström*-Synthese der schrittweise Ersatz von *p*-Phenylensystemen durch Anthracenstrukturen bereits im ersten Schritt. Dies negative Ergebnis liess befürchten, dass auf Anthracen basierende, cyclophanartige Strukturen über die multiple Wittig-Reaktion nicht zugänglich sind, und es scheint unumgänglich, auf andere Synthesestrategien zurückzugreifen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese möbiusaromatischer Kohlenwasserstoffe. Das erste Teilprojekt beschäftigte sich mit bianthracinodimethan-stabilisierten Möbius-Annulenen. Hierbei diente Tetradehydrodianthracen **6** (TDDA) als Ausgangsmaterial für photochemisch induzierte Metathesereaktionen. Als zweite Olefinkomponente wurden die Cyclophan- bzw. Benzoannulensysteme verwendet, die in *Abbildung 76* dargestellt sind.

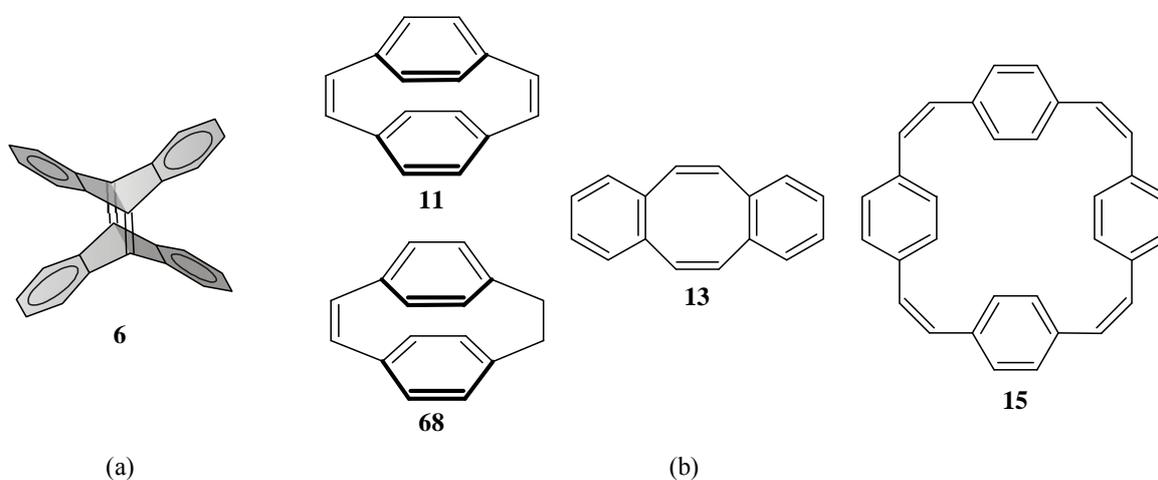


Abb. 76: (a) Struktur von Tetradehydrodianthracen **6** (TDDA); (b) Cyclophan- bzw. Annulensysteme, die als Reaktionspartner von TDDA **6** in photochemisch induzierten Metathesereaktionen umgesetzt wurden.

Ein Teilprojekt der Arbeit war es, Metatheseprodukte des Typs **12** (vgl. *Abbildung 77*) zu erhalten. Die rigide Bianthracinodimethaneinheit in den Metatheseprodukten schränkt die Flexibilität der Benzoannulen- bzw. Cyclophanbrücke ein. Letztere selbst ist aufgrund der eingeschobenen bzw. annellierten Benzolringe weniger flexibel als eine vergleichbare reine Annulenenbrücke (vgl. *Abbildung 77*). Auf diesem Wege sollte die Anzahl der gebildeten Isomere reduziert werden. Praktisch alle Metatheseversuche zwischen TDDA **6** und den Reaktionspartnern aus *Abbildung 76* verliefen erfolglos. Die vergleichsweise rigiden Olefine **11**, **68** und **13** erwiesen sich gegenüber TDDA **6** als völlig unreaktiv, was vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Die Metathesen von TDDA **6** und dem konformativ deutlich flexibleren [2₄]Paracyclophane **15** ergaben massenspektrometrisch nachweisbare Addukte. Eine abschließende Isolierung und Charakterisierung der Produkte

schlug bisher jedoch fehl. Generell erwiesen sich Cyclophanssysteme mit olefinischen Ethanobrücken bzw. Benzoannulene als praktisch ungeeignet für die photochemische Metathese mit TDDA **6**.

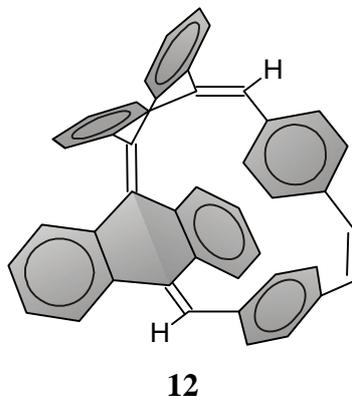
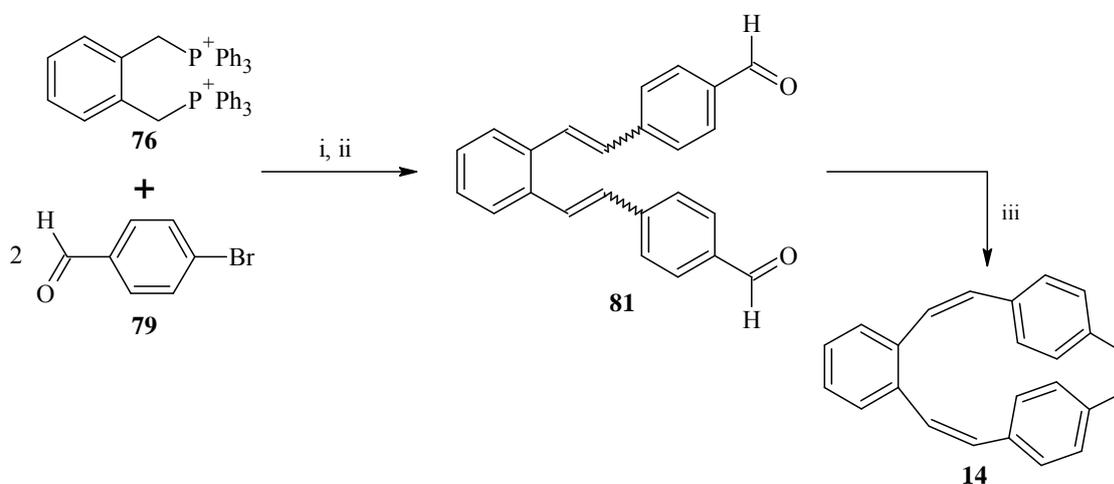


Abb. 77: Geplanter Kohlenwasserstoff mit Möbius-Topologie, welcher durch Metathese von TDDA **6** und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** erhalten werden sollte; die Struktur ist auf semiempirischem Niveau (AM1) geometrieoptimiert.

Das bisher unbekannte Cyclophan 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** wurde im Zuge dieser Arbeit erstmals synthetisiert (vgl. *Schema 83*). Doppelte Wittig-Reaktion von 4-Brombenzaldehyd **79** und dem *o*-Bis(phosphonium)chlorid **76** lieferte 1,2-Bis(4-bromstyryl)benzol **82**. Durch Formylierung und anschließende Cyclisierung mittels intramolekularer McMurry-Kupplung konnte das all-*cis*-Isomer des Cyclophantrien **14** erhalten werden. Leider erwies sich letzteres in Voruntersuchungen als photolabil und konnte somit nicht in einer photochemischen Metathese mit TDDA **6** umgesetzt werden.



Schema 83: Synthese des bisher unbekannten 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14**; i: LiOEt, DMF; ii: 1. BuLi, 2. *N*-Formylmorpholin **143**; iii: TiCl₄, Zn, Pyridin, THF.

Die Umsetzung von Terephthalaldehyd **72** und *p*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **73** in einer multiplen Wittig-Reaktion unter Hochverdünnungsbedingungen ergab das all-*cis*-Isomer von [2₆]Paracyclophanhexaen **74**. Es konnten Kristalle gezüchtet werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. *Abbildung 78* zeigt das ORTEP-Diagramm der ermittelten Struktur.

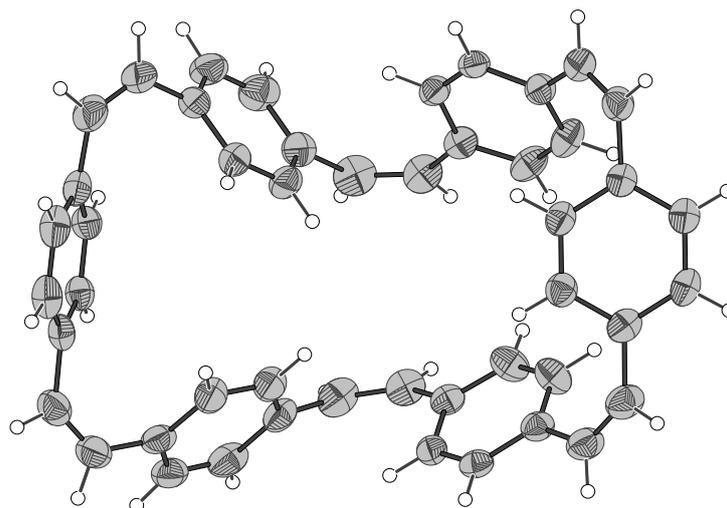
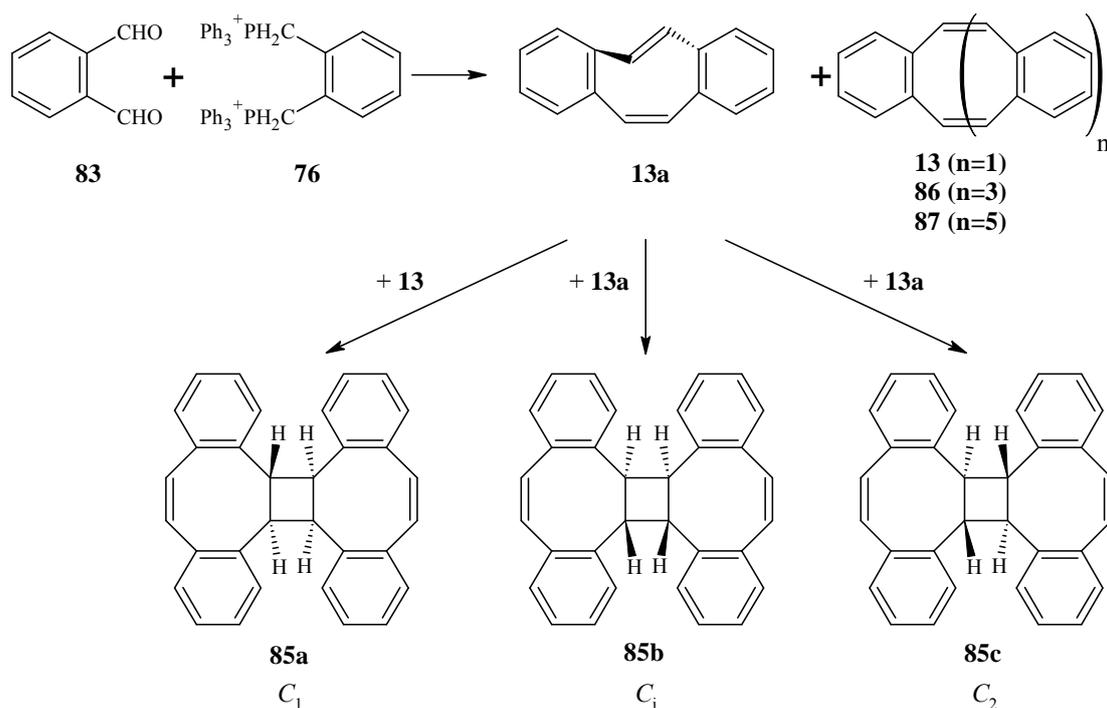


Abb. 78: ORTEP-Diagramm der Einkristallstrukturanalyse von all-*cis*-[2₆]Paracyclophanhexaen **74**; die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

Die Synthese von *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** ergab interessante Erkenntnisse. Die Publikation von *C. E. Griffin et al.* aus dem Jahre 1963 berichtete vom *cis,cis*-Isomer **13** als dem einzigen gebildeten Produkt. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch zeigen, dass eine Vielzahl von Produkten gebildet wird. Die multiple Wittig-Reaktion zwischen den bifunktionellen Edukten **76** und **83** lieferte neben dem Dibenzocyclooctatetraen **13** auch Tetrabenzocyclooctatetraen **86** und Hexabenzocyclooctatetraen **87**. Drei Isomere eines bisher unbekanntes Dibenzocyclooctatetraendimers **85a**, **85b** und **85c** konnten isoliert und charakterisiert werden (vgl. *Schema 84*). Der zentrale Cyclobutanring der Dimere entsteht in einer thermischen [2+2]Cyclodimerisierung.

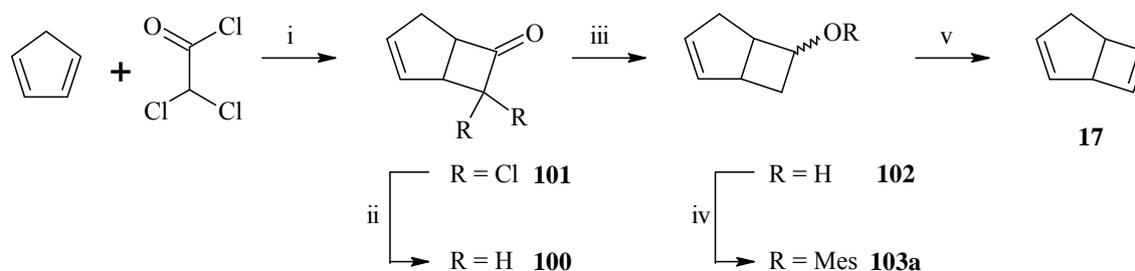


Schema 84: Zusammenfassung der Produkte, die bei der Umsetzung von *o*-Phthaldialdehyd **83** und dem Bisphosphoniumsalz **76** (Variante A) in einer Wittig-Reaktion erhalten wurden.

Die Analyse der Produktzusammensetzung konnte zeigen, dass das gespannte und thermodynamisch instabile *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** als Hauptprodukt der Wittig-Reaktion zwischen dem Bisaldehyd **83** und dem Bis(phosphonium)chlorid **76** gebildet wird. Das *trans*-Cycloalken **13a** wurde erst kürzlich in der Arbeitsgruppe von C. Nuckolls isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert. Die Eigenschaften und mögliche Reaktionen von *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** wurden im Zuge dieser Arbeit vielseitig untersucht. Die entsprechende Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien verlief erfolgreich. Bei *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** handelt es sich um eine äußerst interessante Verbindung, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften und hohen Reaktivität ein vielseitiges Startmaterial für verschiedenste Anwendungen darstellen könnte. Die Arbeiten hierzu dauern an und sind äußerst vielversprechend.

Neben den Cyclophanen aus *Abbildung 76* wurden auch verschiedene Cycloalkensysteme als mögliche Reaktionspartner von TDDA **6** in photochemischen Metathesereaktionen untersucht. Hier sei Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** als Beispiel genannt. Das bicyclische Dien **17** ist literaturbekannt, jedoch war es bisher nur in geringen Mengen zugänglich.

Schema 85 zeigt die verbesserte Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und optimiert wurde. Auf diesem Wege konnte das Dien **17** im nötigen Grammmaßstab erhalten werden.



Schema 85: Verbesserte Synthese von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**; i: NEt_3 , Hexan, $0\text{ }^\circ\text{C}$; ii: Zn, HOAc; iii: LiAlH_4 , Et_2O ; iv: THF, NaOH (50 %), MesCl; v: KO^tBu , DMSO.

Die Metathese von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** lieferte zwei Isomere eines Metatheseproduktes **117**, denen die Strukturen **117a** bzw. **117b** zugewiesen werden konnten (vgl. *Abbildung 79*). Deprotonierung dieser Systeme an der Methylengruppe könnte ein bianthrachinodimethanstabilisiertes Annulenianion mit $16\text{-}\pi$ -Elektronen ergeben, das Möbius-Aromatizität aufweisen könnte. Die Ionisierungsexperimente schlugen bisher jedoch fehl. Weitere Untersuchungen müssen hier folgen und die Synthese der Metatheseprodukte **117a** und **117b** weiter optimiert werden.

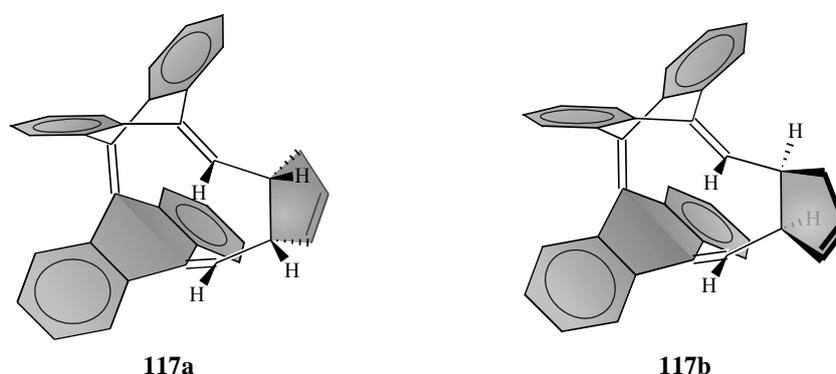
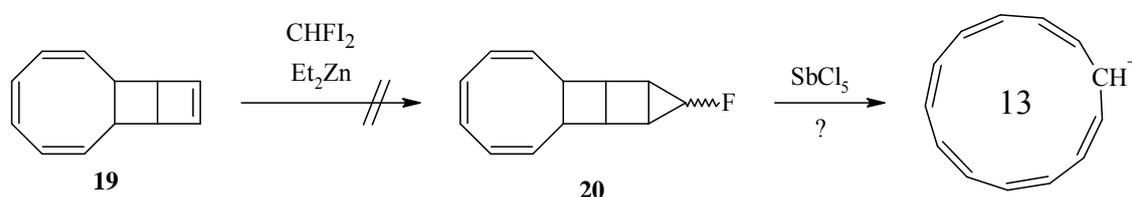


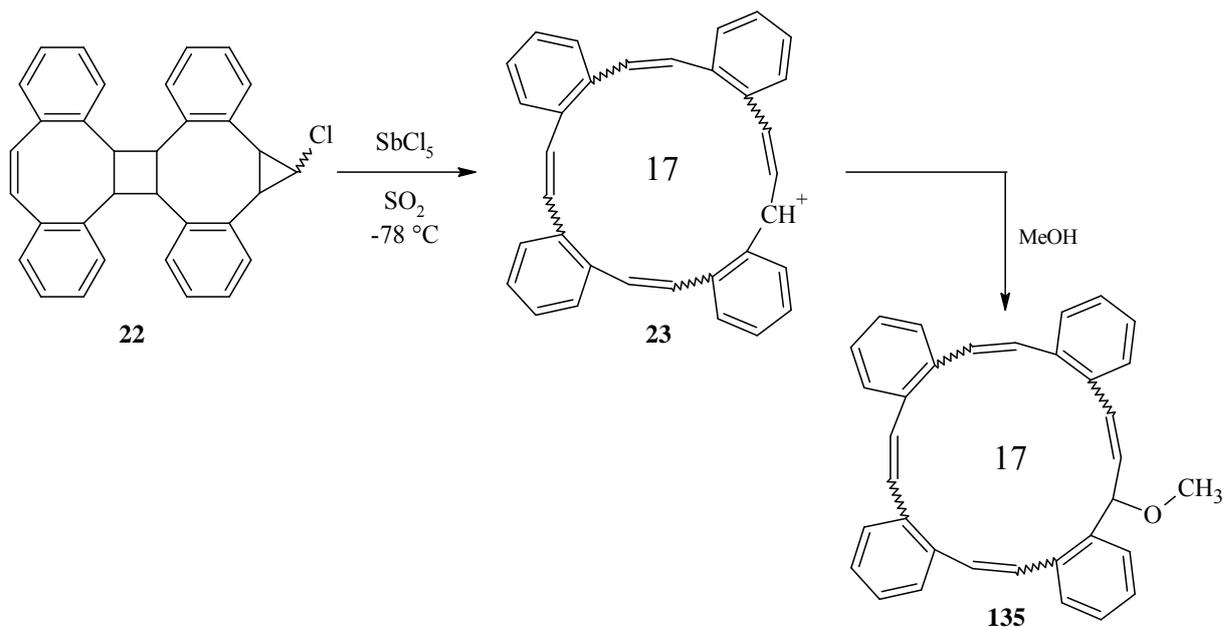
Abb. 79: Metatheseprodukte, die durch Umsetzung von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** erhalten werden konnten.

Theoretische Berechnungen hatten gezeigt, dass das [13]Annulen-Kation mit 12 π -Elektronen eine Möbius-Topologie besitzen und ausgeprägte aromatische Eigenschaften aufweisen sollte. Daher wurden Versuche unternommen, ein solches Annulen herzustellen. Ausgehend vom Tricyclus **19** sollte eine Fluorcarbenaddition einen [13]Annulenkation-Vorläufer **20** ergeben (vgl. *Schema 86*). Die Synthese scheiterte jedoch bereits an der Cyclopropanierung des Ausgangsmaterials. Die Carbenaddition an **19** wurde vielseitig untersucht. Trotz aller Anstrengungen war ein Halogencyclopropan des Typs **20** bisher jedoch nicht zugänglich.



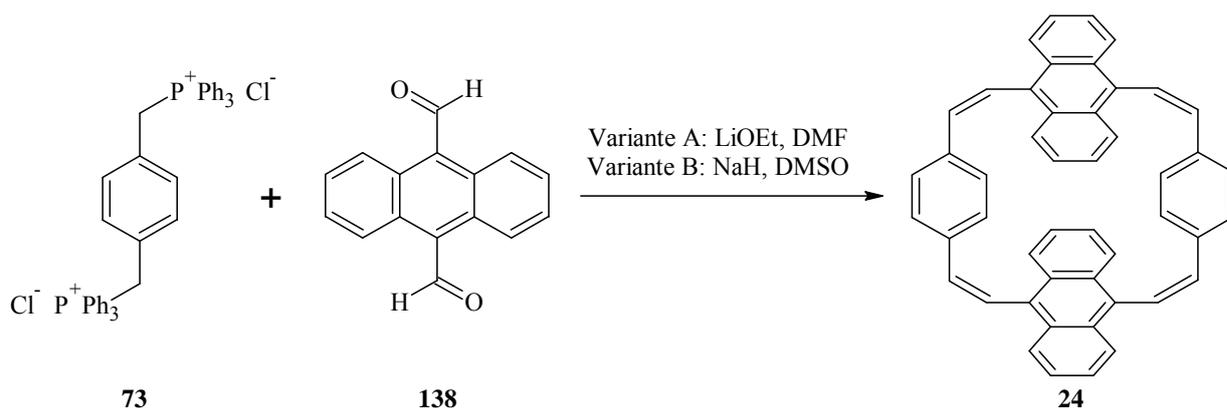
Schema 86: Versuch zur Synthese eines [13]Annulenkations; die Monofluorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19** schlug fehl; Ionisierungsexperimente konnten nicht durchgeführt werden.

Auch für das [17]Annulen-Kation war durch theoretische Berechnungen eine Möbius-Struktur vorhergesagt worden. Ausgehend vom Chlorcyclopropan **22**, einem Tetrabenzo[17]annulenvorläufer, wurde eine Chloridabstraktion mit Antimonpentachlorid durchgeführt. Man erhielt ein komplexes Produktgemisch, welches nach Abfangreaktion mit Methanol näher charakterisiert werden sollte. Es war jedoch nicht möglich, ein einheitliches Produkt zu isolieren. Auch eine Hydrierung des Produktgemisches führte nicht zum gewünschten Erfolg. Abhilfe könnte hier ein anderes Abfangreagenz schaffen.



Schema 87: Geplante Synthese eines Tetrabenzocyclophosphorankations **23**; Die Abfangreaktion des Kations mit Methanol lieferte ein komplexes Produktgemisch, das nicht weiter charakterisiert werden konnte.

Die Synthese von [2₄]Paracyclophantetraen **15** durch eine multiple Wittig-Reaktion verlief mit sehr guten Ergebnissen. Hieraus erwuchs der Ansatz, die Komponenten der Reaktion schrittweise durch entsprechende Anthracenstrukturen zu ersetzen (vgl. *Schema 88*). Dies könnte einen einfachen und effizienten Zugang zu röhrenförmigen Aromaten darstellen.



Schema 88: Durchgeführte Syntheseveruche von Tetrabenzocyclophosphorantetraen **24** nach der 9,10-Diformylanthracen-Variante. Das Produkt **24** konnte zwar massenspektrometrisch nachgewiesen, aber nicht zweifelsfrei charakterisiert werden.

Die erfolgversprechendsten Ergebnisse lieferten die durchgeführten Synthesen mit *p*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **73** und 9,10-Diformylanthracen **138** (vgl. *Schema 88*). Nach den entsprechenden Umsetzungen war das Cyclophan **24** zwar massenspektrometrisch nachweisbar, eine vollständige Isolierung und Charakterisierung schlug bisher jedoch fehl. Dennoch zeigen diese Ergebnisse, dass derartige Systeme zugänglich sind. Eine Modifikation der Reaktionsbedingungen sowie der Kupplungsmethode zur Synthese solcher röhrenförmigen Systeme ist Gegenstand aktueller Forschung.

7 Experimenteller Teil

7.1 Analytik

Zur Charakterisierung literaturbekannter Substanzen wurden die jeweils angegebenen analytischen Methoden verwendet. Sofern diese mit den publizierten Werten übereinstimmen, wurde auf weitere Analytik verzichtet.

Kernresonanzspektroskopie (NMR): Die ^1H -, ^{13}C - sowie ^{19}F -NMR-Spektren wurden in den jeweils angegeben deutierten Lösungsmitteln unter Verwendung des angegebenen internen Standards bei der angegebenen Temperatur gemessen.

Folgende Spektrometer wurden verwendet:

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

Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in *parts per million* (ppm) bezogen auf den angegebenen internen Standard angegeben. Die Wasserstoffatome werden durch die sie tragenden Kohlenstoffatome, durch die sie beinhaltende funktionelle Gruppe bzw. eine Kombination dessen indiziert. Falls nicht anders angegeben, erfolgt die Nummerierung der Kohlenstoffatome nach IUPAC. Für die Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett (unter Angabe des beobachteten Signalbereiches), ps = pseudo. Wurden verbreiterte Signale beobachtet, so wird ein br = breites Signal vorangestellt.

Zur exakten Zuordnung der Signale wurden ggf. mehrdimensionale NMR-Techniken verwendet (COSY, HSQC, NOESY). Quartäre Kohlenstoffatome, welche im DEPT-Spektrum identifiziert wurden, werden mit C_{quart} bezeichnet.

Massenspektrometrie (MS): Massenspektren wurden je nach Eignung für den entsprechenden Analyten mit einem der folgenden Massenspektrometern gemessen:

EI / CI: MAT 8200 der Firma Finnigan

ESI: MarinerTM Biospectrometry Workstation der Firma Applied Biosystems

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

Die Signalintensitäten werden im prozentualen Verhältnis zum Basispeak (relative Intensität 100 %) angegeben.

Infrarotspektroskopie (IR): Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR Spektrometer Paragon 1000 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Flüssigkeiten wurden als Film zwischen Kaliumbromid-Einkristallplatten, Feststoffe als Presslinge in Kaliumbromid bzw. mit dem MKII Golden Gate Single Reflection ATR System der Firma Smith Industries vermessen. Für die Intensitäten der Banden sind folgende Abkürzungen verwendet worden: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach. Breite Banden erhalten zusätzlich das Prefix br.

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 14 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Messung erfolgte im angegebenen Lösungsmittel in Quarzküvetten mit einer Pfadlänge von 10 mm. Extinktionskoeffizienten wurden anhand von Verdünnungsreihen in den angegebenen Lösungsmitteln bestimmt (vgl. Anhang).

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden falls nicht anders angegeben in offenen Glaskapillaren mit einem Melting Point B-540 der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden mit einem Euro EA 3000 der Firma Euro Vector im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen (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.^[172]

Analytische HPLC: Für die analytische Flüssigkeitschromatographie wurde ein modulares HPLC-System der Serie 1100/1200 der Firma Agilent Technologies verwendet. Im Einzelnen bestand das System aus einem Vakuumlaufmittelentgaser G1379A, einer binären Pumpe G1312A, einem automatischem Probengeber G1313A und einem Dioden-Array-Detektor G1315D. Die angegebenen Retentionszeiten sind nicht kalibriert und quantifiziert. Für

analytische Chromatographien wurden nur entsprechend reine HPLC-Lösungsmittel verwendet.

Folgende Säulen der Firma MZ-Analysentechnik (mit 20 x 4 mm Vorsäulenkartusche des jeweiligen Säulenmaterials) wurden verwendet:

Kromasil 100 C18 10 μm , 250 x 4 mm

Kromasil 100 Sil 10 μm , 250 x 4 mm

LiChrospher 60 Si 10 μm , 250 x 4 mm

LiChrospher 100 RP-18 10 μm , 250 x 4 mm

Semipräparative HPLC: Für semipräparative Trennungen wurde ein modulares HPLC-System der Serie 1100/1200 der Firma Agilent Technologies verwendet. Im Einzelnen bestand das System aus einem Vakuumlauftmittelentgaser G1322A, einer quarternären Pumpe G1311A, einem automatischem Probengeber G1313A, einem Dioden-Array-Detektor G1315A und einem automatischen Fraktionssammler G1364C.

Folgende Säulen der Firma MZ-Analysentechnik (mit 20 x 4 mm Vorsäulenkartusche des jeweiligen Säulenmaterials) wurden verwendet:

Kromasil 100 C18 10 μm , 250 x 10 mm

Kromasil 100 C18 10 μm , 250 x 8 mm

Kromasil 100 Sil 10 μm , 250 x 8 mm

Präparative HPLC: Für präparative Trennungen stand ein HPLC-System der Firma Gilson/Abimed zur Verfügung. Das System bestand aus einer Masterpumpe M305 und Elutionspumpe M306 jeweils mit Pumpenkopf 50 SC und einem UV-Detektor 117 mit präparativer Durchflusszelle (Zellvolumen: 1.6 μL , Lichtweg: 0.05 mm).

Folgende Säule der Firma MZ-Analysentechnik wurde verwendet:

Kromasil 100 C18 10 μm , 250 x 20 mm

7.2 Allgemeine Arbeitsmethoden

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.^[173]

Die kommerziell erhältlichen Ausgangskemikalien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Acros-Organics, Fluka, VWR, Alfa Aesar und ABCR bezogen und, falls nicht anders erwähnt, ohne vorhergehende Reinigung verwendet.

Für Dünnschichtchromatographien (DC) wurden DC-Fertigplatten Alugram SIL G/UV254-der Firma Macherey-Nagel verwendet. Falls nicht anders angegeben, erfolgte die Entwicklung unter Verwendung einer UV-Lampe (254 nm, 366 nm) der Firma Lamag.

Chromatographische Trennungen (abgesehen von Trennungen mittels HPLC) erfolgten durch Säulenchromatographie mit entsprechenden Glassäulen. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma Merck verwendet.

Bei Reaktionen unter Inertgasbedingungen wurde an einer Schlenk-Vakuum-Doppellinie gearbeitet. Falls nicht anders angegeben, wurde Stickstoff als Schutzgas verwendet. Das Vakuum wurde mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe des Typs RD-15 der Firma Rudolf Brand (Wertheim/Main) erzeugt.

Belichtungsexperimente wurden mit einem Quecksilberhochdruckstrahler Heraeus TQ 150 (150 W), einem Quecksilberhochdruckstrahler Heraeus TQ 718 (700 W), einem UV-Punktstrahler UV-P 250C der Fa. Panacol-Elosol GmbH, D-61440 Oberursel mit einer Quecksilber dotierten Lampe des Typs ES270UV-C Hg oder einem Quecksilberniederdruckstrahler Heraeus Noblelight TNN 15/32 (15 W) durchgeführt. Zur Einstrahlung spezifischer Wellenlängen bei den Belichtungsexperimenten wurden entsprechende Bandpassfilter der Firma Laser Components, D-61440 Olding, verwendet.

7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung von Alkenen

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben wurde die ungesättigte Verbindung vorgelegt und im angegebenen Volumen Ethylacetat gelöst. Zu dieser Lösung wurde Palladium auf Tierkohle (10 % Palladium) gegeben. Die Mischung wurde unter Wasserstoffatmosphäre (mit Wasserstoff gefüllter Ballon) bei Raumtemp. über Nacht kräftig gerührt. Währenddessen wurde ggf. der Ballon neu mit Wasserstoff gefüllt, um eine stete Sättigung der Atmosphäre in der Apparatur zu gewährleisten. Anschließend wurde die Mischung über Celite filtriert, mit Ethylacetat nachgewaschen und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Die Hydrierung verläuft in der Regel quantitativ, und das hydrierte Produkt kann falls nicht anders angegeben ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

7.3.2 Herstellung der Dimsyllösung

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 200 ml Dimethylsulfoxid (getrocknet über Molekularsieb 4 Å) unter kräftigem Rühren und im Stickstoffgegenstrom 15 g (0.375 mol, $M = 24.0 \text{ g/mol}$, 60 %ige Dispersion in Mineralöl) Natriumhydrid langsam eingetragen. Zum Vervollständigen der Umsetzung wurde die Mischung im Ultraschallbad behandelt und schließlich bei Raumtemp. über Nacht unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Die Lösung wurde im Eisfach gelagert. Die Konzentration der so hergestellten Lösung beträgt 1.85 mol/l.

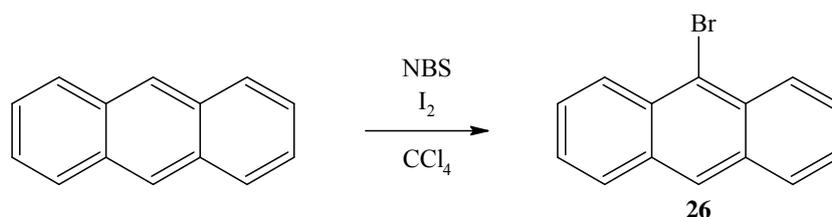
7.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zu photochemisch induzierten Metathesen mit TDDA **6**

In einem Quarz-Photoreaktor (vgl. *Kapitel 3.5.2*) wurden Tetradehydrodianthracen **6**, die Alkenkomponente und 50 mg (390 μmol , $M = 128 \text{ g/mol}$) Naphthalin gelöst in Benzol vorgelegt. Ggf. wurde eine perfluorierte Sperrflüssigkeit Fluorinert® FC-40 zugesetzt, um eine optimale Bestrahlung der Lösung zu gewährleisten (vgl. *Kapitel 3.5.2*). Diese Mischung wurde bei Raumtemp. für ca. 25 min mit einem 150 W Quecksilberhochdruckstrahler belichtet. Anschließend wurde die Sperrflüssigkeit im Scheidetrichter entfernt, die org. Phase i. Vak. bis zur Trockene eingengt und der Rückstand an Kieselgel filtriert (Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v) und wiederum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mittels analytischer HPLC untersucht (Kromasil 100 C18, 10 μm , 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100 %).

7.4 Synthesen

7.4.1 Tetrahydroanthracen 6

9-Bromanthracen 26^[174]

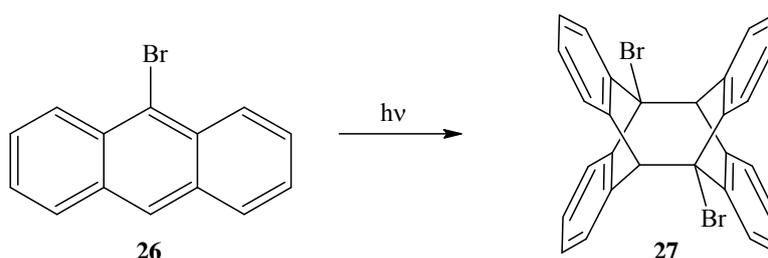


In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 50 g (0.280 mol, $M = 178.2$ g/mol) Anthracen, 50 g (0.281 mol, $M = 177.99$ g/mol) *N*-Bromsuccinimid und ein Spatel Iod in 400 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 8 h zum Rückfluss erhitzt. Um das gebildete Succinimid abzutrennen, wurde die Lösung heiß filtriert, das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonatlösung, Natriumsulfitlösung und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mehrfach aus Ethanol umkristallisiert. Durch Einengen der Mutterlauge kann die Ausbeute erhöht werden. Man erhielt gelblich-grüne feine Nadeln.

Ausb.: 47.3 g (0.184 mol, $M = 257.1$ g/mol, 66 %, Lit.:^[174] 58 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): $\delta = 8.49$ (dd, 2H, H-1, H-8, ³ $J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, ⁵ $J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz), 8.41 (s, 1H, H-10), 7.97 (dd, 2H, H-4, H-5, ³ $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, ⁵ $J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz), 7.58 (ddd, 2H, H-2, H-7, ³ $J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, ³ $J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, ⁵ $J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz), 7.48 (ddd, 2H, H-3, H-6, ³ $J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, ³ $J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, ⁵ $J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz) ppm.

9,10'-Dibromdianthracen 27^[23]



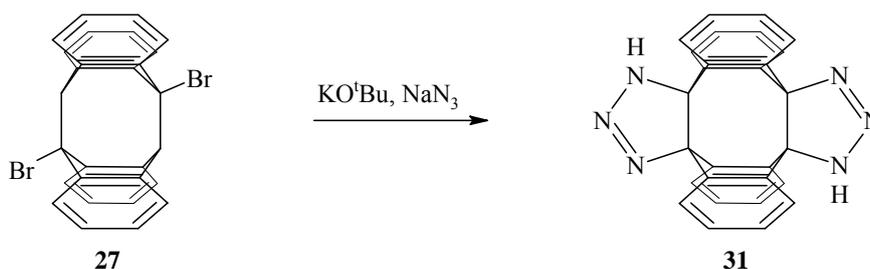
In einem Exsikkator wurden 80 g (0.311 mol, $M = 257.14$ g/mol) 9-Bromanthracen **26** in 1 l Toluol gelöst. Der Exsikkator wurde mit einer Glasplatte abgedeckt und vier Wochen von oben mit einer Metaldampflampe (Osram HQL-R De Luxe; 80 W) belichtet. Die grünlichen Kristalle wurden abfiltriert, zerkleinert und zweimal aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt das Dibromid **27** als farblose Kristalle.

Ausb.: 27 g (52.5 mmol, $M = 514.3$ g/mol, 34 %) (Lit.:^[23] 47 %)

Schmp.: 197 °C (Lit.:^[23] 205 °C)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 7.79\text{-}7.74$ (m, 4H, Ar-H), 7.02-6.88 (m, 12H, Ar-H), 5.33 (s, 2H, CH) ppm.

Bistriazolindianthracen **31**^[23]



14.5 g (28.2 mmol, $M = 514.26$ g/mol) 9,10'-Dibromodianthracen **27** wurden in 500 ml Dimethylsulfoxid gelöst, hierzu wurden 49 g (754 mmol, $M = 65.01$ g/mol) Natriumazid und anschließend weitere 150 ml Dimethylsulfoxid zugegeben. Die Mischung wurde auf ca. 35-40 °C erhitzt. Über einen Tropftrichter wurde eine Lösung von 24.5 g (218 mmol, $M = 112.21$ g/mol) Kalium-*tert*-butylat in 300 ml Dimethylsulfoxid innerhalb von 2 h zugetropft. Die Mischung wurde 14 d bei 35-40 °C gerührt (Calciumchloridtrockenrohr). Um die Reaktion abubrechen, wurde die Mischung unter Rühren auf Eis gegossen. Anschließend wurde vom hellbraunen Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der Rückstand wurde i. Vak. getrocknet. Man erhielt ein leicht ockerfarbenedes Pulver.

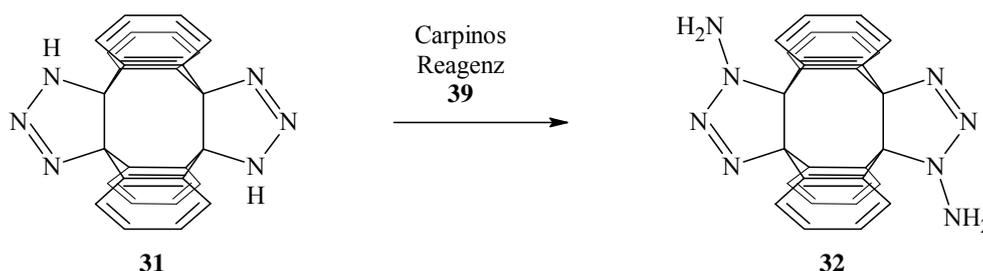
Die tatsächliche Ausbeute liegt über 100 %. Dies kann auf im Produkt enthaltenes Wasser zurückgeführt werden. Ausgehend von quantitativer Umsetzung wird die Differenz zwischen theoretischer und tatsächlicher Ausbeute als Wasser behandelt.

Theoretische Ausbeute: 12.42 g (28.2 mmol, M = 440.51 g/mol, quant.)

Tatsächliche Ausbeute: 12.97 g

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 11.92-11.86 (m, 2H, NH), 7.07-7.01 (m, 4H, Ar-H), 6.98-6.82 (m, 12H, Ar-H) ppm.

***N,N*-Diamino-bistriazolindianthracen **32**^[23]**



Um die Menge des einzusetzenden Natriumhydrids zu bestimmen, muss der Gehalt von **31** an Wasser mit einbezogen werden.

Triazolol **31**: 12.42 g, 2 equiv. + 20 % NaH entsprechen 67.7 mmol

Wassergehalt: 0.55 g Wasser, 1 equiv. + 20 % NaH entsprechen 36.72 mmol

insgesamt: 2.51 g (104.42 mmol, M = 24 g/mol) Natriumhydrid, dies entspricht 5.02 g Natriumhydrid (50 % in Mineralöl)

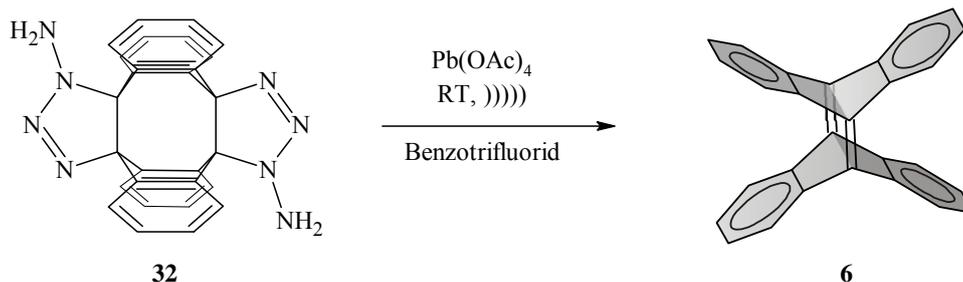
Im 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Trockeneis-Tropftrichter wurden 5.02 g (104 mmol, M = 24 g/mol) Natriumhydrid (50 % in Mineralöl) vorgelegt und 100 ml abs. Dimethoxyethan (DME) zugegeben. Unter Eiskühlung und Rühren wurden 12.97 g (entspricht 28.2 mmol, M = 440.51 g/mol) Bistriazolindianthracen **31** zugegeben. Die Mischung wurde zuerst 1 h und anschließend unter Ultraschall 1 h weiter gerührt. In diesem Zeitraum wurde Carpinos Reagenz **39** frisch hergestellt. Unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis wurden 13.4 g (62.4 mmol, M = 215.27 g/mol) Carpinos Reagenz **39** in 100 ml abs. DME gelöst (Carpinos Reagenz reagiert bei Raumtemp. mit DME). Der Tropftrichter wurde mit Trockeneis gekühlt, und die kalte Lösung von Carpinos Reagenz **39** wurde unter Ultraschall und Rühren während 1.5 h in die Reaktionsmischung getropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die braune Suspension weitere 30 min gerührt und über Nacht ins Eisfach gestellt.

Der hellbraune Niederschlag wurde über einen Büchnertrichter abgetrennt und solange mit Ether gewaschen bis das Filtrat farblos war. Der Niederschlag wurde i. Vak. getrocknet und vorsichtig unter Rühren in ca. 600 ml Wasser aufgeschlämmt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen bis das Filtrat nicht mehr basisch reagierte. Der Rückstand wurde mit einer kleinen Menge Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhielt ein leicht ockerfarbenes Pulver.

Ausb.: 8.7 g (18.6 mmol, $M = 468.5 \text{ g/mol}$, 66 %) (Lit.:^[23] 77 %)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, DMSO, 300 K): $\delta = 7.05\text{-}6.80$ (m, 16H, Ar-H), 6.27, 6.32 (je br s, insg. 4H, NH₂) ppm.

Tetradehydrodianthracen 6



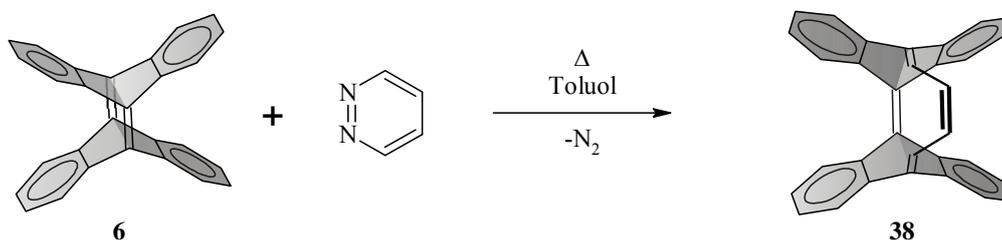
In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurden 8.7 g (18.6 mmol, $M = 468.5 \text{ g/mol}$) *N,N*-Diamino-bistriazolindianthracen **32** in 200 ml Benzotrifluorid vorgelegt und unter Argonatmosphäre, Rühren und Ultraschall 17.4 g (37.2 mmol, $M = 443.37 \text{ g/mol}$) Blei(IV)acetat (95 %) portionsweise zugegeben. Die Mischung wurde unter Ultraschall weitere 30 min gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Um überschüssiges Blei(IV)acetat zu zerstören, wurde ca. ½ Pasteurpipette Ethylenglycol zugesetzt und weitere 15 min gerührt. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit wenig Benzotrifluorid und anschließend ausgiebig mit Dichlormethan gewaschen. Der Niederschlag wurde kurz an der Luft getrocknet und in einem 1 l Erlenmeyerkolben unter Rühren so lange mit einer ges. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, bis bei einer weiteren Zugabe keine Gasentwicklung beobachtet wurde (~750 ml). Der Niederschlag wurde abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral war. Der Feststoff wurde über Nacht im Exsikkator über Blaugel getrocknet, anschließend in ca. 500 ml Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemp. 3 h kräftig gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und

aus Toluol umkristallisiert (mehrere Fraktionen zu je 1 l Toluol, heiß filtrieren, im Kühlschrank kristallisieren lassen).

Ausb.: 1.7 g (5 mmol, $M = 352$ g/mol, 27 %) (Lit.:^[23] 33 %)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, DMSO, 300 K): $\delta = 7.18$ (dd, 8H, Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz), 6.92 (dd, 8H, Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz) ppm.

(CH)₄-Addukt **38** von TDDA **6**



In einem 250 ml Rundkolben wurden 100 mg (284 μmol , $M = 352.4$ g/mol) Tetradehydrodianthracen **6** in 70 ml Toluol gelöst und 250 mg (4.38 mmol, $M = 80.1$ g/mol) Pyridazin zugegeben. Die Mischung wurde 4 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. bis zur Trockene eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v).

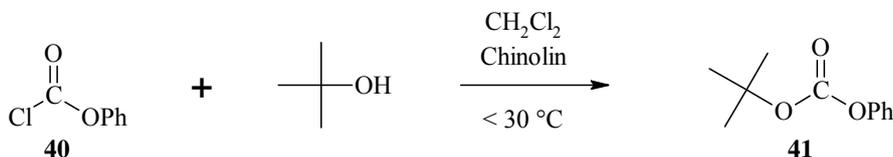
Ausb.: 68.8 mg (170 μmol , $M = 404.5$ g/mol, 60 %) (Lit.:^[23] 80 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K) $\delta = 7.60$ -7.57 (m, 2H, Ar-H), 7.49-7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.21-7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.16-7.02 (m, 6H, Ar-H), 7.00-6.89 (m, 4H, Ar-H), 6.46 (ps s, 2H, =CH), 5.89 (ps s, 2H, =CH) ppm.

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μm , 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%): $t_r = 2.64$ min.

7.4.2 Carpinos Reagenz 39^[175]

tert-Butylphenylcarbonat 41



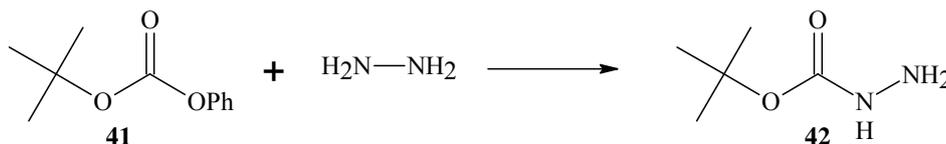
Zu einer Lösung von 380 ml (4.00 mol, 296.5 g, $d = 0.78$ g/ml, $M = 74.12$ g/mol) *tert*-Butanol und 476.5 ml (519.4 g, 4.02 mol, $d = 1.09$ g/ml, $M = 129.2$ g/mol) Chinolin in 600 ml Dichlormethan werden innerhalb von 4-5 h 500 ml (621.7 g, 3.97 mol, $d = 1.24$ g/ml, $M = 156.6$ g/mol) Chlorameisensäurephenylester **40** so zugetropft, dass die Temperatur stets unterhalb von 30 °C gehalten wurde. Die Mischung wurde über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde vorsichtig mit soviel Wasser versetzt, dass das ausgefallene Chinolinhydrochlorid gerade in Lösung ging. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase zweimal mit 200 ml Wasser, viermal mit je 250 ml 5 %iger Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit.

Ausb.: 412 g (2.12 mol, $M = 194.2$ g/mol, 53 %) (Lit.:^[23] 66 %)

Sdp.: 85 °C / 0.3 mbar

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): $\delta = 7.43-7.32$ (m, 2H, Ar-H), 7.28-7.13 (m, 3H, Ar-H), 1.56 (s, 9H, CH₃) ppm.

tert-Butylcarbaminsäure 42



Eine Mischung von 412 g (2.12 mol, $M = 194.2$ g/mol) *tert*-Butylphenylcarbonat **41** und 300 ml (291.6 g, 6.01 mol, $d = 1.03$ g/ml, $M_{(N_2H_4)} = 32.0$ g/mol) Hydrazin (N₂H₄·xH₂O, Hydrazinhydrat 100 %, Hydrazin 64 % in Wasser) wurde langsam im Ölbad erhitzt. Bei ca.

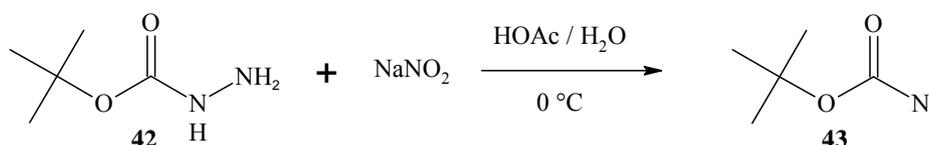
40 °C kam es zu einer spontanen Erwärmung der Mischung auf ca. 75 °C Innentemperatur. Die nun klare Lösung wurde weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wurde mit einer wässrigen Lösung von 123 g (3.00 mol, M = 40.0 g/mol) Kaliumhydroxid versetzt, in einen Perforator überführt und anschließend ca. 36 h mit Diethylether extrahiert. Die Phasen wurden getrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt ein Öl, das sich langsam verfestigte. Der feste Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Man erhielt einen farblosen Feststoff. Das Produkt enthielt noch ca. 2 % Phenol, das jedoch nicht weiter abgetrennt wurde.

Ausb.: 254 g (1.92 mol, M = 132.2 g/mol, 91 %) (Lit.:^[23] 85 %)

Sdp.: 80 °C / 0.3 mbar

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 5.87 (br s, 1H, NH), 3.69 und 3.68 (je br s, insg. 2H, NH₂), 1.46 (s, 9H, CH₃) ppm.

tert*-Butylazidoformiat **43*



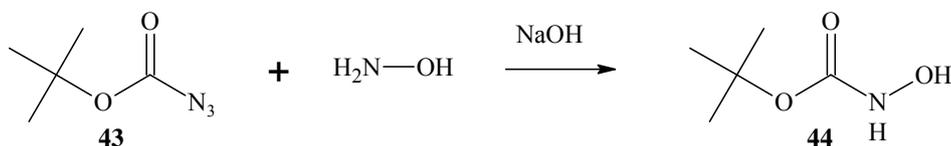
In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 254 g (1.92 mol, M = 132.2 g/mol) *tert*-Butylcarbazinsäure **42**, 203 ml Eisessig und 303 ml Wasser vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 138 g (2.00 mol, M = 69.0 g/mol) Natriumnitrit in 192 ml Wasser zugetropft. Die Mischung verfärbte sich leicht gelb und wurde nach vollendeter Zugabe noch weitere 60 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase viermal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 150 ml Wasser und dreimal mit je 150 ml einer ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Der ölige Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Man erhielt ein farbloses Öl.

Ausb.: 219 g (1.52 mol, M = 143.1 mol, 79 %) (Lit.:^[23] 56 %)

Sdp.: 78 °C / 93 mbar

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 1.52 (s, 9H, CH₃) ppm.

tert-Butyl-*N*-hydroxycarbat 44



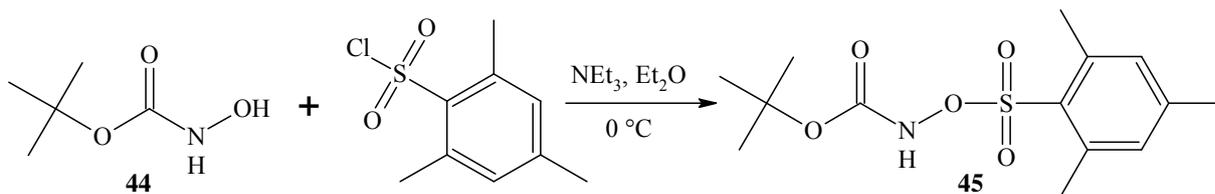
In einem Rundkolben wurden 141 g (2.03 mol, 1 ¹/₃ equiv., M = 69.5 g/mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 280 ml Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und 219 g (1.52 mol, M = 143.1 g/mol) *tert*-Butylazidoformiat **43** zugegeben. Unter Rühren bei 5-10 °C wurde eine kalte Lösung von 243 g (6.08 mol, 4 equiv., M = 40.0 g/mol) Natriumhydroxid in 600 ml Wasser langsam zugetropft. Die Mischung wurde weitere 60 min unter Eiskühlung gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde mit 1200 ml Wasser wieder in Lösung gebracht. Anschließend wurde zweimal mit je 700 ml Diethylether extrahiert und die org. Phasen verworfen. Die wässrige Phase wurde mit 6 N Salzsäure auf pH 5-6 eingestellt und viermal mit je 600 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt ein farbloses Öl, das sich langsam verfestigte. Nach Trocknen i. Vak. erhielt man einen farblosen, kristallinen Feststoff.

Ausb.: 184 g (1.38 mol, M = 133.2 g/mol, 91 %) (Lit.:^[23] 55 %)

Schmp.: 56-57 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 7.60 (br s, 1H, NH), 7.28 (br s, 1H, OH), 1.47 (s, 9H, CH₃) ppm.

tert-Butyl-*N*-mesitylsulfonyloxycarbat 45



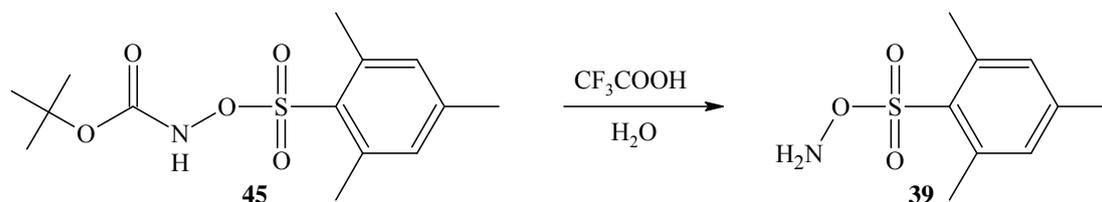
In einem Dreihalskolben wurden 54.5 g (0.249 mol, $M = 218.7$ g/mol) Mesitylensäurechlorid und 33.2 g (0.249 mol, $M = 133.2$ g/mol) *tert*-Butyl-*N*-hydroxycarbamat **44** in 800 ml Diethylether gelöst und mit Eis auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurden 35 ml (25.2 g, 0.249 mol, $d = 0.72$ g/ml, $M = 101.2$ g/mol) Triethylamin getropft und anschließend noch weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde vom ausgefallenen Triethylaminhydrochlorid abgesaugt und der Filterkuchen mit Diethylether gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und i. Vak. auf die Hälfte ihres Volumens eingengt. Die nun trübe org. Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom restlichen Diethylether befreit. Man erhielt ein Öl, das sich nach Trocknen i. Vak. verfestigte.

Ausb.: 75.4 g (0.239 mol, $M = 315.4$ g/mol, 96 %) (Lit.:^[23] 83 %)

Schmp.: 101 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): $\delta = 7.74$ (s, 1H, NH), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 2.68 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.32 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.32 (s, 9H, CH₃ *tert*-Butyl) ppm.

O-Mesitylsulfonyl-hydroxylamin, Carpinos Reagenz **39**



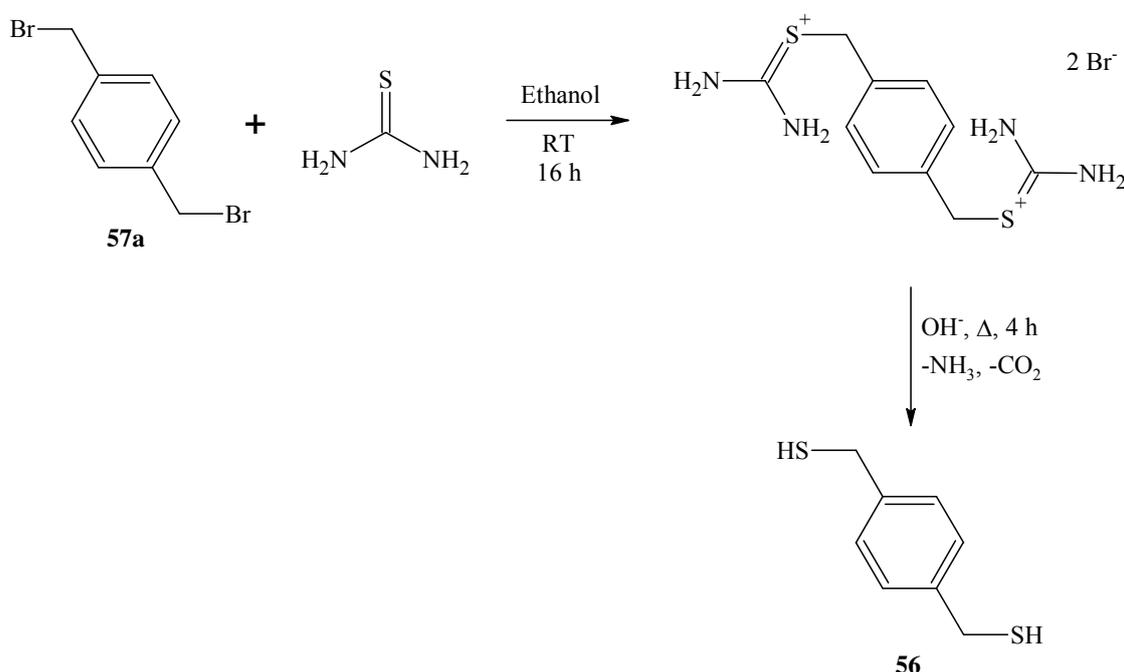
In einem 500 ml Dreihalskolben wurden unter Eiskühlung 35.0 g (111 mmol, $M = 315.39$ g/mol) *tert*-Butyl-*N*-mesitylsulfonyloxycarbamat zu 100 ml Trifluoressigsäure gegeben und 15 min bei 0 °C gerührt. Die Mischung wurde auf ein Eis/Wasser-Gemisch gegeben, der farblose Niederschlag abgetrennt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Der Filterkuchen wurde in möglichst wenig Diethylether gelöst, und die sich abscheidende wässrige Phase mit einer Pipette abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit der 2-4-fachen Menge *n*-Pentan versetzt und 15 min mit Eis gekühlt. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Man erhielt einen farblosen, voluminösen Feststoff.

Ausb.: 13.44 g (62.4 mmol, $M = 215.27 \text{ g/mol}$, 56 %) (Lit.:^[23] 76 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 7.02\text{-}6.96$ (m, 2H, Ar-H), 5.20 (br s, 2H, NH), 2.65 (s, 6H, je Ar- CH_3), 2.33, 2.32 (s, insg. 3H, Ar- CH_3) ppm.

7.4.3 [2.2]Paracyclophan-1,9-dien 11

1,4-Bismercaptopmethylbenzol **56**^[176]



In einem Rundkolben mit Rückflußhühler wurden 10 g (38 mmol, $M = 264 \text{ g/mol}$) α,α' -Dibrom-*p*-xylol **57a** und 7.5 g (75 mmol, $M = 76 \text{ g/mol}$) Thioharnstoff in 100 ml Ethanol suspendiert und 16 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der verbleibende farblose Feststoff wurde in einer Lösung von 6 g (0.15 mol, $M = 40 \text{ g/mol}$) Natriumhydroxid in 100 ml entgastem Wasser suspendiert und 4 h zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde mit Eis gekühlt und mit 5 N Salzsäure auf pH 2 gebracht. Anschließend wurde zweimal mit je 40 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Man erhielt 5.8 g eines leicht gelben Feststoffs.

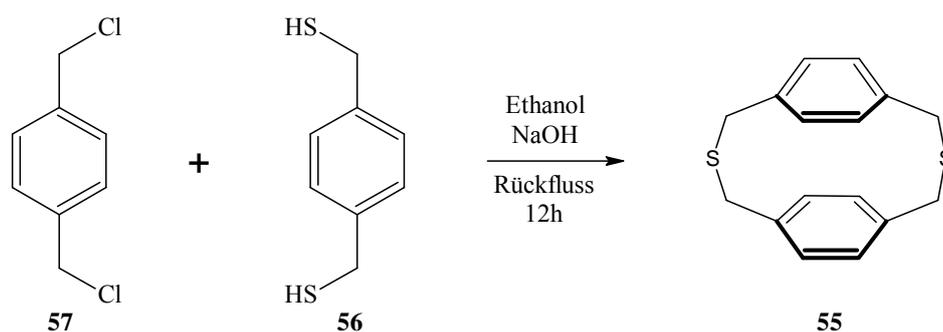
Ausb.: 5.8 g (34 mmol, $M = 170 \text{ g/mol}$, 90 %) (Lit.:^[176] 90 %)

Schmp.: 44 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 7.28$ (s, 4H, Ar-H), 3.73 (d, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{CH,SH}} = 7.5$ Hz), 1.75 (t, 2H, SH, $^3J_{\text{CH,SH}} = 7.5$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2$ (M = 170.297 g/mol): ber.: C: 56.38 %, H: 5.92 %, S: 37.66 %; gef.: C: 55.99 %, H: 5.81 %, S: 38.57 %.

2,11-Dithia[3.3]paracyclophan **55**^[177]



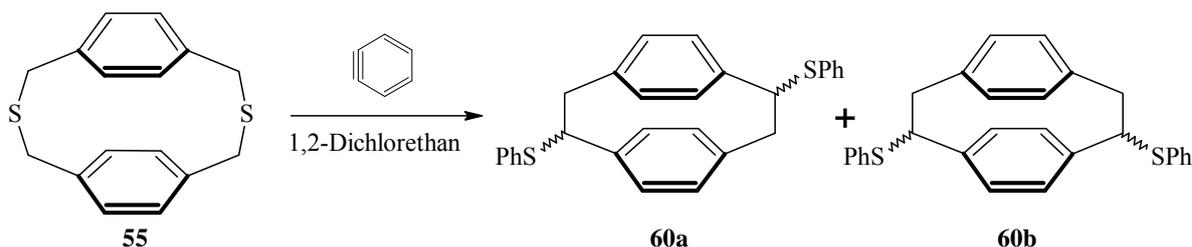
In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und zwei Tropftrichtern wurden 1.75 g (10 mmol, M = 175 g/mol) α,α' -Dichlor-*p*-xylol **57** in 95 ml Toluol und 1.70 g (10 mmol, M = 170 g/mol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol **56** mit 0.8 g (20 mmol, M = 40 g/mol) Natriumhydroxid in 95 ml 95 %igem wässr. Ethanol gelöst. Beide Lösungen wurden simultan aus den Tropftrichtern innerhalb von 5 h in 750 ml siedendes Ethanol getropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die Mischung weitere 12 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in ca. 100 ml Wasser suspendiert und dreimal mit jeweils ca. 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der gelbliche Rückstand wurde aus Chloroform umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 1.1 g (4 mmol, M = 272 g/mol, 40 %) (Lit.:^[177] 60 %)

Schmp.: 224 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 6.86$ (s, 8H, Ar-H), 3.81 (s, 8H, CH_2) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (M = 272.43 g/mol): ber.: C: 70.48 %, H: 5.92 %, S: 24.50 %; gef.: C: 70.85 %, H: 6.00 %, S: 24.26 %.

Bis(phenylthio)[2.2]paracyclophan **60**^[178]

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 544 mg (2 mmol, $M = 272$ g/mol) 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan **55** in einem Dreihalskolben in 100 ml 1,2-Dichlorethan gelöst und 2.1 g (2.4 ml, $d = 0.876$ g/ml, $M = 117.15$ g/mol) Isoamylnitrit zugegeben und im leichten Argonstrom zum Rückfluss erhitzt. Zu der siedenden Mischung wurde eine Lösung von 686 mg (5 mmol, $M = 137.1$ g/mol, 2.5 equiv.) Anthranilsäure in 100 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung weitere 30 min zum Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde i. Vak. vom Solvens befreit und der rötlich braune Rückstand flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Chloroform 1:1 v/v). Man erhielt einen gelblichen Feststoff.

Ausb.: 350 mg (0.8 mmol, $M = 424.6$ g/mol, 40 %)

R_f (Cyclohexan/Chloroform 1:1 v/v) = 0.41

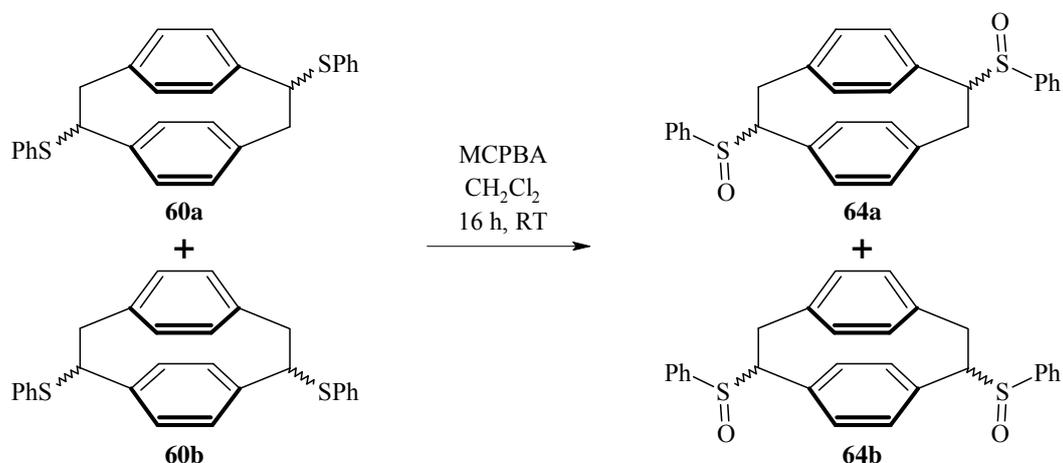
Schmp.: ~ 170 °C (Zers.)

Das Produktgemisch enthält insgesamt vier NMR-spektroskopisch unterscheidbare Isomere der Verbindungen **60a** und **60b**. Das ¹³C-NMR zeigt aufgrund der vorhandenen Isomere eine unübersichtliche Anzahl von Signalen. Daher werden hier nur ppm-Bereiche für die verschiedenen Kohlenstoff-Spezies angegeben. Zur genauen Zuordnung der Signale wurden mehrdimensionale NMR-Techniken verwendet (HSQC, DEPT).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): $\delta = 7.48$ -6.37 (m, 18H, Ar-H), 4.79, 4.76, 4.62, 4.60 (je dd, insg. 3H, CHS), 3.80, 3.79, 3.762, 3.760 (je dd, insg. 3H, CH₂-1), 2.87, 2.85, 2.74, 2.72 (je dd, insg. 3H, CH₂-2) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): $\delta = 143$ -126 (C-aromat.), 53-55 (CHS), 44-46 (CH₂) ppm.

Elementaranalyse: C₂₈H₂₄S₂ ($M = 424.622$ g/mol): ber.: C: 79.14 %, H: 5.70 %, S: 15.10 %; gef.: C: 76.95 %, H: 5.62 %, S: 14.60 %.

Bis(phenylsulfinyl)[2.2]paracyclophan **64**^[178]

In einem Rundkolben wurden 330 mg (0.78 mmol, $M = 424.6$ g/mol) Bis(phenylthio)-[2.2]paracyclophan **60** in 30 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde mit Eis gekühlt und 384 mg (1.56 mmol, $M = 172.6$ g/mol, 2 equiv., 70 %ig) 3-Chlorperbenzoesäure zugegeben. Nach ca. 15 min wurde die Eiskühlung entfernt und weitere 16 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wurde mit einer ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Man erhielt einen farblosen bis gelblichen Feststoff.

Ausb.: 350 mg (0.77 mmol, $M = 456.6$ g/mol, 99 %)

Schmp.: ~ 190 °C (Zers.)

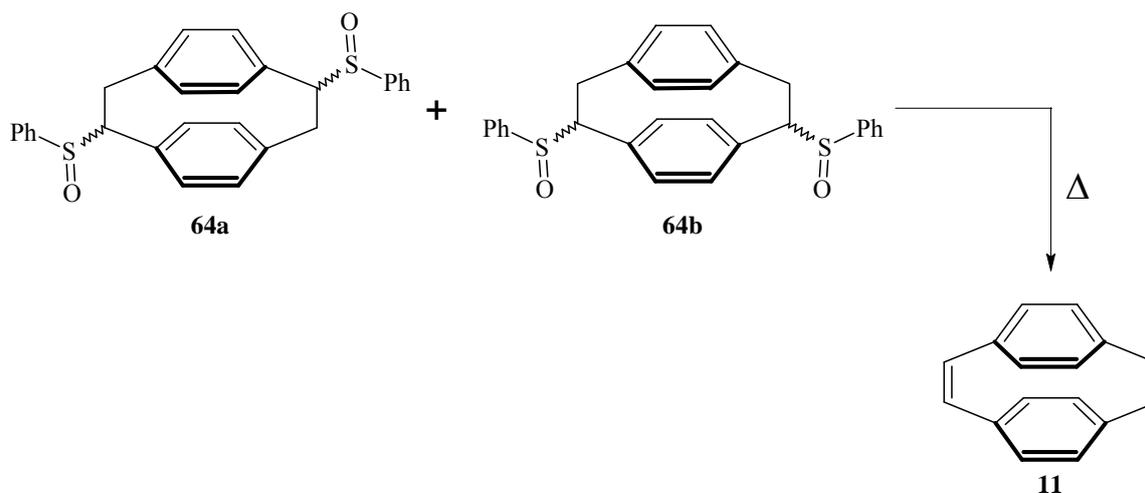
Das Produktgemisch enthält insgesamt vier NMR-spektroskopisch unterscheidbare Isomere der Verbindungen **64a** und **64b**. Das ¹³C-NMR zeigt aufgrund der vorhandenen Isomere eine unübersichtliche Anzahl von Signalen. Daher werden hier nur ppm-Bereiche für die verschiedenen Kohlenstoff-Spezies angegeben. Zur genauen Zuordnung der Signale wurden mehrdimensionale NMR-Techniken verwendet (HSQC, DEPT).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): $\delta = 7.97\text{-}6.08$ (m, 18H, Ar-H), 4.60-4.30, 4.18-3.92 (je m, insg. 3H, CHS), 3.78-3.10 (m, 6H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): $\delta = 144\text{-}123$ (C-aromat.), 73-69 (CHS), 37-34 (CH₂) ppm.

Elementaranalyse: C₂₈H₂₄O₂S₂ ($M = 456.621$ g/mol): ber.: C: 73.59 %, H: 5.30 %, S: 14.05 %; gef.: C: 71.44 %, H: 5.31 %, S: 13.42.

[2,2]Paracyclophan-1,9-dien **11**



Um die Ausbeute bei der Eliminierung von Phenylsulfinsäure aus dem Sulfoxid **64b** zu optimieren, wurden mehrere Varianten für die pyrolytische Eliminierung durchgeführt.

Variante 1: Pyrolyse in Xylol^[178]

1.35 g (2.96 mmol, $M = 456.6$ g/mol) Bis(phenylsulfinyl)-[2,2]paracyclophan **64** wurden in ca. 150 ml Xylol suspendiert. Die Mischung wurde 24 h zum Sieden erhitzt (Calciumchlorid-Trockenrohr). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Chloroform 4:1 v/v, $R_f = 0.40$). Der Rückstand wurde aus einer Mischung von Cyclohexan und Toluol (4:1 v/v) umkristallisiert. Man erhielt 82 mg eines gelblichen Feststoffs.

Ausb.: 82 mg (0.4 mmol, $M = 204$ g/mol, 14 %)

Variante 2: Pyrolyse in Xylol/Natriumcarbonat^[178,179]

618 mg (1.1 mmol, $M = 456.6$ g/mol) Bis(phenylsulfinyl)-[2,2]paracyclophan **64** wurden in 10 ml Xylol suspendiert und 1 g fein gepulvertes Natriumcarbonat zugegeben. Die Mischung wurde 135 h unter Argonatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Chloroform 4:1 v/v). Man erhielt 52 mg eines farblosen Feststoffs.

Ausb.: 52 mg (0.26 mmol, M = 204 g/mol, 19 %)

Variante 3: Pyrolyse in Toluol/Natriumcarbonat

514 mg (1.1 mmol, M = 456.6 g/mol) Bis(phenylsulfinyl)[2.2]paracyclophan **64** wurden in 25 ml Toluol suspendiert und 1 g fein gepulvertes Natriumcarbonat zugegeben. Die Mischung wurde 24 h unter Argonatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Chloroform 5:1 v/v). Man erhielt 20 mg eines farblosen Feststoffs.

Ausb.: 20 mg (0.1 mmol, M = 204 g/mol, 9 %)

Variante 4: Pyrolyse unter Mikrowellenbestrahlung^[180]

37 mg (0.08 mmol, M = 456.6 g/mol) Bis(phenylsulfinyl)[2.2]paracyclophan **64** wurden in 1.5 ml *N*-Methylformamid suspendiert. Die Mischung wurde im offenen Glasgefäß für ca. 2 min vorsichtig in der Mikrowelle bestrahlt (hierbei ist Vorsicht geboten, da explosionsartige Siedeverzüge auftreten können). Die erkaltete Mischung wurde flashchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Man erhielt 1 mg eines farblosen Feststoffes.

Ausb.: 1 mg (5 μ mol, M = 204 g/mol, 6 %)

Variante 5: Lösungsmittelfreie Pyrolyse unter Schutzgasatmosphäre

In einem Rundkolben mit Olive und Ballon wurden 2.52 g (5.52 mmol, M = 456.6 g/mol) Bis(phenylsulfinyl)[2.2]paracyclophan **64** unter Argonatmosphäre im Luftbad für 1 h auf ca. 170-180 °C erhitzt. Hierbei schmolzt der Feststoff und verfärbte sich dunkelbraun. Anschließend wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit ges. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel,

Dichlormethan/Pentan 1:6 v/v, $R_f = 0.58$). Man erhielt ein gelbliches Öl, welches langsam kristallisierte.

Ausb.: 162 mg (794 μmol , $M = 204 \text{ g/mol}$, 14 %)

Variante 6: Lösungsmittelfreie Pyrolyse im Vakuum

Eine Probe Bis(phenylsulfinyl)[2.2]paracyclophan **64** wurde in einem evakuierten Rundkolben im Luftbad auf ca. 180 °C erhitzt. Auch nach 1 h bei dieser Temperatur konnte mittels Dünnschichtchromatographie kein Produkt nachgewiesen werden.

Variante 7: Eliminierung des Sulfoxids mit Kalium-*tert*-butylat^[181]

Eine Probe Bis(phenylsulfinyl)[2.2]paracyclophan **64** wurde in einem Rundkolben mit Rückflusskühler in Tetrahydrofuran gelöst und mit einem ca. 5-fachen Überschuss Kalium-*tert*-butylat versetzt. Diese Mischung wurde 20 h zum Rückfluss erhitzt. Mittels Dünnschichtchromatographie war kein Produkt nachweisbar.

Charakterisierung von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11:**

R_f (Kieselgel, Cyclohexan/Chloroform 4:1 v/v) = 0.40

R_f (Kieselgel, Cyclohexan/Chloroform 1:1 v/v) = 0.62

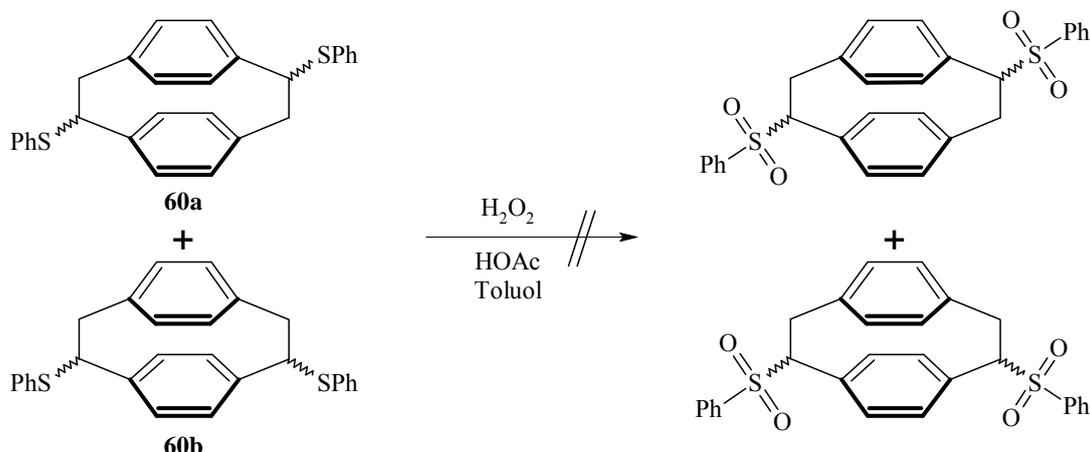
R_f (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:6 v/v) = 0.58

Schmp.: 233 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 7.19$ (s, 4H, CH), 6.50 (s, 8H, Ar-H) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ ($M = 204.266 \text{ g/mol}$): ber.: C: 94.00 %, H: 5.92 %; gef.: C: 93.73 %, H: 6.01 %.

Versuch zur Oxidation von Bis(phenylthio)[2.2]paracyclophan **60** zum Bissulfon^[182]

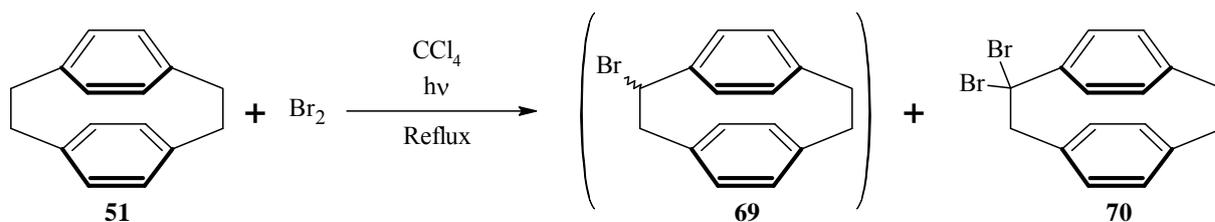


In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 120 mg Bis(phenylthio)-[2.2]paracyclophan **60a** (283 μmol , $M = 424.6 \text{ g/mol}$) in einer Mischung von 11 ml Toluol und 5.5 ml Eisessig gelöst. Diese Mischung wurde mit 2.8 ml Wasserstoffperoxid (30 %ig) versetzt und 5 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Zum vollständigen Entfernen des Eisessigs wurde mehrfach mit Toluol kodestilliert. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Dichlormethan als Eluent). Man erhielt ein braunes Harz, das nicht genauer charakterisiert werden konnte.

7.4.4 [2.2]Paracyclophan-1-en **68**

Bromierung von [2.2]Paracyclophan **51**

Photobromierung mit elementarem Brom^[183]



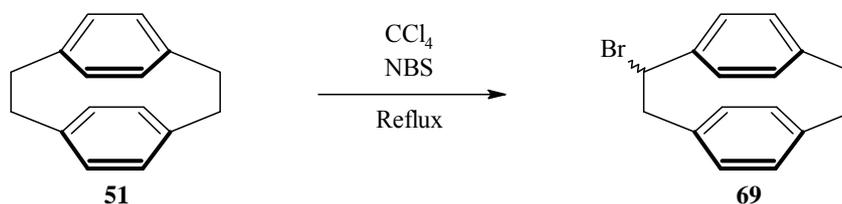
In einem Rundkolben wurden 5.0 g (24 mmol, $M = 208 \text{ g/mol}$) [2.2]Paracyclophan **51** in 600 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff in der Siedehitze gelöst. Die Mischung wurde zum

Rückfluss erhitzt und mit einer Quecksilber-Metaldampflampe (Osram HQL-R De Luxe; 80 W) belichtet. Zu dieser Mischung wurden unter Rückfluss und Belichtung langsam 1.5 ml (4.7 g, 29.5 mmol, $M = 159.82 \text{ g/mol}$, $d = 3.111 \text{ g/ml}$) Brom getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde noch weitere 20 min unter Rückfluss bestrahlt. Die abgekühlte Mischung wurde auf ca. 50 ml Volumen eingengt. Unter Kühlen kristallisiert nicht umgesetztes [2.2]Paracyclophan **51** aus. Dieses wurde abgesaugt und konnte nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v) wieder verwendet werden. Die Mutterlauge wurde i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Die Untersuchung des Rückstandes konnte zeigen, dass es sich um das geminale Dibromid **70** handelte, welches noch mit [2.2]Paracyclophan **51** verunreinigt war.

Ausb.: 1.3 g (3.55 mmol, $M = 366.09 \text{ g/mol}$, 15 % Rohausbeute)

Charakterisierung der Produkte siehe unten.

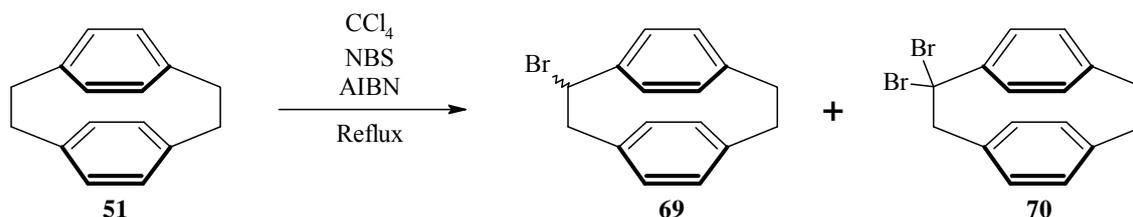
Bromierung mit NBS^[184]



In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 6.15 g (29.5 mmol, $M = 208 \text{ g/mol}$) [2.2]Paracyclophan **51** und 7.88 g (44.3 mmol, $M = 177.99 \text{ g/mol}$) *N*-Bromsuccinimid in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 16 h zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde heiß abgesaugt und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Um nicht umgesetztes [2.2]Paracyclophan **51** zu entfernen, wurde aus Benzol umkristallisiert, abgesaugt und die Mutterlauge i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v). Man erhielt das Monobromid **69** als farblosen Feststoff.

Ausb.: 230 mg (800 μmol , $M = 287.19 \text{ g/mol}$, 3 %)

Charakterisierung des Produktes siehe unten.

Radikalische Bromierung mit NBS und AIBN

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 2.24 g (10.8 mmol, $M = 208$ g/mol) [2.2]Paracyclophan **51** und 2.87 g (16.1 mmol, $M = 177.99$ g/mol, 1.5 equiv.) *N*-Bromsuccinimid in 180 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Eine Spatelspitze Azo-bis(isobutyronitril) wurde zugegeben und die Mischung für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde abgesaugt und i. Vak. auf ca. 50 ml Volumen eingengt. Unter Kühlen kristallisiert nicht umgesetztes [2.2]Paracyclophan **51** aus. Letzteres wird abgesaugt und die Mutterlauge i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde durch mehrmalige Säulenchromatographie getrennt (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v und Dichlormethan/Pentan 1:18 v/v). Man erhielt das Monobromid **69** und das geminale Dibromid **70** als farblose Feststoffe. Die Produkte konnten jeweils nur in Spuren erhalten werden.

Charakterisierung Brom[2.2]paracyclophan 69:

Schmp.: 119-121 °C

R_f (Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v) = 0.32

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): $\delta = 6.99$ -6.92 (m, 1H, Ar-H), 6.67-6.61 (m, 1H, Ar-H), 6.60-6.58 (m, 1H, Ar-H), 6.56-6.50 (m, 3H, Ar-H), 6.42-6.37 (m, 2H, Ar-H), 5.18 (dd, 1H, H-1, $^3J_{H1,H2a} = 9.0$ Hz, $^3J_{H1,H2b} = 7.2$ Hz), 4.02 (dd, 1H, H-2a, $^3J_{H1,H2a} = 9.0$ Hz, $^2J_{H2a,H2b} = 14.2$ Hz), 3.31 (dd, 1H, H-2b, $^3J_{H1,H2b} = 7.2$ Hz, $^3J_{H2a,H2b} = 14.2$ Hz), 3.23-3.15 (m, 2H, CH₂ H-10), 3.05-2.91 (m, 2H, CH₂ H-9) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 289 (6), 288 (40) [M(⁸¹Br)⁺], 287 (7), 286 (42) [M(⁷⁹Br)⁺], 207 (44) [M⁺-Br], 192 (14), 191 (17), 189 (10), 184 (86), 182 (87), 117 (43), 115 (21), 104 (100), 103 (24), 91 (16), 89 (12), 78 (11), 77 (16).

MS (CI, pos. Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 289 (11) [M(⁸¹Br)+H⁺], 288 (11), 287 (13) [M(⁷⁹Br)+H⁺], 208 (24), 207 (100).

Charakterisierung 1,1-Dibrom[2.2]paracyclophan 70:

Schmp.: 152-154 °C

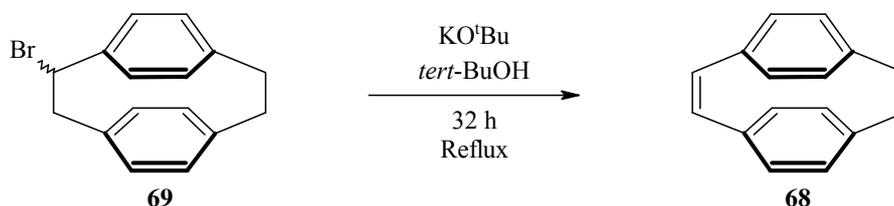
R_f (Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v) = 0.38

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K) δ = 7.29-7.21 (m, 2H, Ar-H), 6.68-6.64 (m, 2H, Ar-H), 6.57-6.47 (m, 4H, Ar-H), 4.65 (s, 2H, CH_2 H-2), 3.17-3.04 (m, 4H, CH_2 H-9, H-10) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 368 (10) [$\text{M}^{(81}\text{Br}_2)^+$], 366 (19) [$\text{M}^{(81}\text{Br}^{79}\text{Br})^+$], 364 (11) [$\text{M}^{(79}\text{Br}_2)^+$], 287 (15) [$\text{M}^{(81}\text{Br})^+-\text{Br}$], 285 (15) [$\text{M}^{(79}\text{Br})^+-\text{Br}$], 264 (20) [$\text{C}_8\text{H}_6^{81}\text{Br}_2^+$], 262 (41) [$\text{C}_8\text{H}_6^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$], 260 (20) [$\text{C}_8\text{H}_6^{79}\text{Br}_2^+$], 206 (29), 205 (10), 197 (12), 195 (12), 104 (100) [C_8H_8^+], 103 (19), 102 (11).

[2.2]Paracyclophan-1-en 68

Dehydrohalogenierung von 1-Brom[2.2]paracyclophan 69



In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 187 mg (651 μmol , $M = 287.19$ g/mol) 1-Brom[2.2]paracyclophan **69** in 10 ml *tert*-Butanol gelöst und 110 mg (977 μmol , $M = 112.21$ g/mol, 1.5 equiv.) Kalium-*tert*-butylat zugegeben. Diese Mischung wurde für 32 h unter Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde i. Vak. bis zur Trockene eingengt, in Wasser aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:18 v/v). Man erhielt [2.2]Paracyclophan-1-en **68** als einen farblosen Feststoff.

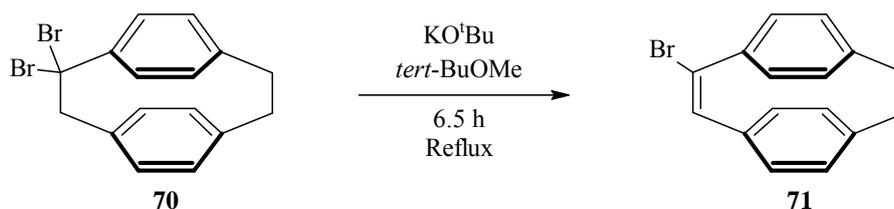
Ausb.: 90 mg (436 μmol , $M = 206.28$ g/mol, 67 %)

R_f (Dichlormethan/Pentan 1:18 v/v) = 0.23

Schmp.: 196-198 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 7.24 (s, =CH), 6.48 (d, 4H, Ar-H, ³J_{H,H} = 8.1 Hz), 6.41 (d, 4H, Ar-H, ³J_{H,H} = 8.1 Hz), 3.03 (s, 4H, CH₂) ppm.

Dehydrohalogenierung von 1,1-Dibrom[2.2]paracyclophan **70**^[185,183]



In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 1.3 g (3.55 mmol, M = 366.09 g/mol) rohes 1,1-Dibrom[2.2]paracyclophan **70** in 50 ml *tert*-Butylmethylether gelöst und mit 404 mg (3.60 mmol, M = 112.21 g/mol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Diese Mischung wurde unter Argonatmosphäre 6.5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde filtriert und mit *tert*-Butylmethylether nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit ges. Ammoniumchloridlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/ Petrolether 30/60). Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 30 mg (105 μmol, M = 285.18 g/mol, 3 %)

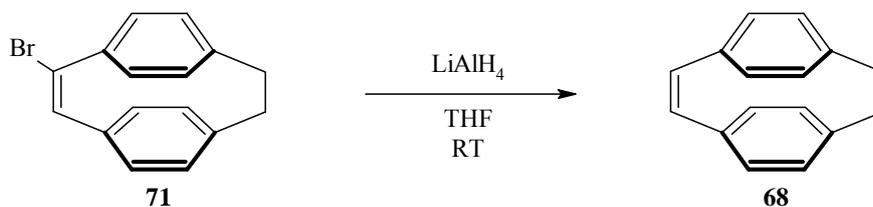
R_f (Dichlormethan/Petrolether 30/60 1:9 v/v) = 0.34

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 7.50 (s, 1H, H-2), 6.58-6.40 (m, 8H, Ar-H), 3.10-2.97 (m, 4H, CH₂ H-9, H-10) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 287 (11), 286 (65) [M(⁸¹Br)⁺], 285 (10), 284 (68) [M(⁷⁹Br)⁺], 206 (19), 205 (100) [M⁺-Br], 204 (14), 203 (18), 202 (26), 189 (22), 178 (11), 115 (11), 102 (14), 101 (13), 89 (14).

MS (CI, pos. Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 287 (20), 286 (37) [M(⁸¹Br)⁺], 285 (10), 284 (39) [M(⁷⁹Br)⁺], 207 (10), 206 (43), 205 (100).

Reduktion von 1-Brom[2.2]paracyclophan-1-en **71**

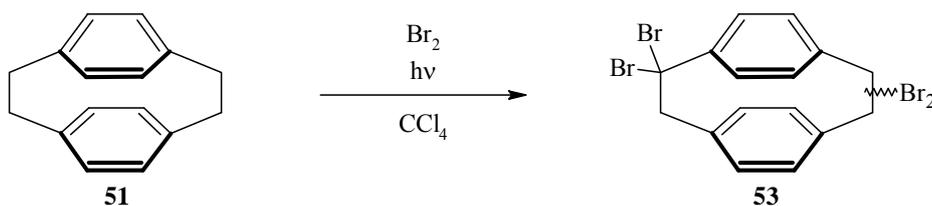


In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 25 mg (660 μmol , $M = 37.95 \text{ g/mol}$) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml abs. Tetrahydrofuran (von Lithiumaluminiumhydrid) suspendiert. Diese Mischung wurde mit Eis auf 0°C gekühlt und langsam eine Lösung von 25 mg (88 μmol , $M = 285.18 \text{ g/mol}$) 1-Brom[2.2]paracyclophan-1-en **71** in 10 ml abs. Tetrahydrofuran zugetropft. Die Mischung wurde für 6 h gerührt und anschließend vorsichtig unter Eiskühlung mit Wasser, 15 %iger Natronlauge und Wasser hydrolysiert. Der abgeschiedene Hydroxidniederschlag wurde abgesaugt, mit Tetrahydrofuran nachgewaschen und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: quant.

Charakterisierung des Produktes siehe unten.

Tetrabrom[2.2]paracyclophan **53**^[185]



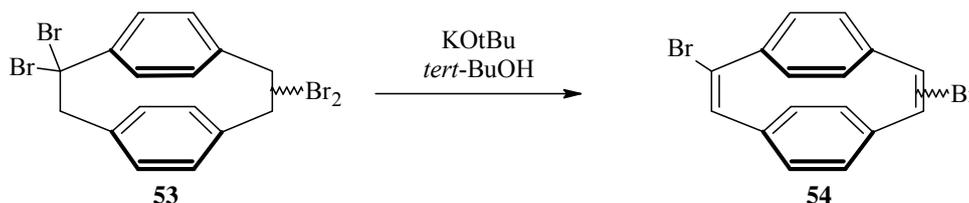
In einem Rundkolben wurden 5 g (24.3 mmol, $M = 204 \text{ g/mol}$) [2.2]Paracyclophan **51** in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde eine Lösung von 14.7 g (4.7 ml, 92 mmol, $M = 159.82 \text{ g/mol}$, $d = 3.11 \text{ g/ml}$, 4 equiv.) Brom in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung mit einer Quecksilbermetallampflampe (Osram HQL-R De Luxe; 80 W) so zugetropft, dass die Bromfärbung zwischen den Zugaben stets verschwand. Nach vollendeter Zugabe wurde bis zur Entfärbung weiter zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde mit einer ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit

Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt, mit einer Mischung aus Diethylether und Petrolether 30/60 digeriert und filtriert. Untersuchung mittels analytischer HPLC und Kernresonanzspektroskopie zeigte, dass es sich um ein komplexes Produktgemisch handelt, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde.

Ausb.: 2.10 g (4 mmol, $M = 523.88$ g/mol, 17 % Rohausbeute)

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 526 (4) $[M(^{81}\text{Br}_3^{71}\text{Br})^+]$, 524 (5) $[M(^{81}\text{Br}_2^{79}\text{Br}_2)^+]$, 522 (4) $[M(^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}_3)^+]$, 447 (9) $[M(^{81}\text{Br}_3)^+-\text{Br}]$, 446 (25), 445 (20) $[M(^{81}\text{Br}_2^{79}\text{Br})^+-\text{Br}]$, 444 (28), 443 (15) $[M(^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}_2)^+-\text{Br}]$, 442 (9), 441 (4) $[M(^{79}\text{Br}_3)^+-\text{Br}]$, 368 (12), 367 (18), 366 (40) $[M(^{81}\text{Br}_2)^+-2\text{Br}]$, 365 (35), 364 (34) $[M(^{81}\text{Br}^{79}\text{Br})^+-2\text{Br}]$, 363 (18), 362 (12) $[M(^{79}\text{Br}_2)^+-2\text{Br}]$, 341 (19), 340 (17), 287 (18), 286 (25), 285 (17) $[M(^{81}\text{Br})^+-3\text{Br}]$, 284 (20), 283 (7) $[M(^{79}\text{Br})^+-3\text{Br}]$, 264 (42), 262 (70), 259 (36), 206 (20), 205 (34), 204 (31) $[M^+-4\text{Br}]$, 203 (38), 202 (54), 197 (13), 195 (13), 191 (12), 190 (12), 189 (26), 184 (64), 183 (11), 182 (100), 181 (12), 178 (13), 176 (14), 165 (14), 152 (13), 143 (10), 142 (10), 117 (11), 115 (20), 104 (92), 103 (27), 102 (30), 101 (33).

Eliminierung von Tetrabrom[2.2]paracyclophan **53**

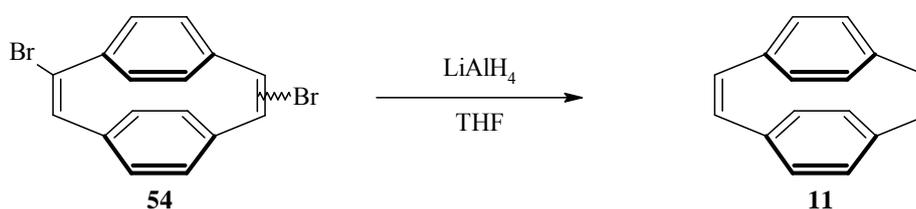


In einem Rundkolben wurden 2.10 g (4.00 mmol, $M = 523.88$ g/mol) rohes Tetrabrom[2.2]paracyclophan **53** und 5.39 g (48.0 mmol, $M = 112.2$ g/mol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml *tert*-Butanol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre für 40 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde i. Vak. bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Nach Filtration über eine kurze Kieselgelsäule (Dichlormethan als Eluent) wurde i. Vak. eingengt. Man erhielt ein komplexes Produktgemisch, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde.

Ausb. : 856 mg (2.36 mmol, M = 362.06 g/mol, 59 % Rohausbeute)

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 366 (33), 364 (51) [$M(^{81}\text{Br}_2)^+$], 362 (28) [$M(^{81}\text{Br}^{79}\text{Br})^+$], 300 (12), 288 (12), 287 (14), 286 (54), 285 (14), 284 (47), 283 (7) [$M(^{81}\text{Br})^+-\text{Br}$], 282 (14), 281 (3) [$M(^{79}\text{Br})^+-\text{Br}$], 236 (26), 222 (22), 221 (11), 220 (23), 205 (14), 204 (52) [$M^+-2\text{Br}$], 203 (28), 202 (46), 198 (11), 192 (37), 191 (22), 190 (13), 189 (23), 184 (32), 182 (51), 176 (13), 165 (12), 152 (10), 118 (84), 104 (100), 102 (15), 101 (24).

Reduktion von Dibrom[2.2]paracyclophanen **54**



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 895 mg (23.6 mmol, M = 37.95 g/mol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml abs. Tetrahydrofuran suspendiert und mit Eis auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde unter Rühren bei 0 °C langsam eine Lösung von 850 mg (2.36 mmol, M = 362.06 g/mol) rohem Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-dien **54** in 25 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde die Kühlung entfernt und bei Raumtemp. 2 d gerührt. Zur Zersetzung von überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid wurde mit äußerster Vorsicht unter Eiskühlung mit 0.25 ml Wasser, 0.2 ml einer 20 %igen Natriumhydroxidlösung und schließlich 0.9 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde abgesaugt, mit Tetrahydrofuran nachgewaschen und i. Vak. bis zur Trockene eingeeengt. Man erhielt einen farblosen Feststoff, welcher mittels präparativer HPLC gereinigt wurde (Kromasil 100 C18, 10 µm, 250x20 mm, 20 ml/min, Acetonitril 100 %). Untersuchung mittels analytischer HPLC (LiChrospher Si60, 10 µm, 250x4 mm, 1.5 ml/min, Chloroform/Heptan 10:90) zeigte, dass es sich um ein Gemisch aus [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**, [2.2]Paracyclophan-1-en **68** und [2.2]Paracyclophan **51** handelte.

[2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**:

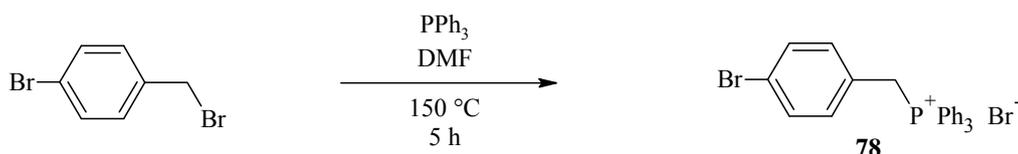
Ausb.: 25 mg (123 µmol, M = 204 g/mol, 5 %, bestimmt per analytischer HPLC)

[2.2]Paracyclophan-1-en 68:

Ausb.: 86 mg (418 μmol , $M = 206$ g/mol, 18 %, bestimmt per analytischer HPLC)

[2.2]Paracyclophan 51:

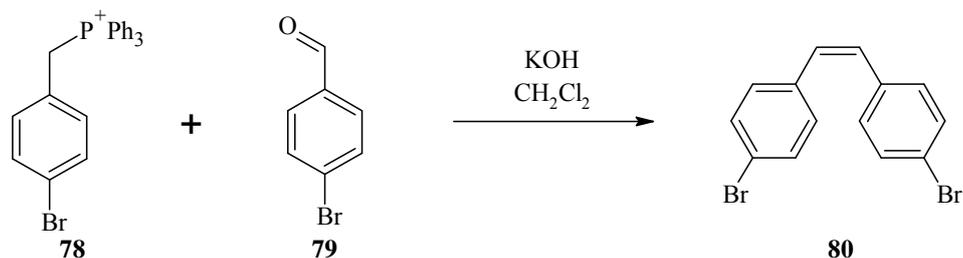
Ausb.: 58 mg (279 μmol , $M = 208$ g/mol, 12 %, bestimmt per analytischer HPLC)

7.4.5 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien 14**Cyclisierungsversuch durch Wittig-Reaktion****4-Brombenzyl-triphenylphosphoniumbromid 78**

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 12.5 g (50 mmol, $M = 249.9$ g/mol) 4-Brombenzylbromid gelöst in 100 ml Dimethylformamid (getrocknet über Molekularsieb 4 Å) vorgelegt und unter Rühren mit 14.4 g (55 mmol, $M = 265$ g/mol) Triphenylphosphin versetzt. Diese Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre 5 h auf 150 °C erhitzt. Das auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 25.3 g (49 mmol, $M = 512.2$ g/mol, 98 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, DMSO , 300 K): $\delta = 7.95\text{-}7.64$ (m, 15H, Ar-H, PPh_3), 7.48-7.42 (m, 2H, Ar-H), 6.96-6.87 (m, 2H, Ar-H), 5.16 (d, 2H, CH_2 , $^2J_{\text{H,P}} = 15.8$ Hz) ppm.

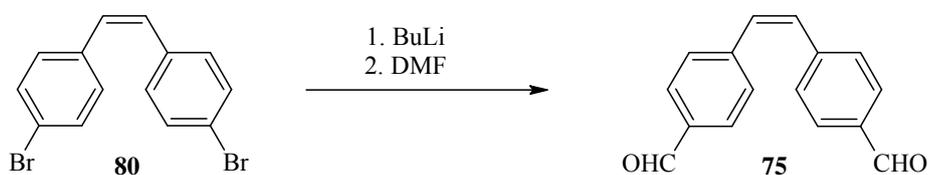
cis-4,4'-Dibromstilben 80

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 25.3 g (49.4 mmol, $M = 512.2$ g/mol) 4-Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid **78**, 7.11 g (38.4 mmol, $M = 185.0$ g/mol) 4-Brombenzaldehyd **79** und 1.32 g (4.99 mmol, $M = 264.3$ g/mol) [18]-Krone-6 in 100 ml abs. Dichlormethan vorgelegt. Diese Mischung wurde auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 5.60 g (99.8 mmol, $M = 56.1$ g/mol) frisch gemörseretes Kaliumhydroxid zugegeben und für 1.5 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und auf 23 °C erwärmt. Die Mischung wurde weitere 3 h bei dieser Temperatur unter Schutzgasatmosphäre gerührt, abgesaugt, das Filtrat mit ca. 50 ml einer ges. Ammoniumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde i. Vak. bis zur Trockene eingeeengt, der verbleibende gelbe Feststoff wurde zur Entfernung des Triphenylphosphinoxids mit 250 ml Hexan extrahiert. Das org. Extrakt wurde i. Vak. zur Trockene eingeeengt und der gelbe Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan). Man erhielt einen gelben Feststoff.

Ausb.: 6.5 g (19.2 mmol, $M = 338.0$ g/mol, 50 %) (Lit.:^[186] 78 %)

R_f (Cyclohexan) = 0.32

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 7.40\text{-}7.31$ (m, 4H, Ar-H), $7.12\text{-}7.02$ (m, 4H, Ar-H), 6.54 (s, 2H, CH) ppm.

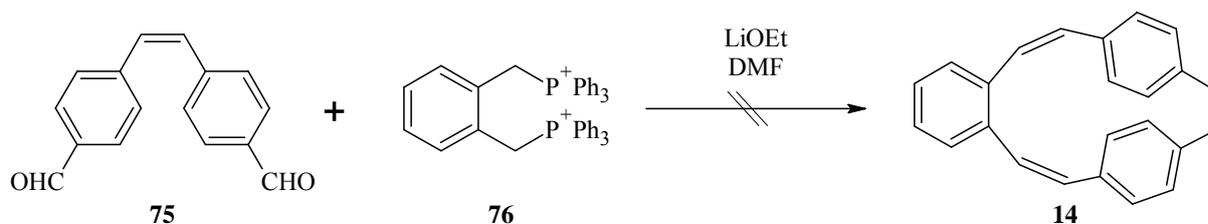
cis-4,4'-Diformylstilben 75

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gummiseptum wurden unter Stickstoffatmosphäre 6.5 g (19.2 mmol, $M = 338.0$ g/mol) *cis*-4,4'-Dibromstilben **80** in 25 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt und mit Aceton/Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 29.0 ml (46.3 mmol, $M = 64.1$ g/mol, 1.6 M Lösung in Hexan) *n*-Butyllithium getropft. Die Mischung wurde weitere 5 min bei -78 °C gerührt und mit 15.0 ml (192 mmol, $M = 73.1$ g/mol) abs. Dimethylformamid versetzt. Die Kühlung wurde entfernt und die Mischung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wurde mit 65 ml einer ges. Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 110 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden dreimal mit je 240 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 4:1). Man erhielt einen gelben Feststoff.

Ausb.: 1.41 g (6.0 mmol, $M = 236.3$ g/mol, 31 %) (Lit.:^[186] 88 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): $\delta = 9.97$ (s, 2H, CHO), 7.80-7.68 (m, 4H, Ar-H), 7.40-7.32 (m, 4H, Ar-H), 6.78 (s, 2H, CH) ppm.

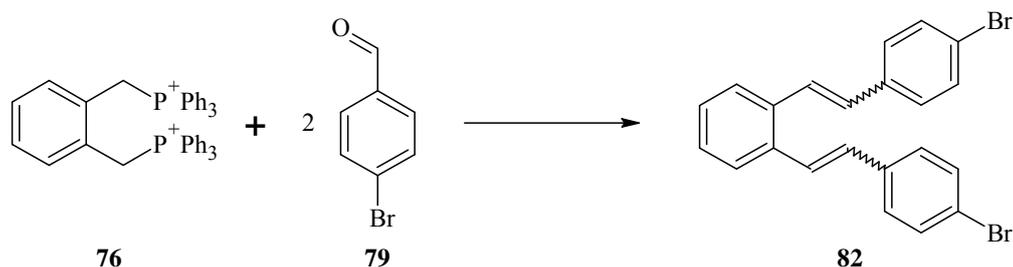
Wittig-Reaktion zwischen *cis*-4,4'-Diformylstilben **75 und *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76****



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.18 g (5.00 mmol, $M = 236.3$ g/mol) *cis*-4,4'-Diformylstilben **75** und 3.50 g (5.00 mmol, $M = 699.6$ g/mol) *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76** in 200 ml abs. Dimethylformamid vorgelegt und mit Aceton/Trockeneis auf -40 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde unter kräftigem Rühren innerhalb von ca. 4 h eine Lösung von 100 mg (14.5 mmol, $M = 6.9$ g/mol) Lithium in 25 ml abs. Ethanol so zugetropft, dass die orange-rote Färbung des gebildeten Ylens stets verschwand. Nach beendeter Zugabe wurde die Kühlung entfernt und bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit 200 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die

vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Zur Entfernung des Triphenylphosphinoxids wurde das Produktgemisch in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel filtriert. Man erhielt ein fluoreszierendes, gelbes Produktgemisch, welches säulenchromatographisch getrennt wurde (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:4). Das cyclische Produkt **14** konnte nicht nachgewiesen werden.

1,2-Bis(4-bromstyryl)benzol **82**



Verwendung von Kaliumhydroxid als Base

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 28.3 g (40.5 mmol, $M = 699.6$ g/mol) *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76**, 15.0 g (81 mmol, $M = 185.0$ g/mol) 4-Brombenzaldehyd **79** und 1.07 g (4.05 mmol, $M = 264.3$ g/mol) [18]Krone-6 in 220 ml abs. Dichlormethan vorgelegt. Die Mischung wurde mit Aceton/Trockeneis auf -78 °C gekühlt und 4.54 g (81.0 mmol, $M = 56.1$ g/mol) frisch gemörsertes Kaliumhydroxid wurden zugegeben. Die Mischung wurde 1.5 h bei -78 °C gerührt, anschließend wurde die Kühlung entfernt und weitere 3 h bei Raumtemp. unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die Mischung wurde abgesaugt, das Filtrat mit 110 ml einer ges. Ammoniumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Zur Entfernung des Triphenylphosphinoxids wurde der Rückstand mit 500 ml Hexan extrahiert, abgesaugt und das Filtrat i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Toluol). Man erhielt ein gelbliches Öl, welches sich langsam verfestigte. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich um eine *cis/trans*-Isomerengemisch des Produktes **82** handelte.

Ausb.: 11.2 g (25.4 mmol, $M = 440.2$ g/mol, 63 %)

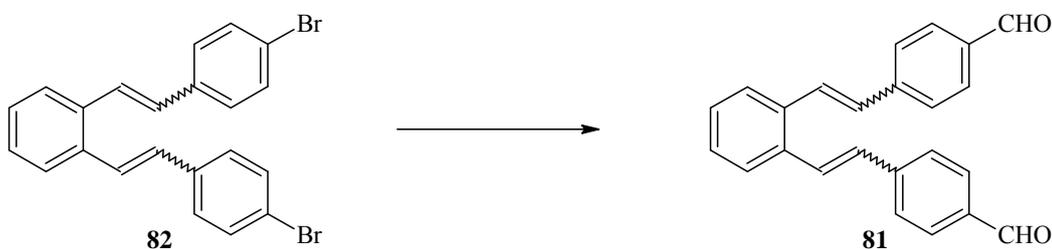
Verwendung von Lithiumethanolat als Base

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 12.0 g (65.0 mmol, $M = 185.0$ g/mol) 4-Brombenzaldehyd **79** und 22.8 g (32.5 mmol, $M = 699.6$ g/mol) *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76** in 100 ml abs. Dimethylformamid suspendiert. Zu dieser Mischung wurde unter kräftigem Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 480 mg (70 mmol, $M = 6.9$ g/mol) Lithium in 100 ml abs. Ethanol getropft. Anschließend wurde mit 100 ml Wasser versetzt, dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten org. Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Zur Entfernung des Triphenylphosphinoxids wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:9 v/v). Man erhielt einen farblosen, kristallinen Feststoff. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich um ein *cis/trans*-Isomerengemisch des Produktes **82** handelte.

Ausb.: 5.70 g (12.9 mmol, $M = 440.2$ g/mol, 40 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 7.48$ (d, 2H, *p*-Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz), 7.38 (d, 2H, *p*-Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz), 7.32 (d, 1H/2H, *trans* =CH, $^3J_{\text{H,H}} = 15.9$ Hz), 7.28 (d, 2H, *p*-Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz), 7.23 - 7.14 (m, 4H, *o*-Ar-H), 6.96 (d, 2H, *p*-Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz), 6.92 (d, 1H/2H, *trans* =CH, $^3J_{\text{H,H}} = 15.9$ Hz), 6.62 (d, 1H, *cis* =CH, $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz), 6.50 (d, 1H, *cis* =CH, $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz) ppm.

1,2-Bis(4-formyl-styryl)benzol **81**



In einem Dreihalskolben wurden 5.7 g (13 mmol, $M = 440.2$ g/mol) 1,2-Bis(4-bromostyryl)benzol **82** in ca. 50 ml abs. Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre gelöst und mit Aceton/Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurden 16 ml (39 mmol,

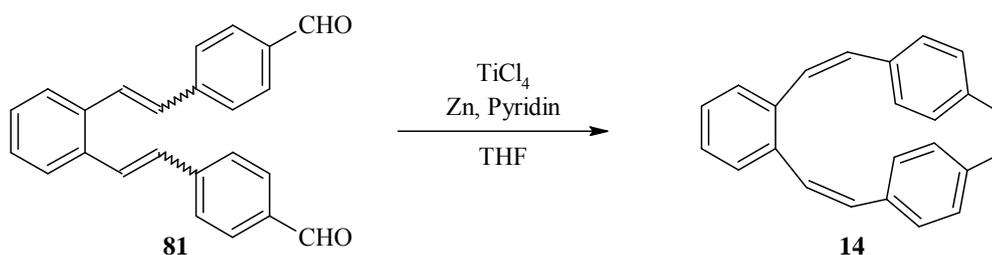
M = 64.1 g/mol, 2.5 M Lösung in Hexan) *n*-Butyllithium tropfenweise zugegeben. Die Kühlung wurde entfernt und anschließend 4.3 ml (4.95 g, 43 mmol, M = 115.1 g/mol, d = 1.15 g/ml) *N*-Formylmorpholin **143** zugegeben. Die Mischung wurde 12 h bei 80 °C gerührt, mit 55 ml einer ges. Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Toluol). Man erhielt ein gelbes Öl. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich um ein *cis/trans*-Isomerengemisch des Produktes **81** handelte.

Ausb.: 3.6 g (10.6 mmol, M = 338.4 g/mol, 82 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 10.0 (s, 2H, CHO), 9.89 (d, 1H/2H, *trans* =CH, ³J_{H,H} = 15.9 Hz), 7.89 (d, 2H, *p*-Ar-H, ³J_{H,H} = 8.6 Hz), 7.84 (d, 1H/2H, *trans* =CH, ³J_{H,H} = 8.8 Hz), 7.68 (d, 2H, *p*-Ar-H, ³J_{H,H} = 8.6 Hz), 7.61 (d, 1H/2H, *trans* =CH, ³J_{H,H} = 15.9 Hz), 7.56 (d, 2H, *p*-Ar-H, ³J_{H,H} = 8.8 Hz), 7.39 - 7.30 (m, 4H, *o*-Ar-H), 6.97 (d, 1H, *cis* =CH, ³J_{H,H} = 11.9 Hz), 6.80 (d, 1H, *cis* =CH, ³J_{H,H} = 12.0 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 (w), 2951 (m), 2925 (s), 1690 (s), 1600 (s), 1454 (m), 1210 (s), 1167 (s), 838 (m), 730 (m), 534 (m) cm⁻¹.

3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14**



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gummiseptum wurden unter Stickstoffatmosphäre 95 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Rühren vorsichtig 2.80 ml (4.84 g, 25.0 mmol, M = 189.71 g/mol, d = 1.728 g/ml) Titantetrachlorid, gefolgt von 3.3 g (50 mmol, M = 65.4 g/mol) Zinkpulver und schließlich 0.42 ml (6.20 mmol, M = 79.1 g/mol) abs. Pyridin zugegeben. Die Mischung wurde ca. 15 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend 1 h zum Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 12 h wurde in der Siedehitze eine

Lösung von 860 mg (2.5 mmol, $M = 338.4$ g/mol) 1,2-Bis(4-formylstyryl)benzol **81** in 85 ml abs. Tetrahydrofuran zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 30 min zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe einer 10 %igen Kaliumcarbonatlösung abgebrochen. Der resultierende graue Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und der Filterkuchen ausgiebig mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit einer 39 %igen Natriumhydrogensulfidlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels semipräparativer HPLC getrennt. Man erhielt das cyclische Produkt **14** als farblosen Feststoff.

Ausb.: 20 % (bestimmt per analytischer HPLC)

Schmp.: 122 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): $\delta = 7.43$ -7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.38-7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.07 (s, 2H, =CH, H-13, H-14), 6.70 (dd, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz), 6.63 (dd, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz), 6.51 (dd, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz), 6.48 (d, 2H, =CH, $^3J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz), 6.43 (d, 2H, =CH, $^3J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz), 6.30 (dd, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): $\delta = 137.81$ (Ar-C_{quart.}), 136.58 (Ar-C_{quart.}), 136.20 (=CH, C-13, C-14), 134.58 (Ar-C_{quart.}), 131.85 (Ar-CH, 1,2-disubstituiert), 131.06 (Ar-CH, =CH), 130.31 (=CH), 130.28 (Ar-CH, 1,4-disubstituiert), 129.37 (Ar-CH, 1,4-disubstituiert), 128.03 (Ar-CH, 1,4-disubstituiert), 126.47 (Ar-CH, 1,2-disubstituiert), 125.58 (Ar-CH, 1,4-disubstituiert) ppm.

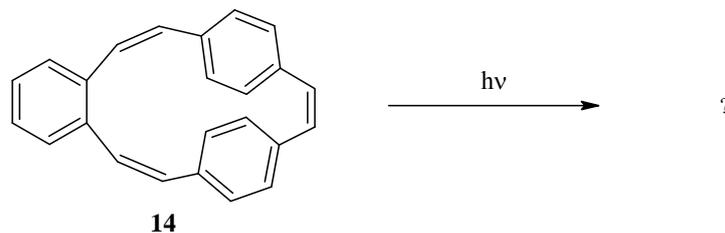
MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 307 (20), 306 (100) [M⁺], 305 (10), 289 (13), 227 (7), 203 (8), 177 (3), 138 (9).

MS (CI, pos. Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 308 (9), 307 (100) [M+H⁺], 306 (20), 179 (9), 151 (12), 137 (31), 109 (33), 108 (14), 107 (24), 105 (17), 99 (12).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3002$ (m), 1599 (w), 1501 (m), 1405 (w), 1105 (w), 972 (w), 890 (s), 867 (m), 812 (br, s), 766 (m), 738 (vs), 708 (vs), 678 (s), 656 (s), 613 (s), 578 (w), 480 (vs), 457 (s) 437 (m) cm⁻¹.

UV (Dichlormethan) λ_{max} . (lg ϵ): 248 nm (4.29).

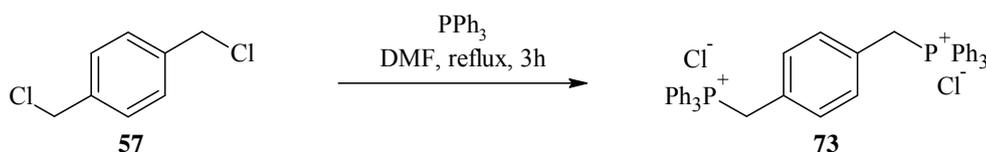
Belichtung von 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14**



In einem Quarzröhrchen wurde eine Probe 3,4-Benzo[6.2]paracyclophan-1,5,13-trien **14** in Acetonitril gelöst und bei Raumtemp. mit einem Quecksilberhochdruckstrahler (250 W, ohne Filter) belichtet. Der Fortschritt der Umsetzung wurde mittels analytischer HPLC überprüft. Nach ca. 15 min Belichtung war kein Paracyclophantrien **14** mehr nachweisbar. Die Umsetzung lieferte ein komplexes Produktgemisch, welches nicht genauer charakterisiert werden konnte.

7.4.6 [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15**

p-Xylylen-bis-triphenylphosphoniumchlorid^[187]



In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 8.75 g (50.0 mmol, $M = 175$ g/mol) α, α' -Dichlor-*p*-Xylol **57** in 100 ml Dimethylformamid (getrocknet über Molekularsieb 4 Å) gelöst und unter Rühren 28.8 g (110 mmol, 2.2 equiv., $M = 262$ g/mol) Triphenylphosphin zugegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt, wobei innerhalb von 15-30 min ein farbloser Feststoff kristallisierte. Die Mischung wurde insgesamt 3 h zum Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde abgesaugt und der Filterkuchen mit wenig Dimethylformamid und anschließend ausgiebig mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet. Man erhielt farblose, feine Kristalle.

Ausb.: 33.9 g (48.5 mmol, $M = 699.6$ g/mol, 97 %) (Lit.:^[188] 93-98 %)

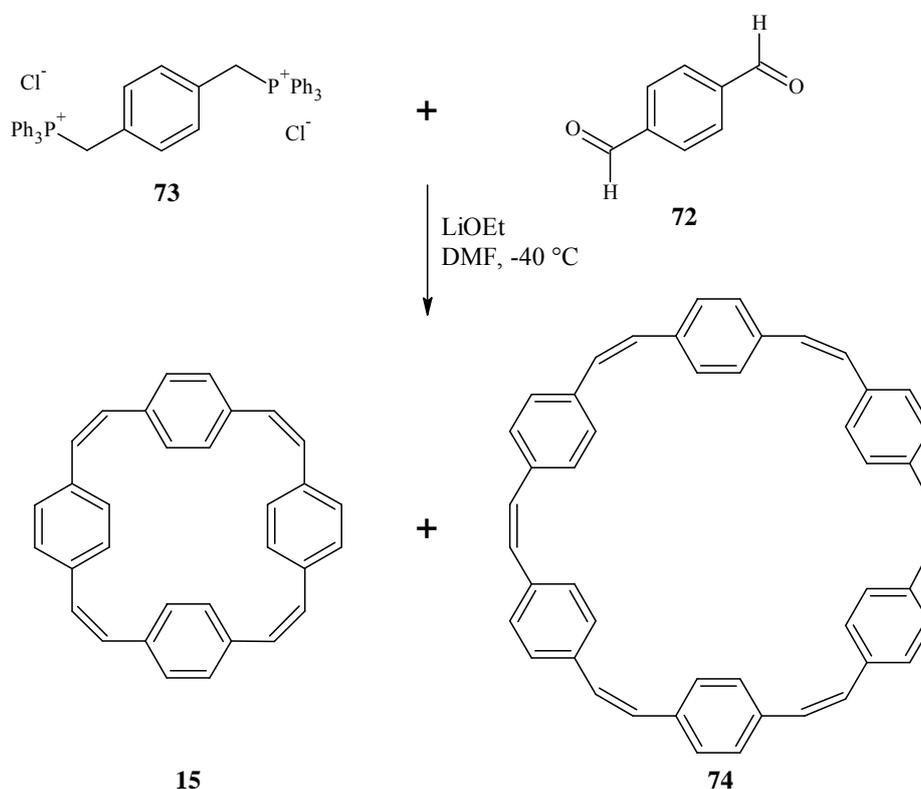
Schmp.: >400 °C (Lit.:^[188] >400 °C)

¹H-NMR (600 MHz, D₂O, 297 K) δ = 7.95-7.82 (m, 6H, Ar-H PPh₃), 7.72-7.55 (m, 24H, Ar-H PPh₃), 6.74 (s, 4H, Ar-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, D₂O, 297 K) δ = 137.0 (Ar-CH PPh₃), 135.6 (Ar-CH PPh₃), 135.7 (Ar-CH PPh₃), 133.2 (Ar-CH), 131.7 (Ar-CH PPh₃), 131.6 (Ar-CH PPh₃), 129.5 (Ar-C_{quart.}), 119.1 (Ar-C_{quart.} PPh₃), 118.5 (Ar-C_{quart.} PPh₃), 30.9 (d, ¹J_{C,P} = 50 Hz) ppm.

MS (ESI) m/z (%) [Frag.]: 365 (10) [M⁺-PPh₃], 314 (100) [M²⁺], 294 (14), 262 (43) [PPh₃⁺].

[2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen und [2₆]Paracyclophan-1,9,17,25,33,41-hexaen^[189]



In einem Rundkolben wurden 160 mg (22 mmol, M = 6.9 g/mol) Lithium portionsweise in 50 ml abs. Ethanol eingetragen. In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 1.34 g (10 mmol, M = 134 g/mol) Terephthaldialdehyd **72** und 7.0 g (10 mmol, M = 699.6 g/mol) *p*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **73** in 200 ml abs. Dimethylformamid suspendiert und in einem Aceton/Trockeneisbad auf -40 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde unter kräftigem Rühren die Lithiummethanolatlösung innerhalb von 5 h

so zugetropft, dass die rote Färbung des gebildeten Ylens stets verschwand. Nach beendeter Zugabe wurde die Kühlung entfernt, 200 ml Wasser zugegeben und die Mischung dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Zur Entfernung des Triphenylphosphinoxids wurde die Mischung an Kieselgel chromatographiert (Dichlormethan). Man erhielt ein gelbes Produktgemisch, welches an Kieselgel chromatographisch getrennt wurde (Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v).

Charakterisierung [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen 15

Ausb.: 220 mg (0.54 mmol, M = 408.2 g/mol, 10 %) (Lit.:^[189] 15 %)

Schmp.: 243 °C (Lit.:^[189] 245-247 °C) (Lit.:^[189] 245-147 °C)

R_f (Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v) = 0.51

R_f (Dichlormethan/Pentan 1:2 v/v) = 0.75

R_f (Dichlormethan) = 0.77

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K) δ = 7.31 (s, 16H, Ar-H), 6.42 (s, 8H, CH) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS, 297 K) δ = 136.2 (Ar-C_{quart.}), 129.8 (CH), 128.9 (Ar-C) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 410 (9), 409 (32), 408 (100) [M⁺], 86 (29), 84 (17).

MS (CI, pos. Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 409 (54) [M+H⁺], 408 (15), 85 (37), 83 (29), 81 (27), 79 (34), 71 (73), 70 (17), 69 (100), 67 (61), 61 (21).

Charakterisierung all-cis-[2₆]Paracyclophan-1,9,17,25,33,41-hexaen 74

Ausb.: 36 mg (0.06 mmol, M = 612 g/mol, 2 %)

R_f (Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v) = 0.46

R_f (Dichlormethan/Pentan 1:2 v/v) = 0.75

R_f (Dichlormethan) = 0.77

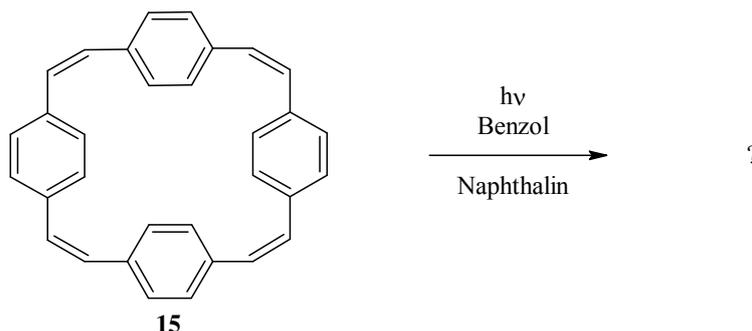
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K) δ = 7.06 (s, 24H, Ar-H), 6.52 (s, 12H, CH) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS, 297 K) δ = 136.2 (Ar-C_{quart.}), 130.2 (CH), 128.8 (Ar-C) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 614 (13), 613 (61), 612 (100) [M^+], 306 (25) [M^{2+}], 69 (18).

X-Ray: Die Daten der entsprechenden Einkristallstrukturanalyse sind im Anhang hinterlegt.

Belichtung von [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15**

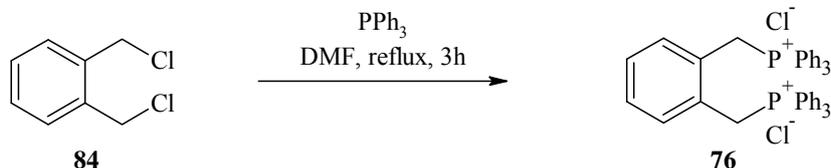


In einem Quarz-Photoreaktor wurden 63 mg (154 μmol , $M = 408 \text{ g/mol}$) [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15** und 50 mg (390 μmol , $M = 128 \text{ g/mol}$) Naphthalin in ca. 50 ml Benzol gelöst. Diese Lösung wurde bei Raumtemp. im Stickstoffstrom 1 h mit einem 150 W Quecksilberhochdruckstrahler belichtet. Anschließend wurde i. Vak. bis zur Trockene eingengt, der Rückstand an Kieselgel filtriert (Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v) und wiederum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mittels analytischer HPLC untersucht. Keine Umsetzung des Cyclophans **15** konnte festgestellt werden.

Die Belichtung wurde analog auch ohne Naphthalin als Triplettquencher durchgeführt. Auch hier ergab sich keine Umsetzung von **15**.

7.4.7 Dibenzocyclooctatetraen 13

o-Xylylen-bis-triphenylphosphoniumchlorid **76**^[187]



In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 8.75 g (50.0 mmol, $M = 175$ g/mol) α, α' -Dichlor-*o*-xylol **84** in 100 ml Dimethylformamid (getrocknet über Molekularsieb 4 Å) gelöst und unter Rühren 28.8 g (110 mmol, 2.2 equiv., $M = 262$ g/mol) Triphenylphosphin zugegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt, wobei innerhalb von 15-30 min ein farbloser Feststoff kristallisierte. Die Mischung wurde insgesamt 3 h zum Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde abgesaugt und der Filterkuchen mit wenig Dimethylformamid und anschließend ausgiebig mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet. Man erhielt einen farblosen, voluminösen Feststoff.

Ausb.: 34.4 g (49.2 mmol, $M = 699.6$ g/mol, 98 %)

Schmp.: 330.4 °C

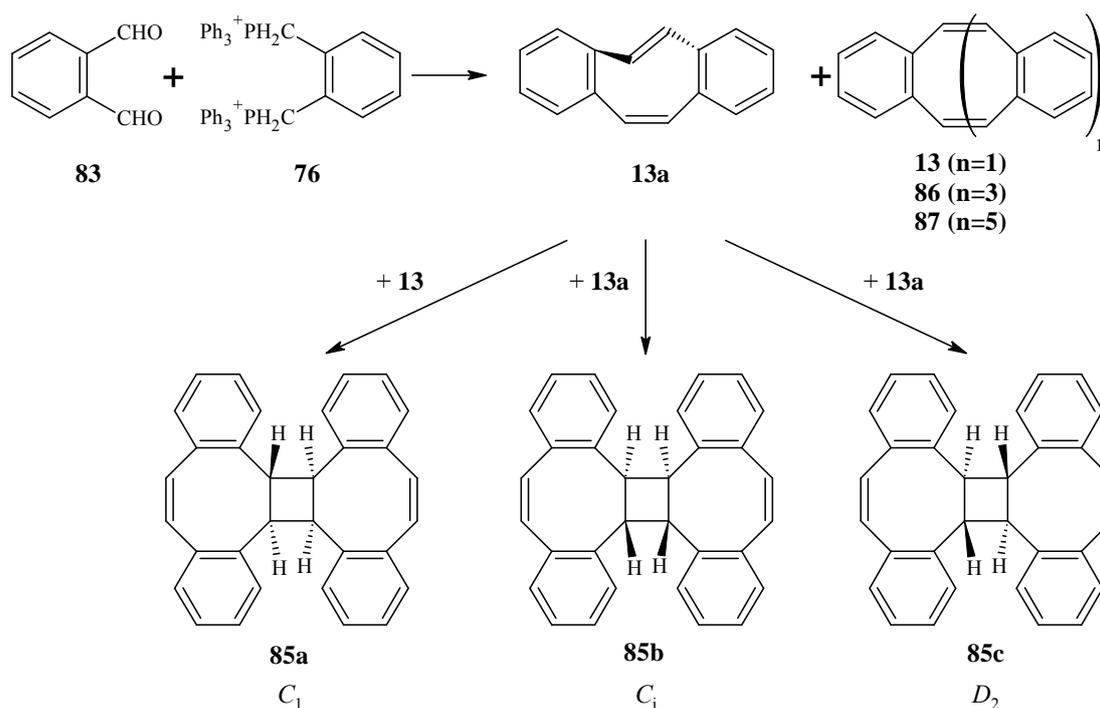
¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 297 K) $\delta = 7.93$ -7.85 (m, 6H, Ar-H PPh₃), 7.71-7.60 (m, 12H, Ar-H PPh₃), 7.53-7.47 (m, 12H, Ar-H PPh₃), 7.20-7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.01-6.96 (m, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, D₂O, 297 K) $\delta = 137.4$ (Ar-CH PPh₃), 135.7 (Ar-CH PPh₃), 135.6 (Ar-CH PPh₃), 134.6 (Ar-CH), 132.1 (Ar-CH PPh₃), 132.0 (Ar-CH PPh₃), 131.5 (Ar-CH), 129.0 (Ar-CH_{quart.}), 118.3 (Ar-CH_{quart.} PPh₃), 117.8 (Ar-CH_{quart.} PPh₃), 28.1 (CH₂P) ppm.

MS (ESI) m/z (%) [Frag.]: 365 (100) [M⁺-PPh₃], 314 (25) [M²⁺], 293 (20), 262 (35) [PPh₃⁺].

Wittig-Reaktion von *o*-Phthaldialdehyd **83** und *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76**

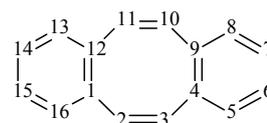
Variante A: 1,2;5,6-Dibenzocyclooctatetraen **13**, C_1 -Heptacyclo[16.14.0^{1,18}.0^{2,17}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{19,24}.0^{27,32}]dotriaconta-3,5,7,9,11,13,15,19,21,23,25,27,29,31-tetradecaen **85a**, Tetrabenzo[16]annulen **86** und Hexabenzo[24]annulen **87**



In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss 16.1 g (23.0 mmol, $M = 699.6$ g/mol) *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **76** und 3.00 g (22.1 mmol, $M = 134.13$ g/mol) *o*-Phthaldialdehyd **83** in 400 ml abs. Dimethylformamid suspendiert. Die Mischung wurde mit Aceton/Trockeneis auf -40 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurde bei -40 °C eine Lösung von 410 mg (59 mmol, $M = 6.9$ g/mol) Lithium in 100 ml abs. Ethanol getropft. Die Zugabe erfolgte innerhalb von 5 h, wobei streng darauf geachtet wurde, dass die orange-rote Färbung des gebildeten Ylens zwischen den Zugaben stets verschwand. Die Kühlung wurde entfernt und die nun klare orange-rote Lösung wurde bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Die Mischung wurde mit 500 ml Wasser versetzt und anschließend sechsmal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Zur Entfernung des Triphenylphosphinoxids wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Der

Rückstand wurde per präparativer Umkehrphasen-HPLC aufgetrennt (Kromasil 100 C18, 10 μ m, 250x20 mm, 20 ml/min, Acetonitril 100%). Die einzelnen rohen Fraktionen von *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13**, dem C_1 -symmetrischen Dibenzocyclooctatetraen-dimers **85a** und ein Gemisch der höheren Benzoannulene **86** und **87** wurden jeweils säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Pentan 1:9 v/v).

1,2;5,6-Dibenzocyclooctatetraen **13**:



Ausb.: 298 mg (1.5 mmol, M = 204 g/mol, 6 %)

Schmp.: 109 °C

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

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 298 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).

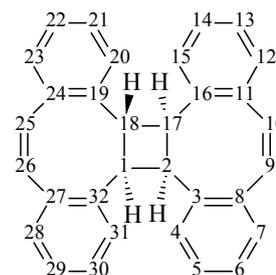
MS (CI, pos. Isobutan) m/z (%) [Frag.] = 205 (55) [M+H⁺], 191 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 3004 (m), 1648 (w), 1489 (m), 1424 (m), 1398 (w), 1239 (w), 1151 (w), 1087 (w), 1039 (w), 946 (w), 873 (w), 837 (w), 767 (s), 739 (s), 693 (s), 673 (m), 565 (m), 543 (m), 505 (m), 467 (m), 446 (m) cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan) λ_{\max} (lg ϵ): 243 nm (4.48), 275 nm (3.49).

Elementaranalyse: ber.: C₁₆H₁₂ (204.28): C: 94.08 %, H: 5.92 %; gef.: C: 93.94 %, H: 6.06 %.

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μ m, 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%): t_r = 2.32 min.

C₁-symmetrisches Dibenzocyclooctatetraendimer 85a:

Ausb.: 767 mg (1.9 mmol, M = 408 g/mol, 18 %)

Schmp.: 226-228 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.37-6.69 (m, 20H, 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-H), 4.84, 4.52, 4.35, 4.02 (ps. t, ps. t, ps. t, ps. dd, 4H, 1-H, 2-H, 17-H, 18-H) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 298 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).

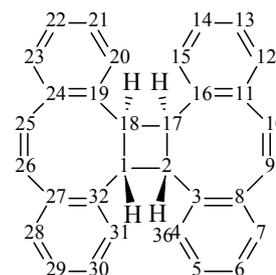
MS (CI, pos. Isobutan): m/z (%) [Frag.]: 409 (23) [M+H⁺], 317 (18), 281 (16), 230 (36) [M-C₁₄H₁₀], 191 (100), 178 (21).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 (w), 1488 (m), 1085 (m), 791 (m), 747 (vs), 554 (m) cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan) λ_{\max} (lg ε): 276 nm (4.10).

Elementaranalyse: C₃₂H₂₄ (408.54): ber.: C 94.08 %, H 5.92 %; gef.: C 93.71 %, H 6.13 %.

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μm, 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%): t_r = 3.40 min.

C_i-symmetrisches Dibenzocyclooctatetraendimer 85b:

Ausb.: Spuren

Schmp.: 253 °C

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 (4m, 16H, 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-H), 6.74 (s, 4H, 9-H, 10-H, 25-H, 26-H), 4.41 (s, 4H, 1-H, 2-H, 17-H, 18-H) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 298 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.

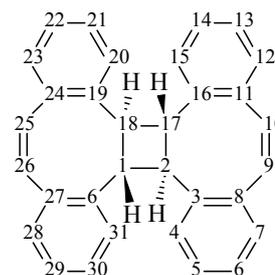
MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 408 (12) [M⁺], 315 (5), 303 (4), 230 (17) [M-C₁₄H₁₀], 215 (12), 202 (14), 191 (100), 178 (38).

MS (CI, pos. 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).

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 ε): 295 nm (4.28), 305 nm (4.24), 322 nm (3.99).

Elementaranalyse: C₃₂H₂₄ (408.54): ber.: C 94.08 %, H 5.92 %; gef.: C 93.96 %, H 6.00 %.

***D*₂-symmetrisches Dibenzocyclooctatetraendimer 85c:**

Ausb.: Spuren

Schmp.: 293 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.38-7.34, 7.28-7.25, 7.20-7.16 (3m, 16H, 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-H), 6.60 (s, 4H, 9-H, 10-H, 25-H, 26-H), 4.14 (s, 4H, 1-H, 2-H, 17-H, 18-H) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 298 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.

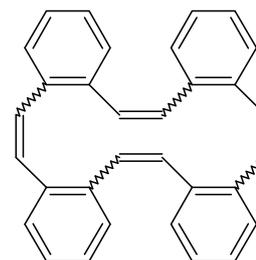
MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 408 (16) [M⁺], 315 (4), 303 (8), 230 (12) [M-C₁₄H₁₀], 215 (13), 202 (20), 191 (100), 178 (42).

MS (CI, pos. 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).

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

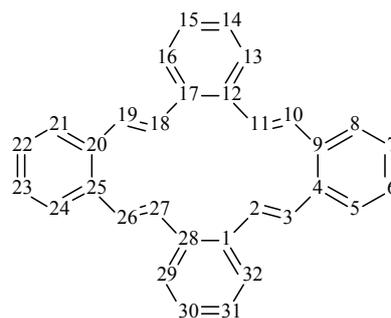
UV/Vis (Dichlormethan) λ_{\max} (lg ε): 291 nm (4.47).

Elementaranalyse: C₃₂H₂₄ (408.54): ber.: C 94.08 %, H 5.92 %; gef.: C 93.92 %, H 6.01 %.

Tetrabenzo[16]annulen 86 (Isomerenmischung):

Ausb.: 195 mg (41 μmol, M = 408 g/mol, 6 %)

Schmp.: n. b.

all-trans-Tetrabenzo[16]annulen all-trans-86:

Ausb.: 65 mg (0.16 mmol, M = 408 g/mol, 2 %)

Schmp.: 316 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.40-7.36 (m, 8H, 5-H, 8-H, 13-H, 16-H, 21-H, 24-H, 29-H, 32-H), 7.27-7.23 (m, 8H, 6-H, 7-H, 14-H, 15-H, 22-H, 23-H, 30-H, 31-H), 7.07 (s, 8H, 2-H, 3-H, 10-H, 11-H, 18-H, 19-H, 26-H, 27-H) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 137.04 (C-1, C-4, C-9, C-12, C-17, C-20, C-25, C-28), 132.45 (C-2, C-3, C-10, C-11, C-18, C-19, C-26, C-27), 128.10 (C-5, C-8, C-13, C-16, C-21, C-24, C-29, C-32), 127.49 (C-6, C-7, C-14, C-15, C-22, C-23, C-30, C-31) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 408 (100) [M⁺], 317 (36), 303 (95), 291 (15), 216 (20), 203 (40), 191 (63), 178 (19), 115(17).

MS (CI, pos. Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 409 (25) [M+H⁺], 331 (40), 205 (100), 193 (35), 117 (45).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 3002 (w), 2917 (w), 1473 (m), 1440 (m), 1437 (m), 1037 (m), 954 (s), 749 (s) cm⁻¹.

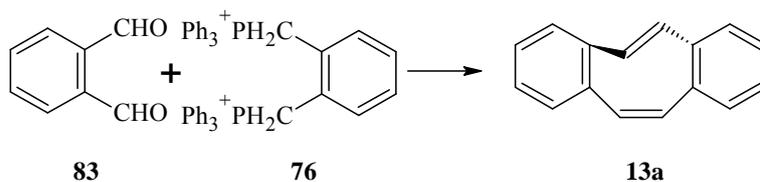
UV/Vis (Dichlormethan) λ_{\max} (lg ε): 264 nm (4.65), 278 nm (4.64), 298 nm (4.53), 334 nm (4.00).

Elementaranalyse: C₃₂H₂₄ (408.54): ber.: C 94.08 %, H 5.92 %; gef.: C 93.88 %, H 5.99 %.

Hexabenzo[24]annulen 87 (Isomerenmischung):

Ausb.: 98 mg (0.16 mmol, M = 612 g/mol, 3 %)

Schmp.: n.b.

Variante B: *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen 13a

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 16.1 g (23.0 mmol, M = 699.6 g/mol) *o*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **84** und 3.00 g (22.1 mmol, M = 134.13 g/mol) Phthaldialdehyd **83** in 400 ml abs. Dimethylformamid suspendiert. Die Mischung wurde auf 60 °C erhitzt und bei dieser Temperatur innerhalb von ca. 6 h eine Lösung von 410 mg (59 mmol, M = 6.9 g/mol) Lithium in 100 ml abs. Ethanol getropft. Die Zugabe erfolgte so, dass die orange-rote Farbe des gebildeten Ylens zwischen den einzelnen Zugaben stets verschwand. Nach vollendeter Zugabe wurde die Mischung umgehend mit 500 ml ges. Kochsalzlösung versetzt und anschließend fünfmal mit je 200 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle überführt und der Rückstand schließlich i. Vak. getrocknet. Hierbei ist streng darauf zu achten, dass sich das Rohprodukt nicht zu stark erwärmt. Das erhaltene gelbliche Öl wurde unter Trockeneis gelagert. Untersuchung des Rohproduktes per analytischer HPLC zeigte eine Reinheit von 90.5 %. Für die meisten präparativen Anwendungen ist diese Reinheit völlig ausreichend, und das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt. Eine analytische Probe wurde säulen-chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v). Man erhielt *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** als farblosen, kristallinen Feststoff.

Ausb.: 2.78 g (Rohprodukt) (13.6 mmol, M = 204 g/mol, 62 %) (Lit.:^[77] 18 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): δ = 7.33-7.36 (m, 4H, Ar-H), 7.21-7.29 (m, 4H, Ar-H), 6.81 (s, 2H, =CH *trans*), 6.42 (s, 2H, =CH *cis*) ppm.

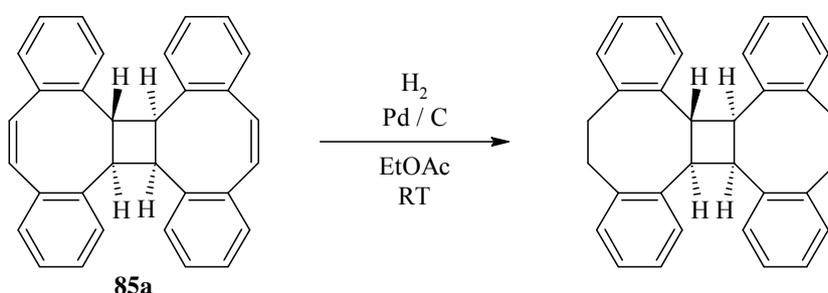
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): δ = 142.09 (C_{quart.}-Ar), 140.73 (C_{quart.}-Ar), 137.00 (=CH *trans*), 133.13 (CH-Ar), 130.43 (=CH *cis*), 127.46 (CH-Ar), 127.44 (CH-Ar), 125.32 (CH-Ar) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3053$ (w), 2995 (w), 1625 (w), 1484 (m), 1470 (m), 1431 (m), 1200 (w), 1156 (w), 1124 (w), 1037 (w), 940 (m), 893 (w), 868 (w), 809 (s), 796 (m), 743 (s), 718 (m), 703 (m), 638 (w), 579 (w), 546 (w), 482 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan) λ_{max} ($\lg \epsilon$): 257 nm (4.26), 315 nm (4.30).

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μm , 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%):
 $t_{\text{r}} = 2.91$ min.

3,4;7,8;11,12;15,16-Tetrabenzo-tricyclo[8.6.0^{2,9}.0]hexadecan



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.1 wurden 50 mg (123 μmol , $M = 408$ g/mol) des C_1 -symmetrischen Dibenzocyclooctatetraendimers **85a** mit 50 mg Palladium auf Tierkohle (10 % Palladium) in 50 ml Ethylacetat hydriert. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 49 mg (119 μmol , $M = 412$ g/mol, 97 %)

Schmp.: 248-252 $^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): $\delta = 7.33$ -7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.20-7.06 (m, 5H, Ar-H), 7.00-6.92 (m, 4H, Ar-H), 6.85-6.58 (m, 6H, Ar-H), 4.69-5.62 (m, 2H, CH), 4.42-4.30 (m, 2H, CH), 3.58-3.52 (m, 1H, CH_2), 3.50-3.41 (m, 2H, CH_2), 3.21-3.17 (m, 2H, CH_2), 3.03-2.88 (m, 2H, CH_2), 2.85-2.78 (m, 1H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): $\delta = 142.93$, 142.47, 140.68, 140.12, 139.64, 138.75, 138.69, 137.06 ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 130.83, 130.42, 129.32, 129.11, 128.61, 128.38, 128.20, 126.52, 126.41, 126.18, 126.14, 125.75, 125.66, 125.36, 125.10, 124.88 (CH-Ar), 46.93, 46.31, 45.74, 45.41 (CH), 35.93, 35.66, 35.41, 31.24 (CH_2) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 412 (43) [M^+], 307 (9), 219 (35), 205 (35), 193 (100), 178 (18), 129 (6), 115 (19).

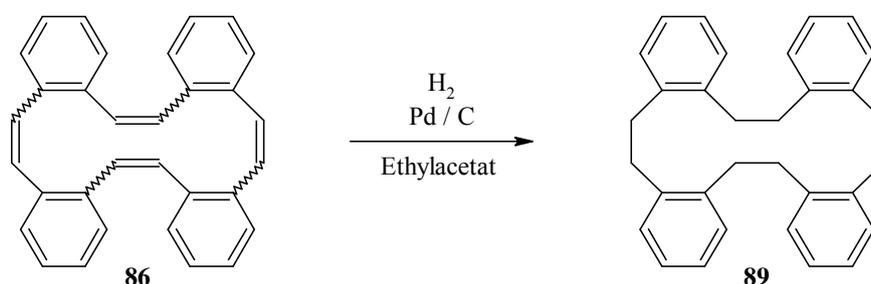
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 3016 (w), 2933 (m), 2907 (m), 2882 (w), 2844 (w), 1727 (w), 1486 (m), 1446 (m), 1270 (w), 1051 (w), 750 (vs), 537 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan) λ_{max} (lg ϵ): 265 nm (3.40).

HRMS $\text{C}_{32}\text{H}_{28}$ ber.: 412.21911, gef.: 412.21912 (± 0.02 ppm).

HPLC (LiChrospher 100 C18, 10 μm , 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%):
 t_{r} = 3.71 min.

Octahydrotetrabenzo[16]annulen 89



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.1 wurden 50 mg (123 μmol , $M = 408$ g/mol) des rohen Isomerengemisches der Tetrabenzo[16]annulene **86** mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle (10 % Palladium) in 50 ml Ethylacetat hydriert. Das Rohprodukt wurde über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:4 v/v). Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 50 mg (mmol, $M = 416$ g/mol, 98 %)

Schmp.: 198-199 $^{\circ}\text{C}$ (Lit.:^[190] 198-201 $^{\circ}\text{C}$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): δ = 7.22-7.15 (m, 16H, Ar-H), 2.89 (s, 16H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): δ = 139.55 ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 128.72, 126.33 (CH-Ar), 33.38 (CH_2) ppm.

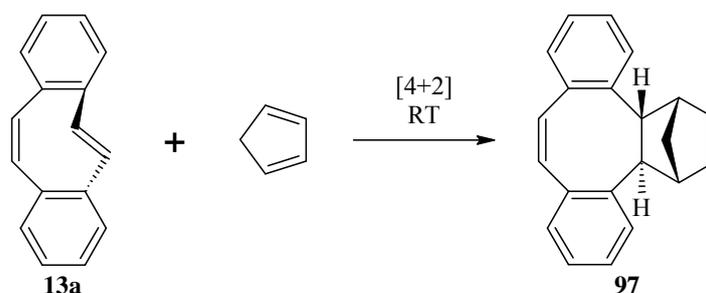
MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 416 (100) [M^+], 311 (46), 219 (20), 209 (63), 207 (65), 193 (43), 178 (25), 149 (6), 129 (14), 119 (57), 105 (48).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 (w), 3002 (w), 2948 (m), 2931 (m), 2923 (m), 2853 (m), 1490 (m), 1452 (m), 1443 (m), 753 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan) λ_{max} (lg ϵ): 265 nm (3.18).

HPLC (LiChrospher 100 C18, 10 μm , 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%):
 $t_r = 4.71$ min.

2,3;6,7-Dibenzotricyclo[6.4.1^{9,12}.0]trideca-4,10-dien 97



In einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 246 mg (1.21 mmol, $M = 204$ g/mol) *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** in 5 ml frisch destilliertem Cyclopentadien gelöst und bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre 16 h gerührt. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde mittels analytischer HPLC überprüft. Überschüssiges Cyclopentadien wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Pentan/Dichlormethan 4:1 v/v). Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 76 mg (0.28 mmol, $M = 270$ g/mol, 23 %)

Schmp.: 116.5 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): $\delta = 7.51\text{-}7.36$ (m, 2H, Ar-H), 7.32-7.11 (m, 6H, Ar-H), 6.55-6.52 (m, 2H, H-4, H-5), 6.29-6.6.25 (m, 1H, H-11), 6.19-6.13 (m, 1H, H-10), 3.73-3.67 (m, 1H, H-9), 3.32-3.28 (m, 1H, H-12), 3.27-3.21 (m, 1H, H-8), 3.11-3.07 (m, 1H, H-1), 2.18 (ps d, 1H, H-13a), 1.82 (ps d, 1H, H-13b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS, 298K): $\delta = 144.57$ ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 142.54 ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 137.91 (C-11), 137.48 (CH-10), 137.01 ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 136.87 (CH-Ar), 136.22 ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 131.79 (C-4), 131.59 (CH-Ar), 129.26 (CH-Ar), 127.93 (CH-Ar), 127.69 (C-5), 126.76 (CH-Ar), 125.92 (CH-Ar), 125.45 (CH-Ar), 124.72 (CH-Ar), 55.08 (C-8), 47.76 (CH-9), 46.72 (C-8), 46.37 (C-13), 46.21 (C-1) ppm.

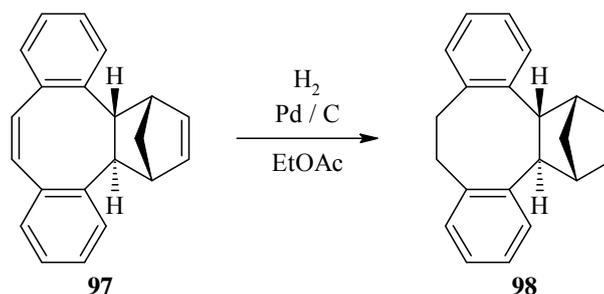
MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 270 (22) [M^+], 229 (8), 191 (100), 178 (8), 142 (11).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3051$ (w), 2970 (m), 1488 (m), 1427 (m), 1332 (m), 1096 (w), 948 (w), 886 (w), 796 (s), 748 (s), 706 (s), 637 (m), 609 (m), 554 (m), 457 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan) λ_{\max} (lg ϵ): 299 nm (4.17), 310 nm (4.17).

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μm , 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%):
 $t_r = 3.69$ min.

2,3;6,7-Dibenzotricyclo[6.4.1^{9,12}.0]tridecan **98**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.1 wurden 15 mg (55.6 μmol , $M = 270$ g/mol) 2,3;6,7-Dibenzotricyclo[6.4.1^{9,12}.0]trideca-4,10-dien **97** mit 20 mg Palladium auf Aktivkohle (10 % Palladium) in 50 ml Ethylacetat hydriert. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 13.6 mg (49.6 μmol , $M = 274$ g/mol, 89 %)

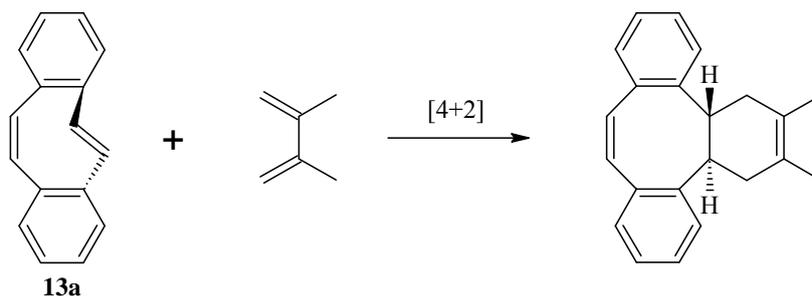
¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298K) $\delta = 7.57\text{-}7.60$ (m, 1H, Ar-H), 7.38-7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.09-7.23 (m, 6H, Ar-H), 3.15-3.20 (m, 1H, CH_2), 3.12-3.15 (m, 1H, CH), 2.95-3.02 (m, 2H, CH_2), 2.86-2.90 (m, 1H, CH), 2.80-2.82 (m, 1H, CH), 2.77-2.80 (m, 1H, CH), 2.32-2.41 (m, 1H, CH_2), 2.16-2.22 (m, 1H, CH_2), 2.00-2.05 (m, 1H, CH_2), 1.71-1.78 (m, 1H, CH_2), 1.62-1.70 (m, 2H, CH_2), 1.22-1.29 (m, 1H, CH_2) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS, 298K) $\delta = 145.04$ ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 144.61 ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 144.17 ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 142.02 ($\text{C}_{\text{quart.}}\text{-Ar}$), 130.66 (C-Ar), 129.59 (C-Ar), 127.95 (C-Ar), 126.65 (C-Ar), 126.11 (C-Ar), 125.74 (C-Ar), 125.24 (C-Ar), 54.65 (CH), 50.68 (CH), 43.56 (CH), 41.37 (CH), 39.00 (CH_2), 38.42 (CH_2), 34.83 (CH_2), 30.25 (CH_2), 24.84 (CH_2) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 274 (100) [M^+], 193 (49), 169 (27), 115 (25).

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μm , 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%):
 $t_r = 4.62$ min.

2,3;6,7-Dibenzo-10,11-dimethylbicyclo[6.4.0]dodeca-4,10-dien



In einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 17.5 mg (85.8 μmol , $M = 204 \text{ g/mol}$) *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** in 2.5 ml 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde mittels analytischer HPLC geprüft. Überschüssiges 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels semipräparativer Umkehrphasen-HPLC getrennt (Kromasil 100 C18, 10 μm , 250x10 mm, 5 ml/min, Acetonitril 100 %). Auf diesem Wege konnten Spuren des Diels-Alder-Adduktes isoliert werden.

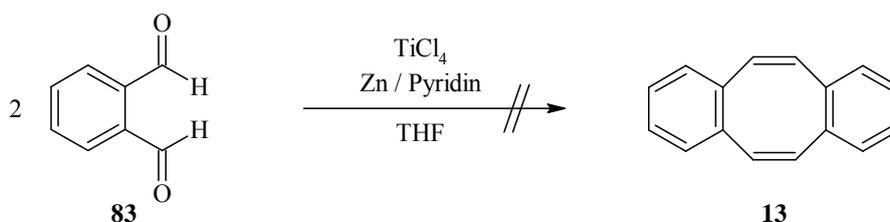
Ausb.: Spuren

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K) $\delta = 6.97\text{-}7.19$ (m, 8H, Ar-H), 6.33 (s, 2H, H-5, H-4), 3.29-3.39 (m, 1H, H-1), 2.41-2.59 (m, 1H, H-8), 1.98-2.02 (m, 4H, H-9, H-12), 1.68 (s, 6H, H-10, H-11) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 286 (100) [M^+], 191 (87), 178 (29), 97 (20).

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μm , 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%): $t_r = 3.72 \text{ min}$.

Syntheseversuch von *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** durch McMurry-Reaktion

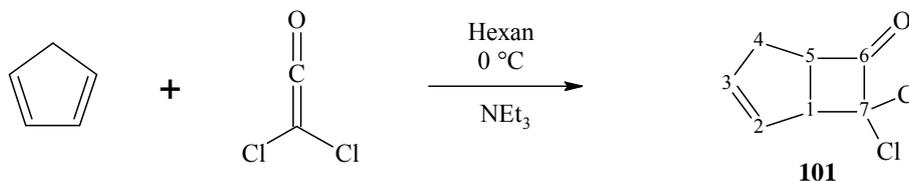


In einem Dreihalskolben wurden 1.96 g (30 mmol, $M = 65.409 \text{ g/mol}$, 2 equiv.) Zinkstaub (>60 μm) in 37.5 ml abs. Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und unter

Eiskühlung 1.81 ml (16.5 mmol, $M = 189.71 \text{ g/mol}$, $d = 1.728 \text{ g/mol}$, 1.1 equiv.) Titan-tetrachlorid vorsichtig zugetropft. Anschließend wurden 1.2 ml (1.17 g, 15 mmol, $M = 79.1 \text{ g/mol}$, $d = 0.978 \text{ g/ml}$) Pyridin zugegeben. Diese Mischung wurde ca. 30 min bei Raumtemp. gerührt. Zu dieser schwarzen Lösung wurde eine Lösung von 2.01 g (15 mmol, $M = 134.13 \text{ g/mol}$, 1 equiv.) Phthaldialdehyd **83** in 20 ml abs. Tetrahydrofuran langsam getropft. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit Wasser versetzt, der Großteil des Tetrahydrofurans i. Vak. entfernt, in Wasser aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels analytischer HPLC untersucht. Das Produkt konnte nicht nachgewiesen werden.

7.4.8 Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**

7,7-Dichloro-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-on **101**^[191]



In einem 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter (Tropftrichter am mittleren Hals) und Rückflusskühler wurden unter Argonatmosphäre 27.2 g (0.412 mol, 33.8 ml, $M = 66.1 \text{ g/mol}$, $d = 0.805 \text{ g/ml}$) frisch destilliertes Cyclopentadien und 30.5 g (0.207 mol, 19.9 ml, $M = 147.39 \text{ g/mol}$, $d = 1.53 \text{ g/ml}$) Dichloressigsäurechlorid in 200 ml abs. Hexan vorgelegt und mit Eis auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde unter Eiskühlung und kräftigem Rühren eine Mischung von 21.7 g (0.214 mol, 30.1 ml, $M = 101.19 \text{ g/mol}$, $d = 0.72 \text{ g/ml}$) abs. Triethylamin und 200 ml abs. Hexan innerhalb von 1.5 h zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wurde die Eiskühlung entfernt und die Mischung weitere 16 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wurde abgesaugt, mit Hexan gewaschen und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Fraktionierende Destillation des flüssigen Rückstandes ergab 28.5 g einer farblosen Flüssigkeit.

Ausb.: 28.5 g (0.160 mol, $M = 177.03 \text{ g/mol}$, 78%)

Sdp.: $50\text{-}54 \text{ }^\circ\text{C} / 0.3 \text{ mbar}$

$d = 1.44 \text{ g/ml}$

$n_D^{20} = 1.515$

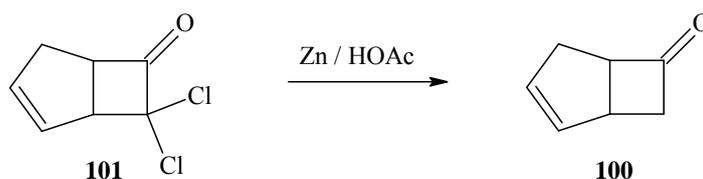
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 6.06\text{-}6.03$ (m, 1H, H-3), 5.82-5.79 (m, 1H, H-2), 4.29-4.25 (m, 1H, H-5), 4.09-4.05 (m, 1H, H-1), 2.85-2.79 (m, 1H, H-4a), 2.61-2.54 (m, 1H, H-4b) ppm.

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme der theoretischen und experimentellen Betrachtungen von *R. J. Abraham et al.*^[192]

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 178 (2) $[\text{M}(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})^+]$, 176 (3) $[\text{M}(^{35}\text{Cl}_2)^+]$, 115 (40), 113 (80), 77 (100), 66 (67).

MS (CI, pos. Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 179 (80) $[\text{M}(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})+\text{H}^+]$, 177 (92) $[\text{M}(^{35}\text{Cl}_2)+\text{H}^+]$, 115 (57), 113 (100), 79 (95), 66 (58).

Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-on **100**^[191]



In einem Ultraschallbad wurde in einem 1 l Dreihalskolben mit 500 ml Tropftrichter, Rückflusskühler und KPG-Rührer 250 ml Eisessig vorgelegt und unter kräftigem Rühren und Beschallung 181 g Zinkstaub zugegeben. Zu dieser Suspension wurde bei Raumtemp. und unter Ultraschall tropfenweise eine Mischung von 82.3 g (0.465 mol, $M = 177.03 \text{ g/mol}$) 7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-on **101** und 250 ml Eisessig gegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde die Mischung weitere 45 min bei Raumtemp. im Ultraschall behandelt. Das Ultraschallbad wurde entfernt und die Mischung unter Rühren auf 70 °C erhitzt und ca. 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde abgesaugt und mehrere Male mit Ether gewaschen. Das einphasige Gemisch wurde zur Entfernung der Essigsäure so lange mit Wasser versetzt, bis Phasentrennung auftrat. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Man erhielt 40 g einer farblosen Flüssigkeit.

Ausb.: 40 g (0.370 mol, $M = 108.14 \text{ g/mol}$, 80 %)

Sdp.: 55-60 °C / 15 mbar

d = 1.11 g/ml

n_D²⁰ = 1.488

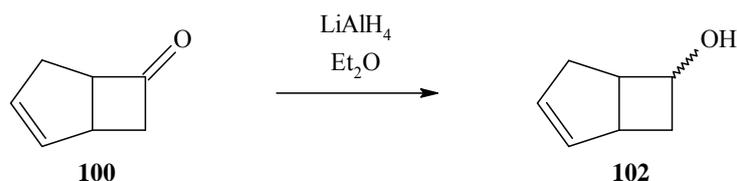
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 5.86-5.83 (m, 1H, H-2), 5.81-5.78 (m, 1H, H-3), 3.90-3.84 (m, 1H, H-5), 3.51-3.45 (m, 1H, H-1), 3.35-3.29 (m, 1H, H-7a), 2.74-2.66 (m, 2H, H-7a, H-4b), 2.52-2.45 (m, 1H, H-4a) ppm.

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme der theoretischen und experimentellen Betrachtungen von *R. J. Abraham et al.*^[192]

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 108 (3) [M⁺], 107 (8), 95 (26), 79 (56), 66 (100).

MS (CI, pos., Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 109 (96) [M+H⁺], 95 (32), 79 (30), 66 (26).

Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol 102^[193]



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 5.31 g (0.14 mol, M = 37.95 g/mol, 2 equiv.) Lithiumaluminiumhydrid in 45 ml abs. Diethylether suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 7.57 g (0.07 mol, M = 108.14 g/mol) Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-on **100** in 75 ml abs. Ether langsam zutropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die Mischung bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter Eiskühlung und mit äußerster Vorsicht mit 1.5 ml Wasser, 1 ml einer 20 %igen Natriumhydroxidlösung und 4.9 ml Wasser versetzt. Die Mischung wurde abgesaugt, mit Diethylether nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde i. Vak. fraktionierend destilliert. Man erhielt 5.23 g einer farblosen Flüssigkeit.

Ausb.: 5.23 g (47.5 mmol, M = 110.15 g/mol, 68 %)

Sdp.: 73 °C (~10 mbar)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 5.92-5.83 (m, 2H, H-2_{endo}, H-4_{endo}), 5.82-5.79 (m, 1H, H-2_{exo}), 5.73-5.67 (m, 1H, H-3_{exo}), 4.49-4.38 (m, 1H, H-6_{endo}), 4.03-

3.95 (m, 1H, H-6*exo*), 3.22-2.98 (m, insg. 2H), 2.82-2.67 (m, insg. 2H), 2.61-2.03 (m, insg. 4H), 1.80-1.55 (m, insg. 4H) ppm.

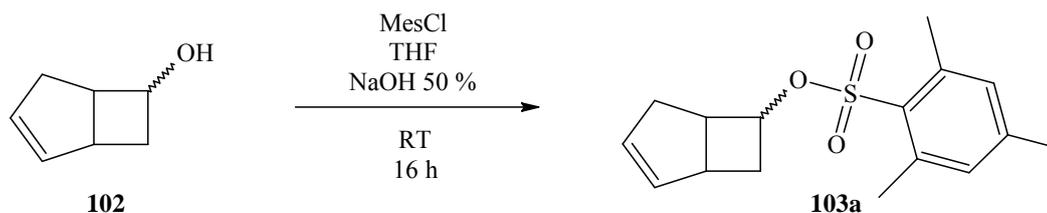
Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme der experimentellen Daten von *Greene*.^[194]

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 111 (2), 110 (4) [M⁺], 109 (8), 108 (3), 95 (15), 91 (6), 82 (43), 81 (51), 80 (10), 79 (42), 77 (15), 67 (22), 66 (100).

MS (CI, pos. Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 111 (3) [M+H⁺], 110 (9), 109 (100), 93 (48), 81 (45), 79 (16), 67 (11), 66 (19).

IR (KBr Film): $\tilde{\nu}$ = 3332 (vs, br), 3048 (s) 2930 (vs), 2844 (s), 1434 (m), 1350 (s), 1210 (w), 1166 (w), 1108 (vs), 1084 (vs), 1050 (w), 1002 (w), 754 (w), 716 (vs) cm⁻¹.

***O*-Mesitylsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol 103a**



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 10.5 g (95.4 mmol, M = 110.2 g/mol) Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **102** gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran (99+%) vorgelegt und 95.4 ml einer 50%igen Natriumhydroxidlösung langsam zugegeben. Die Mischung wurde mit Eis auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 20.9 g (95.4 mmol, M = 218.7 g/mol) Mesitylsulfonylchlorid in 250 ml Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Ether wurde zugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert und die vereinigten org. Phasen dreimal mit einer ges. Kochsalzlösung, mit wenig Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Das Öl wurde in wenig Dichlormethan gelöst und an 150 g Kieselgel (Dichlormethan als Laufmittel) gereinigt. Man erhielt ein gelbliches Öl, das sich im Kühlschrank sehr langsam verfestigte.

Ausb.: 20.4 g (69.8 mmol, M = 292.4 g/mol, 73 %)

Das aufgenommene NMR-Spektrum zeigt, dass es sich um ein Isomerengemisch aus zwei diastereomeren Enantiomerenpaaren handelt. Das Gemisch wurde per HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μm , Acetonitril/Wasser 80:20) getrennt und die Isomere mittels mehrdimensionaler NMR-Techniken (COSY, HSQC, DEPT, NOESY) zugeordnet.

Enantiomerenpaar *1S,5R,6R*- und *1R,5S,6S*-*O*-Mesitylensulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): δ = 6.95 (s, 2H, Ar-H), 5.74-5.70 (m, 1H, H-2), 5.68-5.64 (m, 1H, H-3), 4.48-4.40 (m, 1H, H-6), 3.19-3.13 (m, 1H, H-1), 3.10-3.04 (m, 1H, H-5), 2.67 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.48-2.35 (m, insg. 2H, H-4a, H-7a), 2.32 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.20-2.13 (m, insg. 2H, H-4b, H-7b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): δ = 143.1 ($\text{C}_{\text{quart.,arom.}}$), 139.7 ($\text{C}_{\text{quart.,arom.}}$), 133.6 (C-2), 131.7 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 131.3 (C-3), 80.8 (C-6), 45.7 (C-5), 39.5 (C-1), 37.7 (C-4), 34.9 (C-7), 22.6 (Ar- CH_3), 21.0 (Ar- CH_3) ppm.

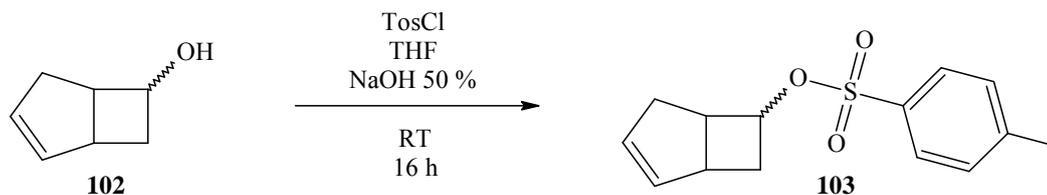
Enantiomerenpaar *1S,5R,6S*- und *1R,5S,6R*-*O*-Mesitylensulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): δ = 6.95 (s, 2H, Ar-H), 5.85-5.80 (m, 1H, H-2), 5.78-5.74 (m, 1H, H-3), 5.00-4.91 (m, 1H, H-6), 3.29-3.20 (m, 1H, H-5), 2.97-2.87 (m, 1H, H-1), 2.65 (s, 6H, Ar CH_3), 2.45-2.33 (m, insg. 2H, H-4a, H-7a), 2.32 (s, 3H, Ar CH_3), 2.22-2.08 (m, insg. 2H, H-4b, H-7b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): δ = 143.0 ($\text{C}_{\text{quart.,arom.}}$), 139.6 ($\text{C}_{\text{quart.,arom.}}$), 133.6 (C-2), 132.8 (C-3), 131.8 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 73.7 (C-6), 42.7 (C-5), 40.0 (C-1), 37.4 (C-4), 32.6 (C-7), 22.6 (Ar- CH_3), 21.0 (Ar CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 292 (1) [M^+], 200 (4), 183 (18), 119 (95), 109 (54), 92 (46), 91 (100), 66 (71), 65 (23).

MS (CI, pos., Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 293 (1) [$\text{M}+\text{H}^+$], 201 (9), 183 (3), 121 (6), 120 (2), 119 (2), 109 (10), 94 (8), 93 (100), 66 (5).

***O-p*-Toluolsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol 103**

In einem Rundkolben wurden 1.10 g (10 mmol, $M = 110.15$ g/mol) Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **102** in 25 ml Tetrahydrofuran gelöst und 10 ml einer 50%igen Natriumhydroxidlösung zugegeben. Die Mischung wurde auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 1.91 g (10 mmol, $M = 190.65$ g/mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 25 ml Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Anschließend wurde Ether zugegeben, die Phasen getrennt und die wässr. Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit einer ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Man erhielt ein gelbliches Öl.

Ausb.: 2.36 g (8.9 mmol, $M = 264.34$ g/mol, 89 %) (Isomerengemisch).

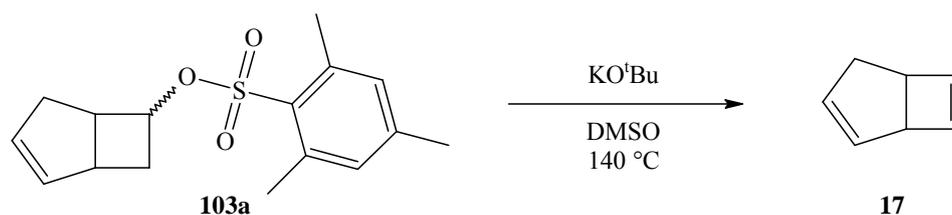
R_f (Cyclohexan/Dichlormethan 2:1) = 0.09;

R_f (Dichlormethan) = 0.53;

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 7.77$ (ps d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz), 7.33 (ps d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz), 5.89-5.64 (m, insg. 2H, =CH), 5.08-5.00, 4.54-4.39 (je m, insg. 2H, H-6), 3.78-3.72, 3.23-3.10, 3.08-3.00, 2.95-2.85, 2.80-2.68, 2.66-2.55, 2.45 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.49-2.10, 1.88-1.77 (je m, insg. 6H) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 264 (<1%) [M^+], 155 (15), 109 (14), 93 (3) [C_7H_9^+], 92 (22), 91 (64), 79 (20), 66 (100), 65 (19).

MS (CI, pos. Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 265 (<1%) [$\text{M}+\text{H}^+$], 173 (3), 94 (8), 93 (100) [C_7H_9^+], 69 (4), 67 (4), 66 (5).

Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 17

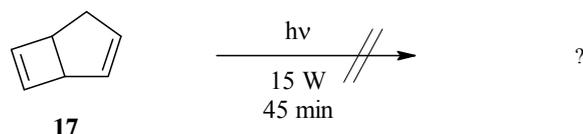
In einem 250 ml Kolben mit Destillationsaufsatz und Liebigkühler wurden 18.1 g (61.8 mmol, $M = 292.4$ g/mol) *O*-Mesitylsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol in 100 ml Dimethylsulfoxid vorgelegt und 13.9 g (124 mmol, $M = 112.2$ g/mol, 2 equiv.) Kalium-*tert*-butylat zugegeben. Die Mischung verfärbte sich augenblicklich bräunlich-schwarz. Langsames Erhitzen der Reaktionsmischung auf maximal 140 °C lieferte 6.23 g eines farblosen Destillats. Analyse des Gemisches mittels $^1\text{H-NMR}$ zeigt, dass es sich um ein Gemisch von *tert*-Butanol und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien im Verhältnis 3.5 : 1 (28.6 % Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien) handelte. Aufgrund der ähnlichen Siedepunkte wurde auf eine fraktionierende Destillation des Gemisches verzichtet. Um das *tert*-Butanol zu entfernen, wurde das Destillat mit Wasser versetzt. Zu dem zweiphasigen Gemisch wurde Benzol gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige weitere zweimal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die org. Phase wurde direkt in die nächste Reaktionsstufe eingesetzt.

Ausb. : 1.78 g (19.0 mmol, $M = 92.14$ g/mol, 31 %) (auf Grundlage der NMR-Daten berechnet)

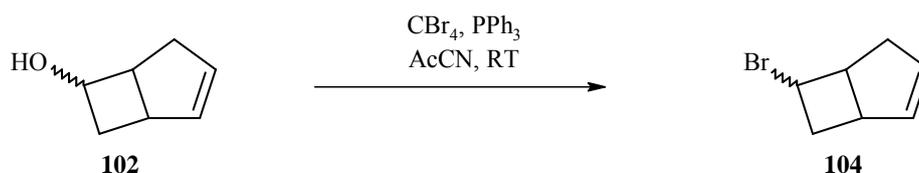
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): $\delta = 6.39$ (d, 1H, H-7, $^3J_{\text{H-7,H-6}} = 2.6$ Hz), 6.10 (d, 1H, H-6, $^3J_{\text{H-7,H-6}} = 2.6$ Hz), 5.85-5.80 (m, 1H, H-2), 5.66-5.61 (m, 1H, H-3), 3.70-3.67 (m, 1H, H-1), 3.33-3.29 (m, 1H, H-5), 2.45-2.37 (m, 1H, H-4a), 2.30-2.19 (m, 1H, H-4b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , TMS, 298 K): $\delta = 145.1$ (C-7), 139.9 (C-6), 132.7 (C-2), 130.9 (C-3), 55.6 (C-1), 44.5 (C-5), 32.9 (C-4) ppm.

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

Belichtung von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**

Eine Probe Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** wurde in deuteriertem Chloroform gelöst und im NMR-Röhrchen bei Raumtemp. mit einem 15 W Quecksilberniederdruckstrahler belichtet. Nach 15 min Belichtung wurde ein Kernresonanzspektrum aufgenommen. Hierbei konnte keine Umsetzung von **17** festgestellt werden.

6-Brom-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en **104**

In einem Rundkolben wurden 4.22 g (38.3 mmol, $M = 110.15 \text{ g/mol}$) Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **102** gelöst in 75 ml Acetonitril (getrocknet über Molekularsieb) vorgelegt und 11.0 g (42.1 mmol, $M = 262.3 \text{ g/mol}$, 1.1 equiv.) Triphenylphosphin wurden zugegeben. In diese Suspension wurden bei Raumtemp. und unter Rühren 14.0 g (42.1 mmol, $M = 331.63 \text{ g/mol}$, 1.1 equiv.) Tetrabrommethan langsam eingetragen. Hierbei trat Erwärmung auf, und das Triphenylphosphin ging augenblicklich in Lösung. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Innerhalb von ca. 1 h verfärbte sich die Mischung bräunlich schwarz. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit Pentan extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte ein gelbliches Öl, welches fraktionierend destilliert wurde. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit.

Ausb.: 714 mg (4.13 mmol, $M = 173.05 \text{ g/mol}$, 11 %) (Isomerengemisch)

Sdp.: 65 °C (0.3 mbar)

Das Produktgemisch ist ein schwer zu charakterisierendes Gemisch der Isomere von **104**. Die NMR-Signale des prominentesten Isomers wurden unter Zuhilfenahme mehrdimensionaler NMR-Techniken (COSY, HSQC, DEPT) zugeordnet.

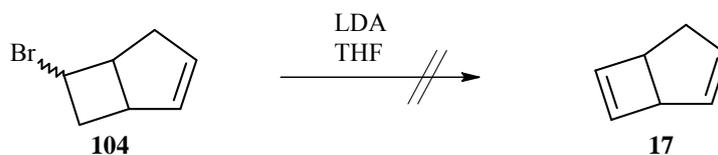
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): δ = 5.71-5.14 (m, 1H, =CH), 5.47-5.41 (m, 1H, =CH), 4.06-3.98 (m, 1H, H-6), 2.63-2.52 (m, 1H, H-1), 2.13-1.98 (m, 3H, H-5, H-7a, H-7b), 1.95-1.87 (m, 2H, H-4a, H-4b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): δ = 134, 131 (C-2, C-3), 54 (C-1), 53 (C-6), 43.44 (C-7), 43.37 (C-5), 40 (C-4) ppm.

MS (EI 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 174 (2) [M(⁸¹Br)⁺], 172 (4) [M(⁷⁹Br)⁺], 133 (38), 91 (12), 84 (13), 68 (6), 67 (100), 66 (20), 65 (8).

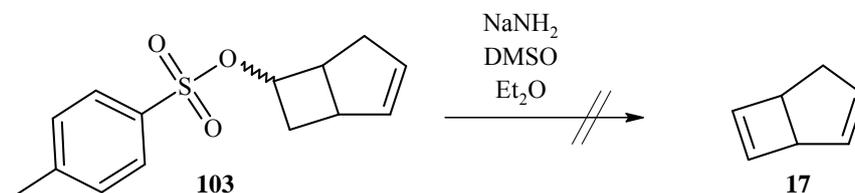
Eliminierungsversuche zu Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**

Eliminierung von 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en **104** mit Lithiumdiisopropylamid



In einem Rundkolben wurden 4.15 ml (8.31 mmol, M = 107.12 g/mol, 1.25 equiv.) einer 2 M Lösung von Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 1.15 g (6.65 mmol, M = 173.05 g/mol) 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en **104** gelöst in 10 ml abs. Tetrahydrofuran bei Raumtemp. getropft. In der Produktmischung konnte kein Eliminierungsprodukt nachgewiesen werden.

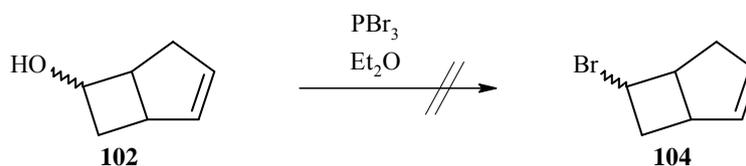
Eliminierung von *O-p*-Toluolsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **103** mit Natriumamid



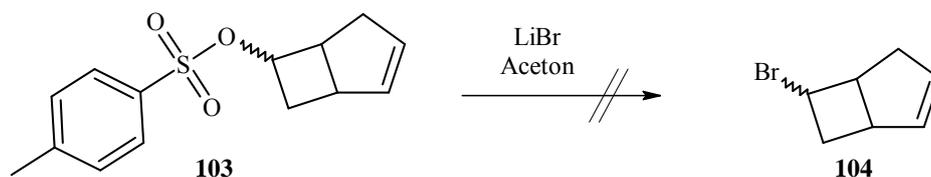
In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 2.36 g (8.9 mmol, $M = 264.34$ g/mol) *O-p*-Toluolsulfonyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **103** gelöst in 10 ml abs. Diethylether vorgelegt. Im Argonstrom (Blasenzähler, Waschflasche mit verdünnter Salzsäure) wurden 850 mg (21.8 mmol, $M = 39.01$ g/mol) Natriumamid eingetragen. Diese Suspension wurde mit Eis auf 0 °C gekühlt und 0.8 ml Dimethylsulfoxid so zugetropft, dass die exotherme Reaktion stets abklang. In der Produktmischung konnte kein Eliminierungsprodukt nachgewiesen werden.

Syntheseversuche von 6-Halo-bicyclo[3.2.0]hepta-2-en

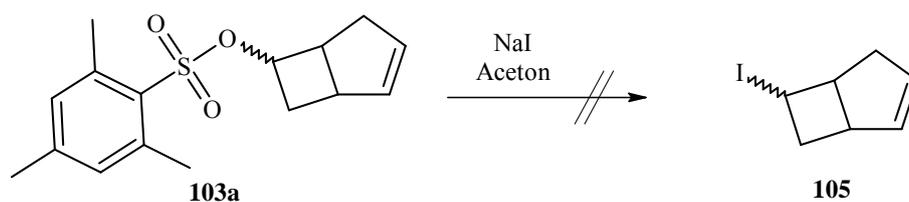
Bromierung mit Phosphortribromid



9.64 g (88 mmol, $M = 110.15$ g/mol) Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **102** wurden in 50 ml abs. Diethylether gelöst und unter Eiskühlung zu 11.9 g (4.18 ml, $d = 2.85$ g/ml, 44 mmol, $M = 270.69$ g/mol) Phosphortribromid getropft. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die überstehende Lösung wurde von der entstandenen Phosphorigen Säure abdekantiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Pentan als Eluent). Das gewünschte Produkt konnte nicht nachgewiesen werden.

Finkelstein-Austausch mit Lithiumbromid

In einem Rundkolben wurden 1.66 g (6.28 mmol, $M = 264.34$ g/mol) *O-p*-Toluolsulfonylbicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **103** in 50 ml abs. Aceton gelöst und mit 2.15 g (24.8 mmol, $M = 86.85$ g/mol, 4 equiv.) Lithiumbromid versetzt. Die Mischung wurde 7 d unter Argonatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Das Alkylbromid konnte nicht erfolgreich isoliert werden.

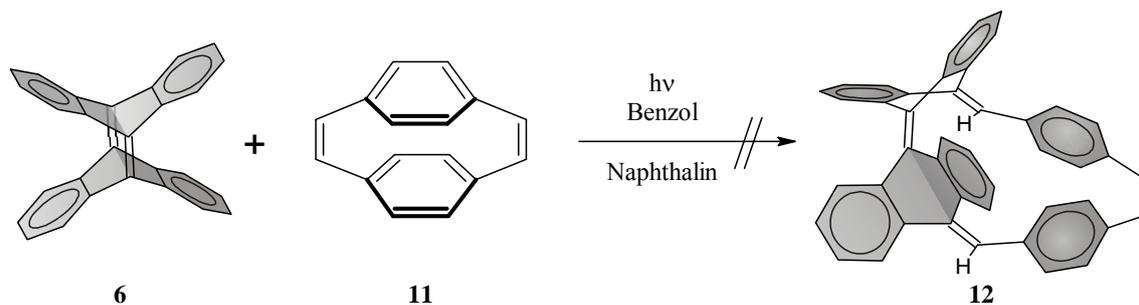
Finkelstein-Austausch mit Natriumiodid

In einem Rundkolben wurden 4.39 g (15 mmol, $M = 292.39$ g/mol) *O*-Mesitylsulfonylbicyclo[3.2.0]hepta-2-en-6-ol **103a** vorgelegt und mit einer auf 50 °C erwärmten Lösung von 6.07 g (40.5 mmol, $M = 149.89$ g/mol, 2.7 equiv.) Natriumiodid in 15 ml abs. Aceton versetzt. Die Mischung wurde über Nacht zum Rückfluß erhitzt, i. Vak. eingengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Alkyljodid konnte nicht nachgewiesen werden.

7.4.9 Metathesereaktionen von Tetradehydroanthracen **6**

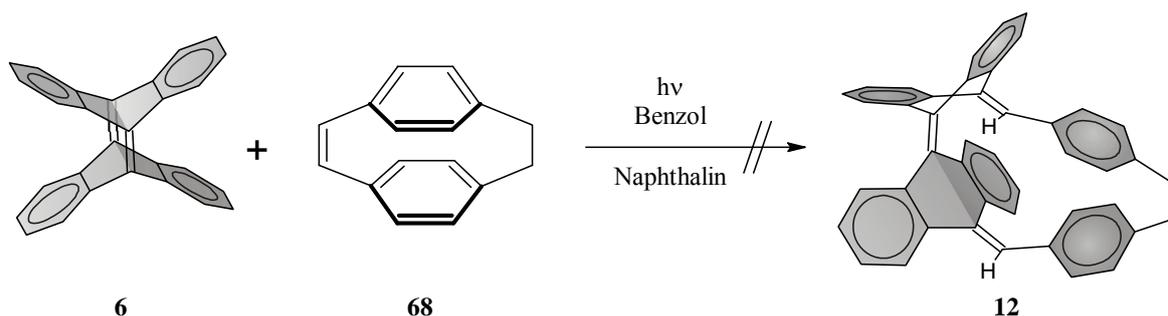
Für die allgemeine Arbeitsvorschrift zu photochemisch induzierten Metathesen mit Tetradehydroanthracen **6** vgl. *Kapitel 7.3.3*.

Metathese von TDDA **6** und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11**



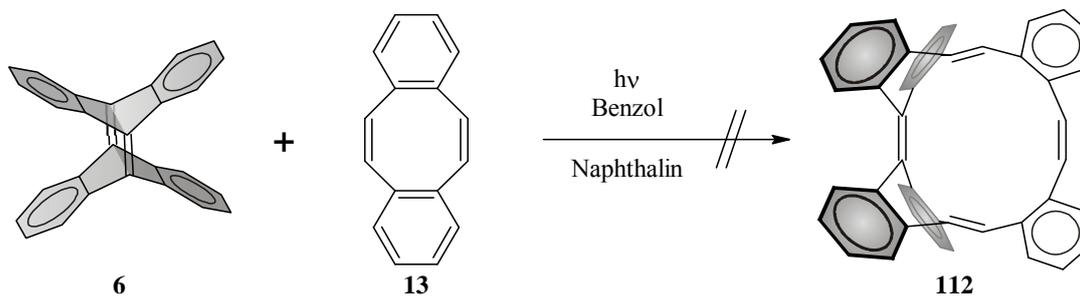
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus *Kapitel 7.3.3* wurden 100 mg (280 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) Tetradehydroanthracen **6** und 410 mg (2 mmol, $M = 204 \text{ g/mol}$) [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **11** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mittels analytischer HPLC untersucht. Es konnte kein Metatheseprodukt nachgewiesen werden.

Metathese von TDDA **6** und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien **68**



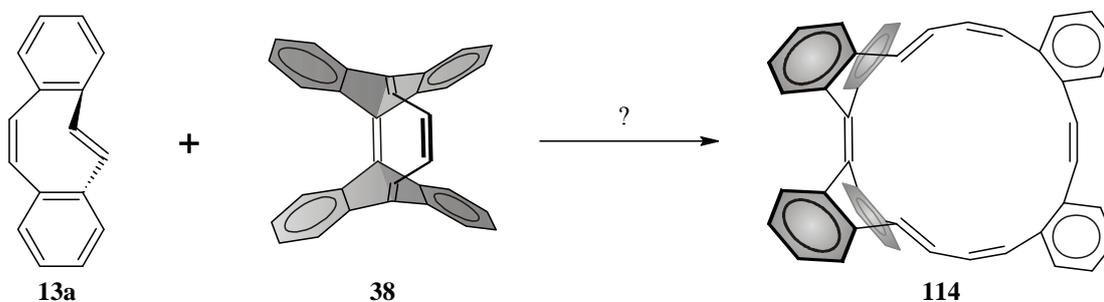
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus *Kapitel 7.3.3* wurden 100 mg (280 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) Tetradehydroanthracen **6** und 190 mg (922 μmol , $M = 206 \text{ g/mol}$) [2.2]Paracyclophan-1-en **68** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mittels analytischer HPLC untersucht. Es konnte kein Metatheseprodukt nachgewiesen werden.

Versuch zur Metathese von TDDA **6** und *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus *Kapitel 7.3.3* wurden 100 mg (280 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) Tetradehydrodianthracen **6** und 251 mg (1.23 mmol, $M = 204 \text{ g/mol}$) *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mittels analytischer HPLC untersucht. Die Mischung enthielt abgesehen von Bianthryl **110** und unumgesetztem *cis,cis*-Dibenzocyclooctatetraen **13** keine nachweisbaren Produkte.

Versuche zur Umsetzung des $(\text{CH})_4$ -Adduktes **38** mit *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**



Thermische Umsetzung

In einem Rundkolben wurden 5.05 mg (24.8 μmol , $M = 204 \text{ g/mol}$) *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** und 10 mg (24.8 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) $(\text{CH})_4$ -Addukt **38** in Toluol gelöst und für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Mittels analytischer HPLC war keine Umsetzung festzustellen.

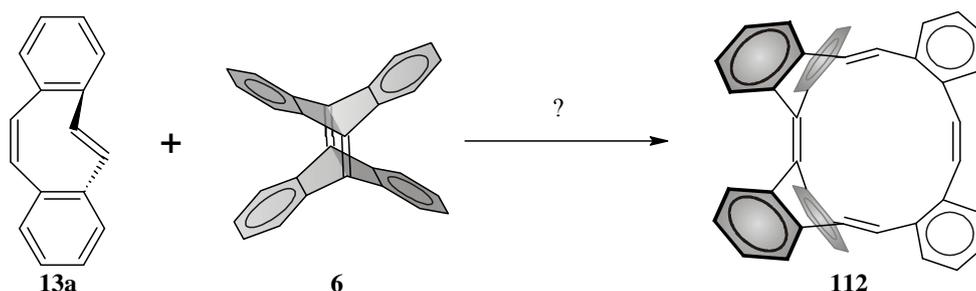
Vermahlung in der Kugelmühle

In einem Edelmahlbecher mit Zirkonoxidmahlkugeln wurden 10 mg (49 μmol , $M = 204 \text{ g/mol}$) *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** und 10 mg (24.8 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) $(\text{CH})_4$ -Addukt **38** gemischt und für insgesamt 60 min bei 50 Hz vermahlen. Die Reaktion wurde mittels analytischer HPLC verfolgt. Außer dem Dibenzocyclooctatetraen-Dimer **85a** konnte keine Umsetzung der Edukte beobachtet werden.

Grubbs-Metathese

In einem Rundkolben wurden 10 mg (49 μmol , $M = 204 \text{ g/mol}$) *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**, 10 mg (24.8 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) $(\text{CH})_4$ -Addukt **38** und 1.60 mg Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlororuthenium (Grubbs 1st-Generation) in ca. 20 ml abs. Dichlormethan gelöst und bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre für 4 d gerührt. Zur Entfernung des Katalysators wurden analytische Proben an Kieselgel filtriert und mittels analytischer HPLC untersucht. Hierbei konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

Versuche zur Umsetzung von TDDA **6** und *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a**



Grubbs-Metathese

In einem Rundkolben wurden 12 mg (34.1 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) Tetrahydrodianthracen **6**, 6.95 mg (34.1 μmol , $M = 204 \text{ g/mol}$) *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** und 1.80 mg Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)dichlororuthenium (Grubbs 1st-Generation) in ca. 20 ml abs. Dichlormethan gelöst und bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre 4 d gerührt. Zur Entfernung des Katalysators wurden analytische

Proben an Kieselgel filtriert und mittels analytischer HPLC untersucht. Hierbei konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

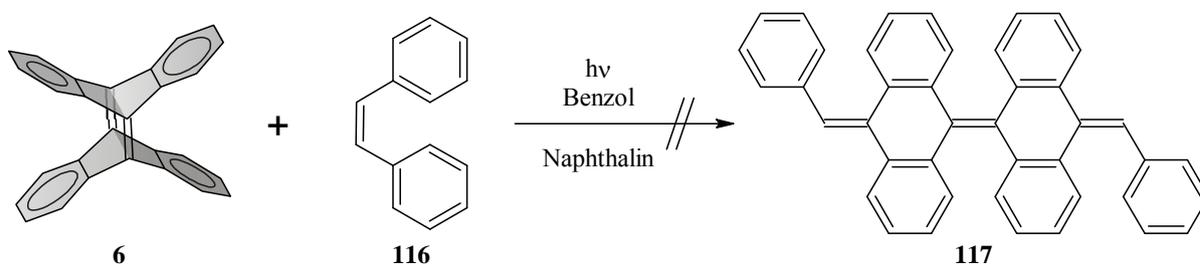
Vermahlung in der Kugelmühle

In einem Edelmahlbecher mit Zirkonoxidmahlkugeln wurden 10 mg (49 μmol , $M = 204 \text{ g/mol}$) *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** und 10 mg (24.8 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) $(\text{CH})_4$ -Addukt **38** gemischt und für insgesamt 60 min bei 50 Hz vermahlen. Die Reaktion wurde mittels analytischer HPLC verfolgt. Außer dem Dibenzocyclooctatetraen-Dimer **85a** konnte keine Produkte nachgewiesen werden.

Thermische Umsetzungen

Die Umsetzung wurde in Benzotrifluorid, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid durchgeführt. Jeweils einige Milligramm Tetradehydrodianthracen **6** und *cis,trans*-Dibenzocyclooctatetraen **13a** wurden in den oben angegebenen Lösungsmitteln gelöst und für ca. 20 min zum Rückfluss erhitzt. Die Mischungen wurden mittels analytischer HPLC untersucht. In keinem der angegebenen Lösungsmittel konnte eine Umsetzung von **6** und **13a** nachgewiesen werden.

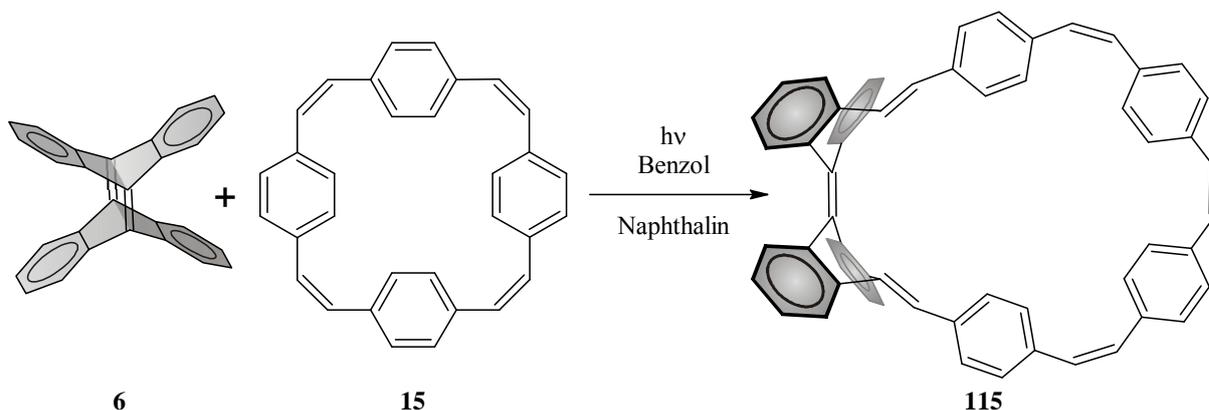
Versuch zur Metathese von TDDA **6** und *cis*-Stilben **116**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus *Kapitel 7.3.3* wurden 100 mg (280 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) Tetradehydrodianthracen **6** und 2 ml (1.96 g, 10.9 mmol, $M = 180.24 \text{ g/mol}$, $d = 1.02 \text{ g/ml}$) *cis*-Stilben **116** umgesetzt. Untersuchung des Rohproduktes mittels

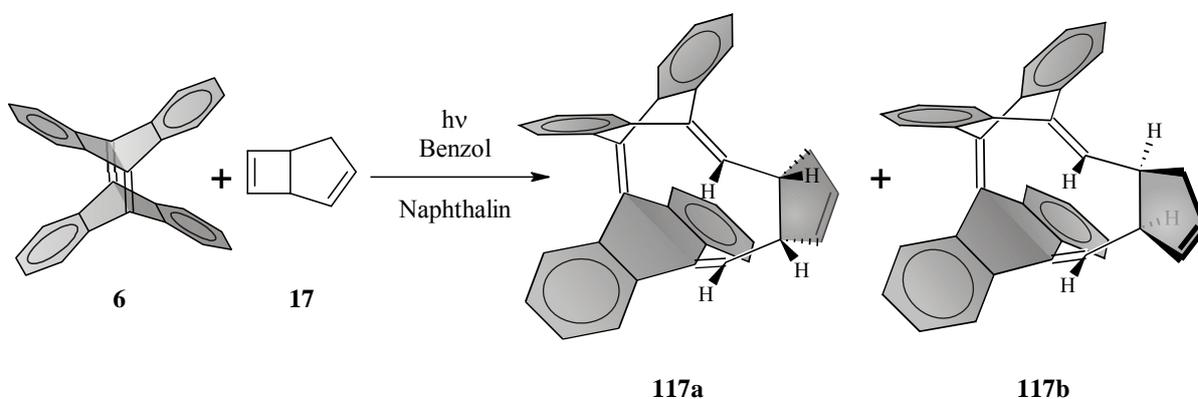
analytischer HPLC zeigte, dass es sich um ein Gemisch von Bianthryl und *trans*-Stilben handelte. Das Metatheseprodukt konnte nicht nachgewiesen werden.

Metathese von TDDA **6** und [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus *Kapitel 7.3.3* wurden 100 mg (280 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) Tetradehydroanthracen **6** und 210 mg (500 μmol , $M = 408 \text{ g/mol}$) [2₄]Paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **15** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mittels analytischer und semipräparativer HPLC untersucht. Das Metatheseprodukt **115** konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Metathese von TDDA **6** und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17**



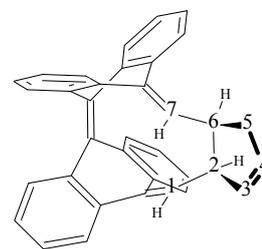
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus *Kapitel 7.3.3* wurden 100 mg (280 μmol , $M = 352 \text{ g/mol}$) Tetradehydroanthracen **6** und 445 mg (4.83 mmol, $M = 92.14 \text{ g/mol}$) Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **17** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mittels analytischer

HPLC untersucht. Der Rückstand wurde mittels semipräparativer Umkehrphasen-HPLC getrennt. Es konnten zwei Metatheseprodukte isoliert und charakterisiert werden.

Isomer 1:

Ausb.: 9 % (bestimmt mittels analytischer HPLC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): δ = 7.58-7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.17-6.97 (m, 12H, Ar-H), 5.88-5.84 (m, 1H, H-4), 5.26-5.22 (m, 1H, H-3), 5.47-5.41 (ps d, 1H, H-7, $^3J_{\text{H-7,H-6}} = 11$ Hz), 5.31-5.26 (ps d, 1H, H-1, $^3J_{\text{H-7,H-6}} = 11$ Hz), 3.85-3.88 (m, 1H, H-2), 3.70-3.62 (m, 1H, H-6), 2.82-2.74 (m, 1H, H-5a), 2.53-2.47 (m, 1H, H-5b) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): δ = 140.7, 140.6, 140.5, 140.4, 140.2, 139.8, 139.3, 137.6, 137.3, 136.2, 135.9 (C_{quart.}), 133.4 (C-7), 132.0 (C-1), 131.1 (C-3), 130.1 (C-4), 127.2, 126.5, 126.4, 125.8, 125.7, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 124.8, 121.8 (CH-Ar), 51.1 (C-2), 41.1 (C-6), 39.3 (CH₂, C-5) ppm.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 446 (7), 445 (38), 444 (100) [M⁺], 443 (28), 429 (23), 428 (12), 427 (17), 426 (11), 425 (12), 413 (15), 401 (11), 400 (12), 387 (12), 254 (12), 253 (57), 252 (34), 241 (16), 239 (12), 229 (11), 215 (30), 214 (17), 203 (13), 202 (10), 191 (10).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3049 (w), 3002 (w), 2916 (w), 2839 (w), 1596 (w), 1446 (m), 1263 (w), 1155 (w), 1029 (w), 935 (w), 905 (w), 891 (w), 866 (w), 787 (w), 761 (vs), 745 (s), 712 (s), 645 (m), 612 (m), 591 (m), 564 (w), 526 (w), 474 (w) cm⁻¹.

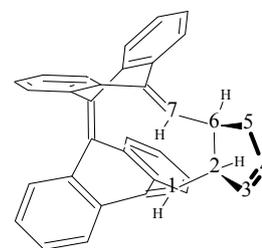
UV/Vis (Dichlormethan) λ_{max} (lg ϵ): 233 (4.68), 265 (4.46).

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μm , 250x10 mm, 5 ml/min, Acetonitril 100%): t_r = 6.10 min; (Kromasil 100 C18, 10 μm , 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%): t_r = 3.47 min.

Isomer 2:

Ausb.: 7 % (bestimmt mittels analytischer HPLC)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): δ = 7.67-7.60 (m, 2H, Ar-H), 7.25-7.04 (m, 12H, Ar-H), 6.95-6.85 (m, 2H, Ar-H), 5.89-5.84 (m, 1H, H-4), 5.78-5.72 (m, 1H, H-3), 5.31-5.27 (ps d, 1H, H-7), 5.09-5.03 (ps d, 1H, H-1), 3.58-3.48 (m, 1H, H-2), 3.00-2.2.88 (m, 1H, H-6), 2.67-2.58 (m, 1H, H-5a), 2.44-2.35 (m, 1H, H-5b) ppm.



MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 446 (8), 445 (35), 444 (100), [M⁺], 443 (30), 429 (17), 428 (12), 427 (15), 413 (17), 363 (11), 254 (52), 253 (52), 252 (32), 241 (13), 239 (11), 229 (12), 215 (24), 214 (14), 203 (14).

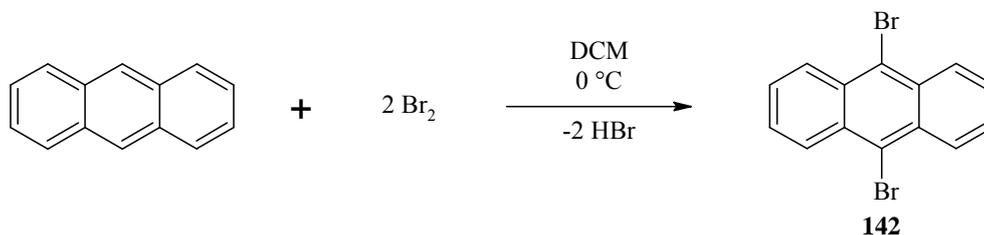
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2922 (w), 2845 (w), 1597 (w), 1444 (m), 1230 (w), 1031 (w), 937 (m), 874 (w), 762 (s), 746 (vs), 732 (vs), 714 (s), 644 (m), 602 (s), 556 (w), 533 (w), 482 (w) cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan) λ_{\max} (lg ϵ): 233 (4.99), 261 (4.88).

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μ m, 250x10 mm, 5 ml/min, Acetonitril 100%): t_r = 6.90 min;
(Kromasil 100 C18, 10 μ m, 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100%): t_r = 3.85 min.

7.4.10 Untersuchungen zur Synthese von 4,5;7,8;20,21;23,24-Tetrabenzo[2₄]paracyclophan-1,9,17,25-tetraen 24

9,10-Dibromanthracen 142^[195]



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Gasableitung (Natriumhydroxid-Lösung) wurden 13.4 g (75 mmol, M = 178.2 g/mol) Anthracen in 825 ml Dichlormethan gelöst und mit Eis auf 0 °C gekühlt. Unter Lichtausschluss wurde eine Lösung von 26.0 g (8.36 ml, 165 mmol, d = 3.11 g/ml, M = 160 g/mol) Brom in 75 ml Dichlormethan zugetropft. Die Mischung wurde weitere 60 min bei 0 °C und anschließend bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Um das entstehende Bromwasserstoffgas vollständig auszutreiben, wurde die Mischung ca. 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt, mit wenig Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhielt leuchtend gelbe Nadeln. Durch Einengen der Mutterlauge i. Vak. konnte die Ausbeute gesteigert werden.

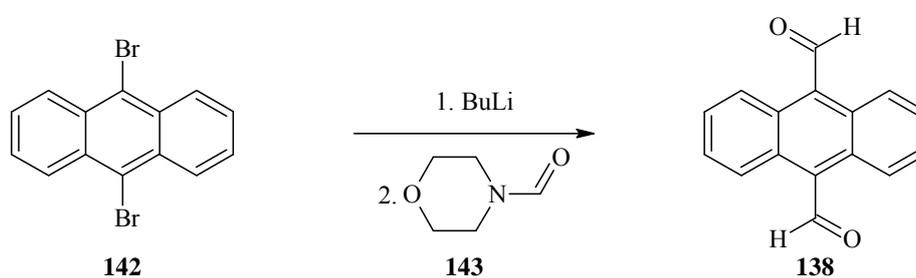
Ausb.: 20 g (60 mmol, M = 336.0 g/mol, 80 %)

Schmp.: 225.5 °C (Lit.:^[196] 202-204 °C; Lit.:^[197] 226.3-227.3 °C)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 8.62-8.54 (m, 4H, H-1, H-4, H-5, H-8), 7.67-7.59 (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-7) ppm.

MS (EI) m/z (%) [Frag.]: 340 (2), 339 (9), 338 (52) [M(⁸¹Br₂)⁺], 337 (15), 336 (100) [M(⁸¹Br⁷⁹Br)⁺], 335(10), 333 (55) [M(⁷⁹Br₂)⁺], 257 (3) [C₁₄H₈⁸¹Br⁺], 255 (4) [C₁₄H₈⁷⁹Br⁺], 177 (7), 176 (34), 168 (8).

9,10-Diformylanthracen **138**^[158,198]



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurden 5 g (15 mmol, M = 336.02 g/mol) Dibromanthracen **142** in 150 ml wasserfreiem Diethylether vorgelegt. Zu dieser Suspension wurden bei Raumtemp. 40 ml (60 mmol, M = 64.06 g/mol, 4 equiv.) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zügig zugegeben. Während der Zugabe ging das Edukt vollständig in Lösung, und bei Vollendung der Zugabe trat Trübung auf. Die Mischung wurde weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 6.0 ml (6.91 g, M = 115.13 g/mol, d = 1.15 g/ml) *N*-Formylmorpholin **143** zugegeben und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wurde mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt, die erhaltene rötliche Suspension dreimal mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten org. Phasen dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Der orange Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan 1:1 v/v). Man erhielt das Produkt als orange Nadeln. Als Nebenprodukt der Reaktion konnte 9-Brom-10-Formylanthracen isoliert und charakterisiert werden. Man erhielt letzteres als gelbe Nadeln.

Ausb.: 600 mg (2.6 mmol, M = 234.3 g/mol, 17 %)

R_f (Dichlormethan/Pentan 1:1 v/v) = 0.2

Schmp.: 247-249 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 11.5 (s, 2H, CHO), 8.79-8.70 (m, 4H, H-1, H-4, H-5, H-8), 7.74-7.68 (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-7) ppm.

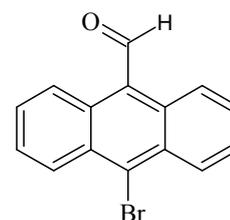
MS (EI) m/z (%) [Frag.]: 236 (2), 235 (18), 234 (100) [M⁺], 206 (27), 205 (57) [M⁺-CHO], 179 (5), 178 (43), 177 (28), 176 (46), 151 (14).

MS (CI, Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 237 (4), 236 (18), 235 (100) [M+H⁺].

Charakterisierung 9-Brom-10-Formylanthracen:

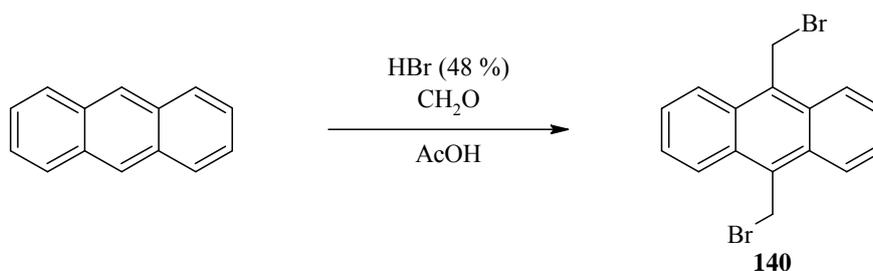
Schmp.: 218 °C (Lit^[199]: 218 °C)

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): δ = 11.51 (s, 1H, CHO), 8.95-8.89 (m, 2H, Ar-H), 8.73-8.67 (m, 2H, Ar-H), 7.78-7.65 (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-7) ppm.



MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Frag.]: 287 (12), 286 (71) [M(⁸¹Br)⁺], 285 (42), 284 (69) [M(⁷⁹Br)⁺], 283 (30), 259 (4), 258 (18), 257 (10), 256 (25), 255 (7), 206 (18), 205 (61) [M⁺-Br], 204 (3), 179 (4), 178 (21), 177 (64), 176 (100), 175 (16), 174 (15).

9,10-Bisbrommethylanthracen 140^[200]



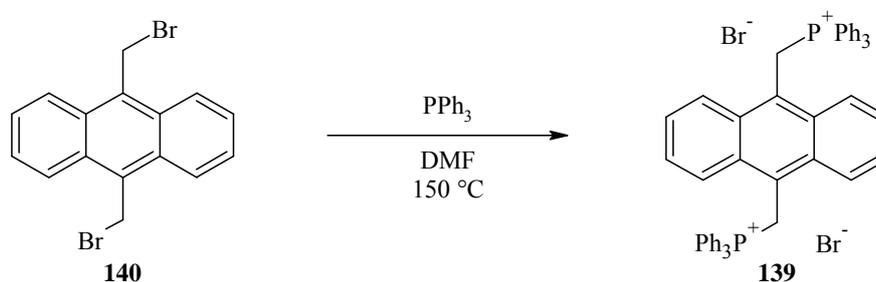
In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 10 g (56 mmol, M = 178.2 g/mol) Anthracen, 1.68 g (56 mmol, M = 30 g/mol) Paraformaldehyd und 0.36 g Methyltrioctylammoniumchlorid (Aliquat® 336 (Trademark der Cognis Company)) in 14 ml Eisessig suspendiert. Zu dieser Mischung wurden 35 ml 47%ige wässrige Bromwasserstoffsäure innerhalb von 1 h tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde die Mischung 5 h bei 80 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, der Filterkuchen ausgiebig mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Der Rückstand wurde aus Toluol

umkristallisiert. Man erhielt einen gelben Feststoff, der laut NMR-Untersuchung noch mit Anthracen verunreinigt war. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

Ausb.: 6.4 g (17.6 mmol, $M = 364.1$ g/mol, 31 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, DMSO , 298 K): $\delta = 8.55\text{-}8.49$ (m, 4H, H-1, H-4, H-5, H-8), $7.77\text{-}7.72$ (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-7), 5.84 (s, 4H, CH_2Br) ppm.

(Anthracen-9,10-diyl-dimethylen)-bis(triphenylphosphonium)bromid 139^[201]



In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 6.3 g (17.3 mmol, $M = 364.1$ g/mol) 9,10-Bisbrommethylantracen **140** in 400 ml Dimethylformamid suspendiert und 9.07 g (34.6 mmol, $M = 262$ g/mol) Triphenylphosphin zugegeben. Diese Mischung wurde 3 h auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt, mit wenig Dimethylformamid und ausgiebig mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet. Man erhielt einen gelblichen Feststoff.

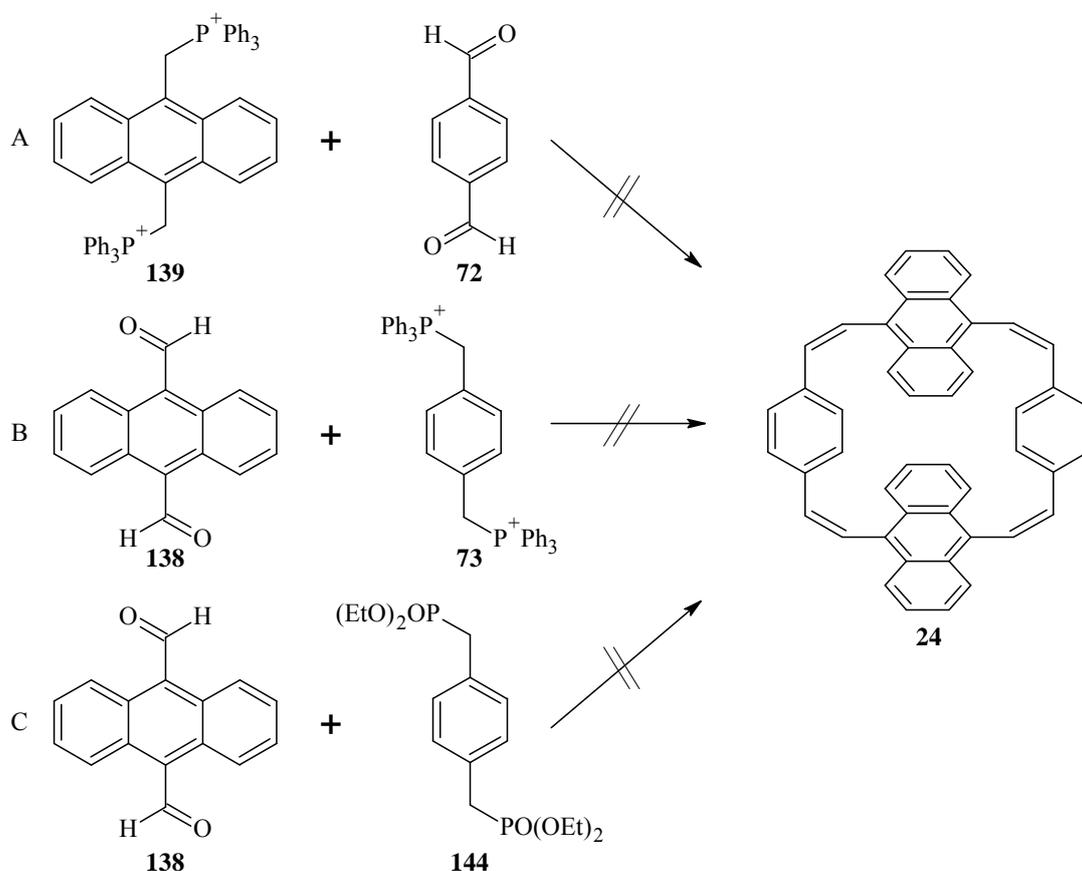
Ausb.: 10.3 g (11.6 mmol, $M = 888.6$ g/mol, 67 %)

Schmp.: $328\text{-}330^\circ\text{C}$ (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, DMSO , 298 K): $\delta = 8.01\text{-}7.96$ (m, 4H, H-1, H-4, H-5, H-8), $7.81\text{-}7.75$ (m, 6H, Ar-H PPh_3), $7.57\text{-}7.47$ (m, 24H, Ar-H PPh_3), $7.00\text{-}6.95$ (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-7), 6.17 (br s, 2H, CH_2 a), 6.12 (br. s, 2H, CH_2 b) ppm.

MS (ESI) m/z (%) [Frag.]: 467 (10), 466 (35) [$\text{M}^+ - 2\text{Br} - \text{PPh}_3$], 465 (100), 381 (60), 354 (20), 353 (70).

Versuche zur Synthese von 4,5;7,8;20,21;23,24-Tetrabenz[2₄]paracyclophan-1,9,17,25-tetraen **24**



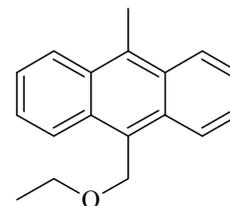
Variante A - Verwendung von Terephthalaldehyd **72**

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 1.34 g (10 mmol, $M = 134$ g/mol) Terephthalaldehyd **72** und 8.88 g (10 mmol, $M = 888.6$ g/mol) (Anthracen-9,10-diyl-dimethylen)-bis(triphenylphosphonium)bromid **139** in 200 ml abs. Dimethylformamid suspendiert und mit Aceton/Trockeneis auf -40 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 160 mg (22 mmol, $M = 6.9$ g/mol) Lithium in 50 ml abs. Ethanol innerhalb von 5 h so zugetropft, dass die tief violette Farbe des gebildeten Ylens stets verschwand. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung langsam auf Raumtemp. erwärmt und schließlich mit 200 ml Wasser versetzt. Die trübe Mischung wurde dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten org. Phasen dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Dichlormethan als Eluent). Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan / Pentan 1:1 v/v) getrennt.

Das Produkt konnte nicht aus dem Gemisch isoliert werden. Untersuchungen mittels Kernresonanzspektroskopie und Massenspektrometrie zeigten Anthracen, Anthrachinon, Triphenylphosphin und 9-Methyl-10-ethoxymethylanthracen als Produkte.

Charakterisierung 9-Methyl-10-ethoxymethylanthracen:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): δ = 8.47-8.41 (m, 2H, Ar-H), 8.35-8.32 (m, 2H, Ar-H), 7.59-7.48 (m, 4H, Ar-H), 5.49 (s, 2H, CH₂), 3.77 (q, 2H, OCH₂CH₃), 3.14 (s, 3H, CH₃), 1.29 (t, 3H, OCH₂CH₃) ppm.



¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): δ = 131.8 (C_{quart.}-Ar), 130.7 (C_{quart.}-Ar), 130.0 (C_{quart.}-Ar), 127.4 (C_{quart.}-Ar), 125.6 (CH-Ar), 125.3 (CH-Ar), 125.0 (CH-Ar), 124.8 (CH-Ar), 65.9 (OCH₂CH₃), 64.9 (CH₂OEt), 15.5 (OCH₂CH₃), 14.4 (CH₃) ppm.

MS (EI) m/z (%) [Frag.]: 251 (14), 250 (69) [M⁺], 207 (5), 206 (28), 205 (100) [M⁺-OCH₂CH₃], 204 (14), 203 (14), 202 (15), 193 (32), 191 (17) [M⁺-CH₂OCH₂CH₃], 189 (16), 178 (36).

MS (CI, Isobutan) m/z (%) [Frag.]: 251 (7) [M+H⁺], 250 (10), 206 (21), 205 (100) [M⁺-OCH₂CH₃], 204 (12).

Variante B - Verwendung von 9,10-Diformylanthracen 138

Verwendung von Lithiumethanolat als Base

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 582 mg (2.5 mmol, M = 234 g/mol) 9,10-Diformylanthracen **138** und 1.75 g (2.5 mmol, M = 699.6 g/mol) *p*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **73** in 150 ml Dimethylformamid (getrocknet über Molekularsieb 4 Å) suspendiert. Die Mischung wurde mit Aceton/Trockeneis auf -40 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde innerhalb von 4 h eine Lösung von 38 mg (5.5 mmol, M = 6.9 g/mol, 2.2 equiv.) Lithium in 50 ml abs. Ethanol langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde die Mischung mit ca. demselben Volumen Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde zum Entfernen des Triphenylphosphinoxids und polymeren Materials über

eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Dichlormethan als Eluent) und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde mittels analytischer HPLC untersucht. Das Cyclophan **24** konnte nicht nachgewiesen werden. Die Reaktion wurde analog bei Raumtemp. und bei 100 °C durchgeführt. Auch bei diesen Temperaturen konnte das gewünschte Produkt nicht nachgewiesen werden.

Verwendung von Dimsyl als Base

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 920 mg (3.93 mmol, $M = 234.25$ g/mol) 9,10-Diformylanthracen **138** und 2.75 g (3.93 mmol, $M = 699.6$ g/mol) *p*-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)chlorid **144** in 200 ml Dimethylsulfoxid suspendiert. Zu dieser Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 4 h eine Mischung von 5 ml Dimsyllösung (siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 7.3.2) und 100 ml Dimethylsulfoxid unter kräftigem Rühren getropft. Anschließend wurde die Lösung mit ca. demselben Volumen Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zur Trockene eingeengt. Die Mischung wurde zum Entfernen des Triphenylphosphinoxids und polymeren Materials über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Dichlormethan als Eluent) und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde mittels analytischer HPLC untersucht. Das Cyclophan **24** konnte in der komplexen Produktmischung nicht nachgewiesen werden.

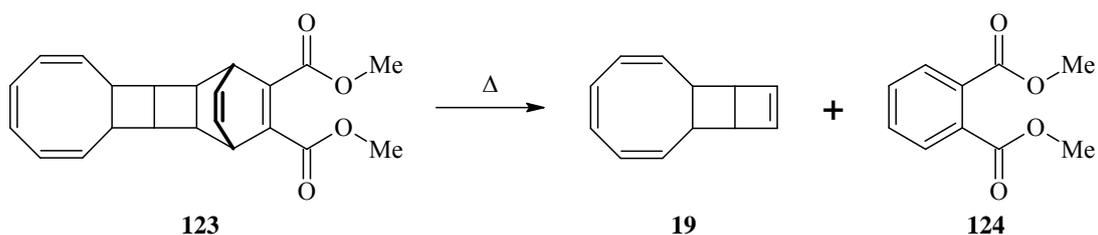
Variante C - Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gummiseptum wurden 550 mg (2.35 mmol, $M = 234$ g/mol) 9,10-Diformylanthracen **138** und 889 mg (2.35 mmol, $M = 378.34$ g/mol) *p*-Xylylendiphosphonsäuretetraethylester **144** in 100 ml Tetrahydrofuran (getrocknet über Natrium/Benzophenon) gelöst. Die Mischung wurde mit Aceton/Trockeneis auf -40 °C gekühlt und bei dieser Temperatur 2 ml (5 mmol, $M = 64.05$ g/mol, 2.5 M Lösung in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und anschließend über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wurde mit ca. 10 ml Wasser versetzt und der Großteil des Tetrahydrofurans i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit

Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde mittels analytischer HPLC untersucht. Das Cyclophan **24** konnte nicht nachgewiesen werden.

7.4.11 Versuche zur Synthese eines [13]Annulenkations

Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19**

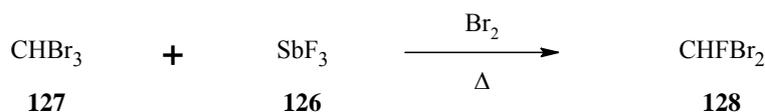


In einem Rundkolben mit Destillationsbrücke und Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff wurden 1.89 g (5.39 mmol, $M = 350.4 \text{ g/mol}$) Pentacyclo[8.6.0.2^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,16}]octadeca-4,10,12,14,17-pentaen-4,5-dicarbonsäuredimethylester **123** vorgelegt und im Feinvakuum für 3 h auf 170 °C erhitzt. Das Destillat aus der Kühlfalle wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Pentan/Dichlormethan, 4:1 v/v). Man erhielt ein farbloses Öl.

Ausb.: 0.33 g (2.1 mmol, $M = 156.2 \text{ g/mol}$, 39 %) (Lit.:^[132] 70 %, Lit.:^[14] 59 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 298 K): $\delta = 6.50\text{-}6.48$ (m, 2H, H-10, H-11), 5.84-5.70 (m, 6H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7), 3.62-3.57 (m, 2H, H-1, H-8), 3.33-3.30 (m, 2H, H-9, H-12) ppm.

Dibromfluormethan **128**



In einem Rundkolben mit Destillationsaufsatz, Liebigkühler und einer mit Eis gekühlten Vorlage wurde eine Mischung von 152 g (0.6 mol, $M = 252.7 \text{ g/mol}$) Bromoform **127**, 40.0 g

(0.22 mol, $M = 178.8$ g/mol) Antimon(III)fluorid **126** und 8.00 ml (24.9 g, 156 mmol, $M = 159.8$ g/mol, $d = 3.11$ g/mol) Brom auf 110 °C erhitzt. Als die Temperatur des Destillats von ca. 50 °C auf 80 °C gestiegen war, wurde die Reaktion abgebrochen. Das braune Destillat wurde vorsichtig mit Natriumhydrogensulfidlösung entfärbt und mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase neutrale Reaktion zeigte. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. fraktionierend destilliert. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit.

Ausb.: 52.8 g (0.3 mol, $M = 192$ g/mol, 46 %) (Lit.:^[135] 61 %)

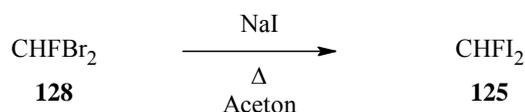
Sdp.: 64 °C (Lit.:^[135] 65-67 °C)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): $\delta = 7.68$ (d, 1H, CH, $^2J_{\text{H,F}} = 50.3$ Hz) ppm.

¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS, 300 K): $\delta = 70.6$ (CH) ppm.

¹⁹F-NMR (200 MHz, CDCl₃, CFCl₃ (ext.), 300 K, F-Gated): $\delta = -84.6$ (d, 1F, CF, $^2J_{\text{H,F}} = 50.3$ Hz) ppm.

Diodfluormethan **125**



Variante A: Finkelsteinaustausch in Aceton unter autogenem Druck

In einem 100 ml Glas-Druckrohr wurden 30.0 g (0.200 mol, $M = 149.9$ g/mol) Natriumiodid und 7.68 g (0.200 mol, $M = 192$ g/mol) Dibromfluormethan **128** in 40 ml trockenem Aceton suspendiert. Das Druckrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre fest verschlossen und hinter einem Schutzschild acht Tage bei 110 °C gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile der Mischung im Feinvakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle überführt. Das Destillat wurde i. Vak. vom Aceton befreit und der Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Stehen innerhalb weniger Tage violett verfärbte.

Ausb.: 396 mg (1.38 mmol, $M = 286$ g/mol) (Lit.:^[135] 25 %)

Sdp.: 67 °C / 41 mbar (Lit.:^[135] 62-64 °C / 30 Torr)

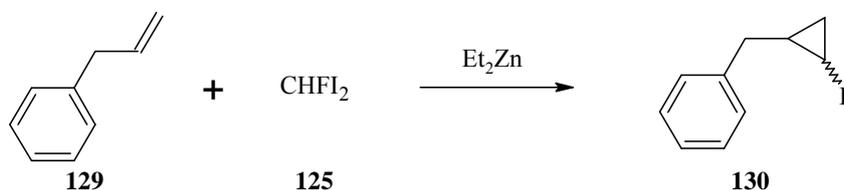
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): $\delta = 7.32$ (d, 1H, CH, $^2J_{\text{H,F}} = 48.2$ Hz) ppm.

Variante B: Finkelsteinaustausch unter Mikrowellenbestrahlung

In einem 10 ml Mikrowellen-Reaktionsgefäß aus Glas wurden unter Stickstoffatmosphäre 3.00 g (0.020 mol, $M = 149.9$ g/mol) Natriumiodid und 0.768 g (0.004 mol, $M = 192$ g/mol) Dibromfluormethan **128** in 4 ml trockenem Aceton suspendiert. Diese Mischung wurde in einer Labormikrowelle CEM Fokussierte Mikrowellen SyntheseTM System, Typ Discover im fest verschlossenen Reaktionsgefäß für 50 min auf ca. 140°C erhitzt. Das so erhaltene Gemisch wurde wie unter Variante A angegeben aufgearbeitet. Nur geringste Mengen Diiodfluormethan konnten so erhalten werden.

Monofluorcarbenadditionen

2-Benzyl-1-fluorocyclopropan **130**



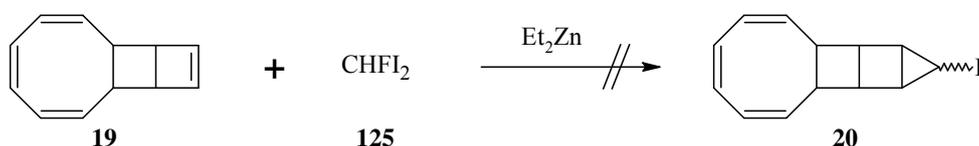
In einem sekurierten Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gummiseptum wurden 88 mg (0.74 mmol, $M = 118.2$ g/mol) Allylbenzol **129** und 182 mg (0.64 mmol, $M = 286$ g/mol) Diiodfluormethan **125** in ca. 4 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden langsam bei Raumtemp. 0.45 ml (0.45 mmol, $M = 123.5$ g/mol) einer 1 M Lösung von Diethylzink in Hexan getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde die Mischung auf 35°C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Diethylether und ges. Ammoniumchloridlösung abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit einer ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Eine analytische Probe des Produktgemisches wurde mittels

semipräparativer Umkehrphasen-HPLC getrennt (Kromasil 100 C18, 10 μ m, 250x10 mm, 5 ml/min, Acetonitril 100 %). Man erhielt ein farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, 300 K): δ = 7.33-7.17 (m, 5H, Ar-H), 6.02-5.92 (m, 1H, H-1), 5.10-5.03 (m, 2H, H-3a, H-3b), 3.41-3.38 (m, 2H, CH_2Ph), 1.15-0.8 (m, 1H, H-2) ppm.

HPLC (Kromasil 100 C18, 10 μ m, 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100 %): t_r = 3.72 min.

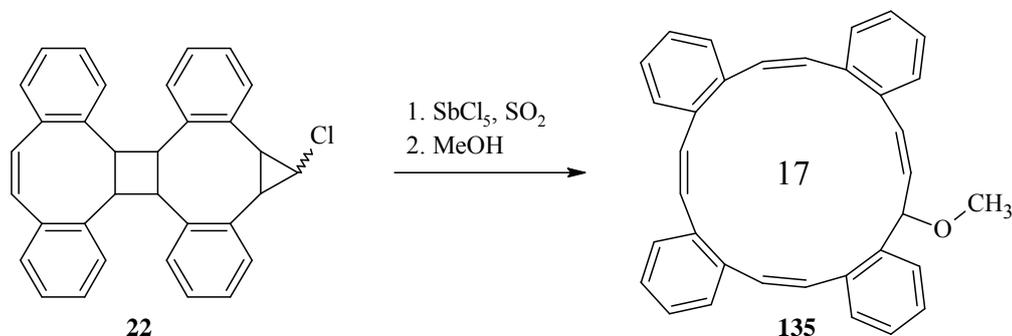
Versuch zur Fluorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19**



In einem sekurierten Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gummiseptum wurden 0.33 g (2.1 mmol, $M = 156.2$ g/mol) Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen **19** und 1.07 g (3.74 mmol, $M = 286$ g/mol) Diiodfluormethan **125** in ca. 5 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden langsam bei Raumtemp. 2.10 ml (2.10 mmol, $M = 123.5$ g/mol) einer 1 M Lösung von Diethylzink in Hexan getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde die Mischung auf 35 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Diethylether und ges. Ammoniumchloridlösung abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit einer ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels analytischer HPLC untersucht (Kromasil 100 C18, 10 μ m, 250x4 mm, 1.5 ml/min, Acetonitril 100 %). Es konnte keine Umsetzung des Tricyclus **19** festgestellt werden.

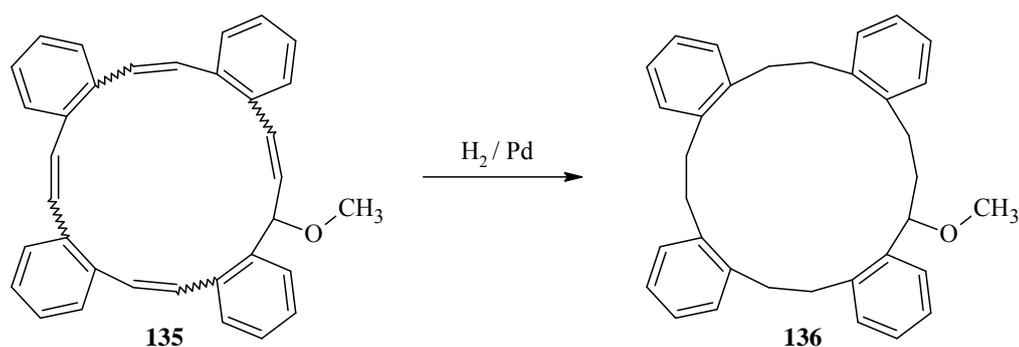
7.4.12 Versuche zur Synthese eines Tetrabenzo[17]annulenkations 23

Ionisierung des Tetrabenzo[17]annulenvorläufers 22 mit Antimonpentachlorid



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 50 mg des Chloreyclopropan **22** vorgelegt und unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis wurden ca. 5 ml Schwefeldioxid einkondensiert. Zu dieser Lösung wurden 0.2 ml Antimonpentachlorid gegeben, wobei sich die Lösung schlagartig rot verfärbte. Die Mischung wurde für ca. 15 min auf -10°C erwärmt (Siedepunkt von Schwefeldioxid), wobei sich die Lösung tief rot verfärbte. Diese Mischung wurde in eine mit Aceton/Trockeneis auf -78°C gekühlte Lösung von 0.5 g Natriumhydrogencarbonat in 100 ml trockenem Methanol gegossen, wobei die Rotfärbung schlagartig verschwindet. Es wurde im Stickstoffstrom vom Solvens befreit, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde mittel analytischer HPLC untersucht. Man erhielt eine komplexe Produktmischung, die nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Hydrierung des Abfangproduktes von 23 mit Methanol



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus *Kapitel 7.3.1* wurden 12 mg des rohen Methanol-Abfangproduktes **135**, 25 mg Palladium auf Tierkohle (10 % Pd) und 25 ml Ethylacetat mit Wasserstoff behandelt. Das Rohprodukt wurde mittels analytischer HPLC untersucht. Man erhielt eine komplexe Produktmischung, die nicht genauer charakterisiert werden konnte.

8 Anhang

8.1 verwendete Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
AcCN	Acetonitril
ACID	Anisotropy of the induced current density
AIBN	Azo-bis(isobutyronitril)
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CI	chemische Ionisation
CIV	Critical isosurface value
COT	Cyclooctatetraen
CVD	chemical vapor deposition
DBCOT	Dibenzocyclooctatetraen
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatogramm
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
equiv.	Äquivalente
ESI	Electrospray Ionisation
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
EWG	electron withdrawing group - elektronenziehende Gruppe
gef.	gefunden

HMO	Hückel Molekülorbital Theorie
HOMO	highest occupied molecular orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
i. Vak.	im Vakuum
ISC	Intersystem Crossing
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butylat
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MALDI	Matrixunterstützte Laser Desorption/Ionisation
MCPBA	3-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl-
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NFM	<i>N</i> -Formylmorpholin
NMF	<i>N</i> -Methyl-formamid
NMR	magnetische Kernresonanz (nuclear magnetic resonance)
OAc	Acetat
org.	organische
Ph	Phenyl
Raumtemp.	Raumtemperatur
REM	Ring enlargement metathesis - Ringerweiterungsmetathese
ROMP	Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation
RP	Reversed phase - Umkehrphase
RT	Raumtemperatur
SEM	scanning electron microscopy
t-Bu	<i>tert</i> -Butyl
TCOD	Tricyclooctadien
TDDA	Tetradehydrodianthracen
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
THF	Tetrahydrofuran
Tos	Tosyl-
UV	Ultraviolet

8.2 Röntgenstrukturanalysen

8.2.1 all-*cis*-[2₆]Paracyclophan-1,9,17,25,33,41-hexaen 74

Crystal data and structure refinement for herges30 (JB027)

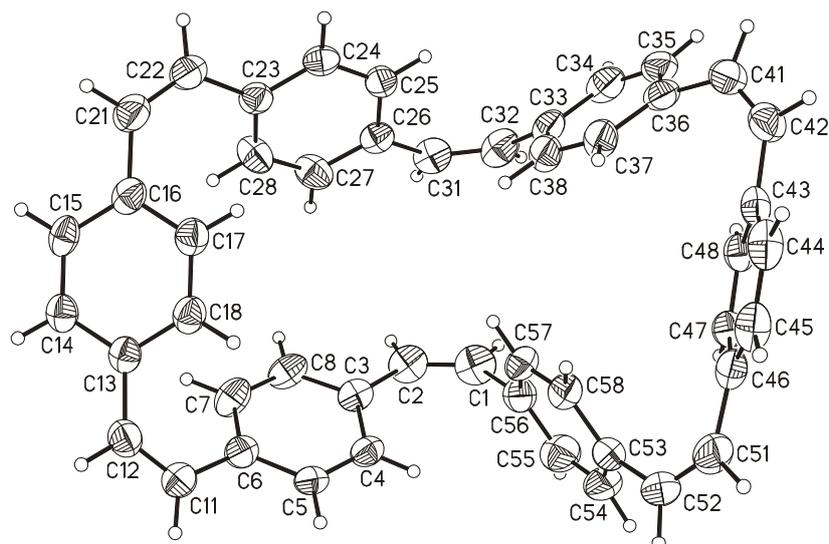
Identification code	herges30	
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₆	
Formula weight	612.77	
Temperature	170.(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.5190(8) Å	α = 90°
	b = 24.4896(15) Å	β = 109.359(8)°
	c = 14.3972(11) Å	γ = 90°
Volume	3499.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.163 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.066 mm ⁻¹	
F(000)	1296	
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.21 to 25.03°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 29, -17 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	12923	
Independent reflections	5978 [R(int) = 0.0644]	
Completeness to theta = 25.03°	96.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5978 / 0 / 434	
Goodness-of-fit on F ²	0.932	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.0911	
R indices (all data)	R1 = 0.1081, wR2 = 0.1094	
Extinction coefficient	0.0105(14)	
Largest diff. peak and hole	0.157 and -0.158 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined 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)	6742(2)	4418(1)	1552(2)	57(1)
C(2)	6729(2)	3877(1)	1474(2)	50(1)
C(3)	7292(2)	3463(1)	2233(2)	39(1)
C(4)	8308(2)	3561(1)	3137(2)	39(1)
C(5)	8778(2)	3147(1)	3819(2)	36(1)
C(6)	8247(2)	2622(1)	3649(2)	40(1)
C(7)	7292(2)	2519(1)	2728(2)	50(1)
C(8)	6836(2)	2926(1)	2042(2)	47(1)
C(11)	8677(2)	2193(1)	4407(2)	45(1)
C(12)	7871(2)	1831(1)	4616(2)	46(1)
C(13)	6378(2)	1826(1)	4212(2)	37(1)
C(14)	5637(2)	1354(1)	3845(2)	39(1)
C(15)	4243(2)	1367(1)	3480(2)	40(1)
C(16)	3530(2)	1851(1)	3460(2)	41(1)
C(17)	4269(2)	2319(1)	3861(2)	42(1)
C(18)	5659(2)	2304(1)	4227(2)	41(1)
C(21)	2037(2)	1869(1)	3080(2)	53(1)
C(22)	1255(2)	2257(1)	2533(2)	52(1)
C(23)	1651(2)	2729(1)	2051(2)	40(1)
C(24)	958(2)	3224(1)	1961(2)	38(1)
C(25)	1274(2)	3669(1)	1488(2)	38(1)
C(26)	2272(2)	3632(1)	1049(2)	38(1)
C(27)	2931(2)	3132(1)	1109(2)	49(1)
C(28)	2643(2)	2695(1)	1608(2)	50(1)
C(31)	2565(2)	4073(1)	450(2)	50(1)
C(32)	2415(2)	4616(1)	472(2)	55(1)
C(33)	2082(2)	4972(1)	1181(2)	45(1)
C(34)	1247(2)	5425(1)	859(2)	55(1)
C(35)	1012(2)	5793(1)	1506(2)	53(1)
C(36)	1650(2)	5745(1)	2513(2)	45(1)
C(37)	2469(2)	5286(1)	2843(2)	48(1)
C(38)	2670(2)	4911(1)	2199(2)	48(1)
C(41)	1425(2)	6164(1)	3180(2)	54(1)
C(42)	2299(2)	6381(1)	3987(2)	51(1)
C(43)	3769(2)	6297(1)	4385(2)	40(1)
C(44)	4447(2)	6275(1)	5399(2)	48(1)
C(45)	5816(2)	6186(1)	5770(2)	48(1)
C(46)	6578(2)	6119(1)	5150(2)	41(1)
C(47)	5920(2)	6183(1)	4139(2)	38(1)
C(48)	4547(2)	6264(1)	3763(2)	38(1)
C(51)	8029(2)	5987(1)	5550(2)	56(1)
C(52)	8725(2)	5668(1)	5148(2)	58(1)
C(53)	8212(2)	5347(1)	4235(2)	46(1)
C(54)	8880(2)	5353(1)	3546(2)	57(1)
C(55)	8409(2)	5066(1)	2671(2)	58(1)
C(56)	7267(2)	4746(1)	2461(2)	45(1)
C(57)	6606(2)	4731(1)	3160(2)	45(1)
C(58)	7066(2)	5022(1)	4026(2)	45(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(2)	1.330(4)	C(27)-C(28)	1.378(3)
C(1)-C(56)	1.479(4)	C(31)-C(32)	1.341(4)
C(2)-C(3)	1.464(3)	C(32)-C(33)	1.470(4)
C(3)-C(8)	1.396(3)	C(33)-C(34)	1.396(3)
C(3)-C(4)	1.404(3)	C(33)-C(38)	1.396(3)
C(4)-C(5)	1.383(3)	C(34)-C(35)	1.376(4)
C(5)-C(6)	1.392(3)	C(35)-C(36)	1.387(4)
C(6)-C(7)	1.395(3)	C(36)-C(37)	1.399(3)
C(6)-C(11)	1.473(3)	C(36)-C(41)	1.477(4)
C(7)-C(8)	1.373(3)	C(37)-C(38)	1.371(4)
C(11)-C(12)	1.329(3)	C(41)-C(42)	1.330(4)
C(12)-C(13)	1.483(3)	C(42)-C(43)	1.475(3)
C(13)-C(14)	1.396(3)	C(43)-C(44)	1.397(3)
C(13)-C(18)	1.397(3)	C(43)-C(48)	1.402(3)
C(14)-C(15)	1.385(3)	C(44)-C(45)	1.377(3)
C(15)-C(16)	1.398(3)	C(45)-C(46)	1.391(4)
C(16)-C(17)	1.398(3)	C(46)-C(47)	1.398(3)
C(16)-C(21)	1.482(3)	C(46)-C(51)	1.478(3)
C(17)-C(18)	1.381(3)	C(47)-C(48)	1.378(3)
C(21)-C(22)	1.331(3)	C(51)-C(52)	1.327(4)
C(22)-C(23)	1.478(3)	C(52)-C(53)	1.473(4)
C(23)-C(28)	1.394(3)	C(53)-C(58)	1.392(3)
C(23)-C(24)	1.397(3)	C(53)-C(54)	1.392(4)
C(24)-C(25)	1.382(3)	C(54)-C(55)	1.383(4)
C(25)-C(26)	1.397(3)	C(55)-C(56)	1.381(3)
C(26)-C(27)	1.397(3)	C(56)-C(57)	1.400(4)
C(26)-C(31)	1.476(3)	C(57)-C(58)	1.377(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(2)-C(1)-C(56)	127.3(2)	C(32)-C(31)-C(26)	131.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)	129.6(2)	C(31)-C(32)-C(33)	131.3(3)
C(8)-C(3)-C(4)	116.8(2)	C(34)-C(33)-C(38)	116.4(2)
C(8)-C(3)-C(2)	118.5(2)	C(34)-C(33)-C(32)	120.6(2)
C(4)-C(3)-C(2)	124.6(2)	C(38)-C(33)-C(32)	122.8(2)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(2)	C(35)-C(34)-C(33)	122.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.59(19)	C(34)-C(35)-C(36)	121.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)	117.0(2)	C(35)-C(36)-C(37)	117.0(2)
C(5)-C(6)-C(11)	121.4(2)	C(35)-C(36)-C(41)	119.6(2)
C(7)-C(6)-C(11)	121.6(2)	C(37)-C(36)-C(41)	123.4(2)
C(8)-C(7)-C(6)	121.5(2)	C(38)-C(37)-C(36)	121.6(2)
C(7)-C(8)-C(3)	121.7(2)	C(37)-C(38)-C(33)	121.6(2)
C(12)-C(11)-C(6)	125.5(2)	C(42)-C(41)-C(36)	129.2(2)
C(11)-C(12)-C(13)	126.0(2)	C(41)-C(42)-C(43)	128.0(2)
C(14)-C(13)-C(18)	117.51(18)	C(44)-C(43)-C(48)	117.5(2)
C(14)-C(13)-C(12)	122.7(2)	C(44)-C(43)-C(42)	121.2(2)
C(18)-C(13)-C(12)	119.7(2)	C(48)-C(43)-C(42)	121.2(2)
C(15)-C(14)-C(13)	120.9(2)	C(45)-C(44)-C(43)	121.1(2)
C(14)-C(15)-C(16)	121.4(2)	C(44)-C(45)-C(46)	121.4(2)
C(15)-C(16)-C(17)	117.77(19)	C(45)-C(46)-C(47)	117.6(2)
C(15)-C(16)-C(21)	121.9(2)	C(45)-C(46)-C(51)	121.1(2)
C(17)-C(16)-C(21)	120.2(2)	C(47)-C(46)-C(51)	121.4(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.6(2)	C(48)-C(47)-C(46)	121.2(2)
C(17)-C(18)-C(13)	121.8(2)	C(47)-C(48)-C(43)	121.0(2)
C(22)-C(21)-C(16)	127.7(2)	C(52)-C(51)-C(46)	127.4(2)
C(21)-C(22)-C(23)	128.4(2)	C(51)-C(52)-C(53)	127.8(2)
C(28)-C(23)-C(24)	117.2(2)	C(58)-C(53)-C(54)	117.2(2)
C(28)-C(23)-C(22)	122.5(2)	C(58)-C(53)-C(52)	122.2(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(2)	C(54)-C(53)-C(52)	120.6(2)
C(25)-C(24)-C(23)	121.7(2)	C(55)-C(54)-C(53)	122.0(2)
C(24)-C(25)-C(26)	120.8(2)	C(56)-C(55)-C(54)	120.7(3)
C(27)-C(26)-C(25)	117.4(2)	C(55)-C(56)-C(57)	117.5(2)
C(27)-C(26)-C(31)	118.9(2)	C(55)-C(56)-C(1)	123.0(2)
C(25)-C(26)-C(31)	123.5(2)	C(57)-C(56)-C(1)	119.6(2)
C(28)-C(27)-C(26)	121.6(2)	C(58)-C(57)-C(56)	121.9(2)
C(27)-C(28)-C(23)	121.2(2)	C(57)-C(58)-C(53)	120.7(2)

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)	66(2)	68(2)	36(2)	14(1)	16(1)	-2(1)
C(2)	59(1)	62(2)	30(1)	-2(1)	15(1)	-5(1)
C(3)	41(1)	48(2)	31(1)	-5(1)	17(1)	-4(1)
C(4)	35(1)	42(1)	41(1)	-9(1)	14(1)	-5(1)
C(5)	29(1)	43(1)	35(1)	-6(1)	9(1)	-2(1)
C(6)	38(1)	41(1)	42(1)	-6(1)	15(1)	-2(1)
C(7)	59(1)	49(2)	42(2)	-13(1)	15(1)	-16(1)
C(8)	49(1)	60(2)	29(1)	-11(1)	9(1)	-17(1)
C(11)	44(1)	41(1)	48(2)	-4(1)	10(1)	-2(1)
C(12)	48(1)	38(1)	44(2)	1(1)	8(1)	3(1)
C(13)	45(1)	35(1)	28(1)	3(1)	10(1)	-2(1)
C(14)	50(1)	36(1)	29(1)	3(1)	11(1)	0(1)
C(15)	56(1)	34(1)	28(1)	2(1)	12(1)	-9(1)
C(16)	45(1)	43(1)	33(1)	9(1)	9(1)	-7(1)
C(17)	47(1)	37(1)	42(2)	3(1)	13(1)	-1(1)
C(18)	47(1)	36(1)	36(1)	0(1)	8(1)	-4(1)
C(21)	47(1)	50(2)	59(2)	13(1)	11(1)	-9(1)
C(22)	40(1)	50(2)	61(2)	8(1)	12(1)	-7(1)
C(23)	35(1)	42(1)	37(1)	3(1)	5(1)	-2(1)
C(24)	31(1)	48(1)	32(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C(25)	36(1)	38(1)	35(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(26)	37(1)	46(1)	29(1)	2(1)	6(1)	-3(1)
C(27)	50(1)	58(2)	46(2)	7(1)	24(1)	11(1)
C(28)	53(1)	50(2)	50(2)	9(1)	19(1)	15(1)
C(31)	52(1)	59(2)	38(2)	4(1)	15(1)	-4(1)
C(32)	61(2)	57(2)	42(2)	13(1)	10(1)	-13(1)
C(33)	45(1)	40(1)	42(2)	6(1)	5(1)	-11(1)
C(34)	46(1)	53(2)	49(2)	20(1)	-6(1)	-10(1)
C(35)	35(1)	45(2)	67(2)	12(2)	3(1)	-1(1)
C(36)	32(1)	42(1)	56(2)	10(1)	7(1)	-6(1)
C(37)	51(1)	39(1)	42(2)	6(1)	0(1)	-2(1)
C(38)	48(1)	38(1)	45(2)	8(1)	-1(1)	-1(1)
C(41)	41(1)	45(2)	78(2)	9(2)	23(1)	4(1)
C(42)	51(1)	43(1)	69(2)	3(1)	33(1)	5(1)
C(43)	52(1)	27(1)	46(2)	0(1)	22(1)	1(1)
C(44)	75(2)	36(1)	45(2)	-1(1)	34(1)	-2(1)
C(45)	71(2)	36(1)	33(1)	0(1)	13(1)	-3(1)
C(46)	52(1)	31(1)	35(1)	-1(1)	8(1)	-3(1)
C(47)	44(1)	36(1)	36(1)	0(1)	14(1)	2(1)
C(48)	48(1)	32(1)	33(1)	1(1)	13(1)	3(1)
C(51)	56(1)	51(2)	46(2)	-9(1)	-5(1)	-3(1)
C(52)	41(1)	51(2)	67(2)	-6(2)	-3(1)	0(1)
C(53)	39(1)	37(1)	56(2)	4(1)	6(1)	3(1)
C(54)	39(1)	52(2)	78(2)	7(2)	17(1)	-8(1)
C(55)	52(1)	62(2)	65(2)	11(2)	26(1)	-5(1)
C(56)	47(1)	41(1)	47(2)	10(1)	15(1)	1(1)
C(57)	42(1)	40(1)	53(2)	2(1)	18(1)	-9(1)
C(58)	44(1)	40(1)	52(2)	-1(1)	17(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)	6373	4616	955	68
H(2)	6289	3738	831	60
H(4)	8678	3917	3283	47
H(5)	9480	3224	4419	43
H(7)	6949	2160	2573	60
H(8)	6193	2839	1420	57
H(11)	9610	2175	4778	54
H(12)	8291	1548	5065	55
H(14)	6096	1020	3846	47
H(15)	3761	1040	3238	48
H(17)	3810	2651	3883	51
H(18)	6139	2627	4497	49
H(21)	1585	1568	3246	64
H(22)	320	2227	2440	62
H(24)	252	3255	2232	46
H(25)	806	4003	1462	45
H(27)	3594	3092	799	59
H(28)	3129	2363	1651	61
H(31)	2924	3950	-37	60
H(32)	2547	4804	-66	66
H(34)	828	5481	172	66
H(35)	402	6086	1257	63
H(37)	2897	5234	3531	57
H(38)	3223	4602	2451	57
H(41)	529	6298	3008	65
H(42)	1931	6620	4351	61
H(44)	3955	6322	5841	58
H(45)	6250	6170	6462	57
H(47)	6428	6170	3703	46
H(48)	4122	6299	3071	45
H(51)	8520	6149	6164	67
H(52)	9666	5645	5490	70
H(54)	9683	5561	3681	68
H(55)	8876	5089	2209	70
H(57)	5818	4514	3033	53
H(58)	6596	5000	4486	54

8.2.2 C₁-symmetrisches Dibenzocyclooctatetraen-Dimer 85a

Crystal data and structure refinement for herges33 (JB030).

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 mm ⁻¹	
F(000)	864	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 1 mm 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	

Comments:

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 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(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)

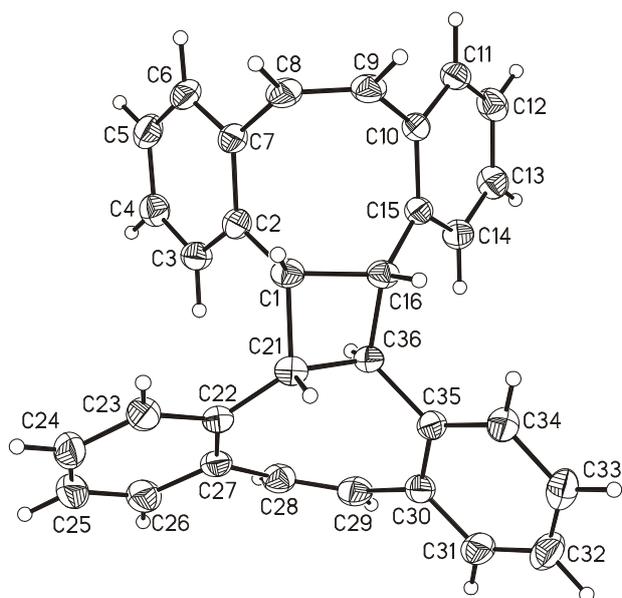


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

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

8.2.3 D_2 -symmetrisches Dibenzocyclooctatetraen-Dimer 85c

Crystal data and structure refinement for 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	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.4321(16)$ Å	$\beta = 113.187(7)^\circ$
	$c = 10.9885(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2196.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.235 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.070 mm ⁻¹	
F(000)	864	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 mm 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 > 2σ(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	

Comments:

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 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(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)

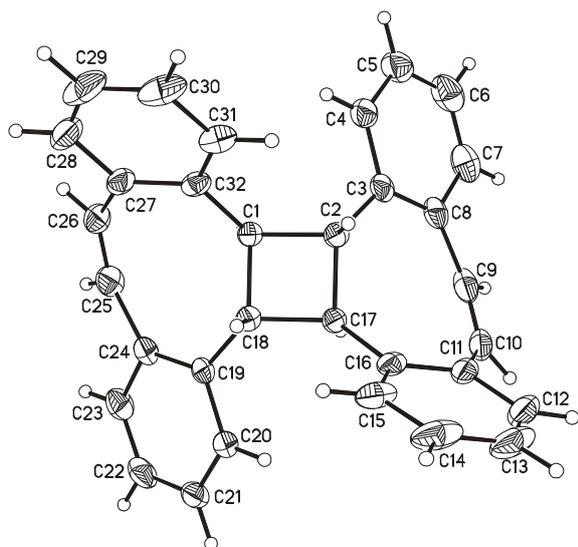


Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

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

8.2.4 all-trans-Tetrabenzo[16]annulen all-trans-86

Crystal data and structure refinement for herge36.

Identification code	herge36	
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 mm ⁻¹	
F(000)	864	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm 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 > 2σ(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	

Comments:

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 a BASF parameter of 0.55 (4).

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)	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)

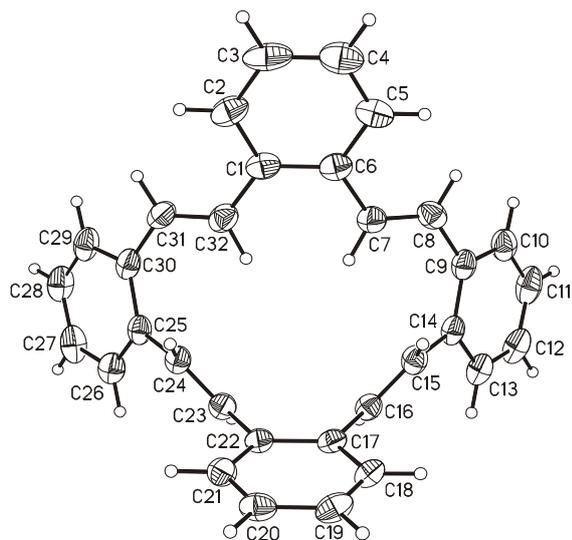


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

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

9 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. Möbius, Über die Bestimmung des Inhaltes eines Polyeders. *Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*; Sitzung am 27. Nov. **1865**; Vol. 17, S. 31-68.
- [3] (a) D. M. Walba, R. M. Richards, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3219-3222; (b) D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3161-3212; (c) D. M. Walba, R. M. Richards, M. Hermsmeier, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7081-7087.
- [4] S. Tanda, T. Tsuneta, Y. Okajima, K. Inagaki, K. Yamaya, N. Hatakenaka, *Nature* **2002**, 417, 397-398.
- [5] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 29, 1923-1928.
- [6] A. A. Frost, B. J. Musulin, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 572.
- [7] H. E. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1564.
- [8] R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, 116, 4820-4842.
- [9] (a) C. Castro, W. L. Carney, M. A. Valencia, C. M. H. Vu, R. P. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9704-9705; (b) J. F. Moll, R. P. Pemberton, M. G. Gutierrez, C. Castro, W. L. Karney, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 274-275; (c) R. P. Pemberton, C. M. McShane, C. Castro, W. L. Karney, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16692-16700.
- [10] M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2515-1517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2395-2397.
- [11] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, 426, 819-821.
- [12] M. Stepień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8015-8019.
- [13] E. Mucke, R. Herges, *Aktuelle Arbeiten*.
- [14] J. Siegwarth, *Dissertation*, Christian Albrechts Universität Kiel, **2008**.
- [15] Review-Artikel zu pyramidalisierten Alkenen: W. T. Borden, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1095-1109.
- [16] R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3385-3389.

-
- [17] K. B. Wiberg, R. D. Adams, P. J. Okarma, M. G. Matturro, B. Segmuller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2200-2206.
- [18] J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.* **1867**, *101*, 333.
- [19] D. E. Applequist, R. L. Litle, E. C. Friedrich, R. E. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 452-456.
- [20] N. P. Buu-Hoï, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, *556*, 1-9.
- [21] F. D. Greene, R. L. Viavattene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4342-4343.
- [22] C. D. Campbell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc.* **1969**, 742-747.
- [23] M. Deichmann, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, **2003**.
- [24] H. Neumann, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**.
- [25] J. Sauer, J. Breu, U. Holland, R. Herges, H. Neumann, S. Kammermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **1997**, 1473-1479.
- [26] S. Kammermeier, H. Neumann, F. Hampel, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **1996**, 1795-1800.
- [27] S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2317-2319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2200-2202.
- [28] (a) L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 98-101; (b) L. A. Carpino, C. A. Giza, B. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 955-957; (c) L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3133-3135.
- [29] C. R. Johnson, R. A. Kirchhoff, H. G. Corkins, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2458-2459.
- [30] A. W. Hanson, M. Röhr, *Acta Cryst. B* **1972**, *28*, 2032-2037.
- [31] R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3510-3512.
- [32] H. Irngartinger, W. R. K. Reibel, *Acta Cryst. B* **1981**, *37*, 1724-1728.
- [33] K. Trueblood, K. Mirsky, E. Maverick, C. Knobler, L. Grossenbacher, *Acta Cryst. B* **1982**, *38*, 2428-2435.
- [34] D. J. Cram, K. C. Dewhirst, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5963-5971.
- [35] E. Ljungström, O. Lindquist, O. Wennerström, *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 1889-1893.
- [36] L. E. Friedrich, R. A. Fiato, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5783-5787.
- [37] C. L. Coulter, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 667-676.
- [38] R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1547-1557.

- [39] D. Tanner, O. Wennerström, U. Norinder, K. Müllen, R. Trinks, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4499-4502.
- [40] D. Tanner, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1983**, *37*, 693.
- [41] D. Ajami, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, **2003**.
- [42] S. Kammermeier, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 470-472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 417-419.
- [43] K. C. Dewhirst, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3115-3125.
- [44] M. Stöbbe, O. Reiser, R. Näder, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1667-1674.
- [45] V. Boekelheide, R. W. Griffin, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1960-1961.
- [46] F. Vögtle, *Chemiker-Ztg.* **1970**, *94*, 313-317.
- [47] T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon, M. Mac Nicol, *J. Chem. Soc.* **1928**, 3193-3197.
- [48] S. H. Pine, B. A. Catto, F. G. Yamagishi, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3663-3666.
- [49] G. F. Hennion, J. M. Shoemaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1769-1770.
- [50] T. Otsubo, V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *45*, 3881-3884.
- [51] A. N. Nesmejanow, N. T. Gluschnew, P. T. Epifanski, A. I. Flegontow, *Chem. Ber.* **1934**, *67*, 130-134.
- [52] C. A. Kingbury, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1810-1819.
- [53] R. H. Mitchell, J. S. H. Yan, T. W. Dingle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2551-2559.
- [54] H. Hopf, M. Psiorz, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1836-1844.
- [55] K. C. Dewhirst, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3115-3125.
- [56] D. J. Cram, R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3515-3521.
- [57] B. Thulin, O. Wennerström, I. Somfai, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1978**, *32*, 109-117.
- [58] (a) K. Ankner, B. Lamm, B. Thulin, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1979**, *33*, 391-394; (b) B. Thulin, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1983**, *37*, 589-595; (c) M. Sundahl, O. Wennerström, I. Raston, U. Norinder, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1988**, *42*, 367-372.
- [59] D. Tanner, O. Wennerström, *Acta Chem Scand.* **1983**, *37*, 693-698.
- [60] H.-E. Högberg, B. Thulin, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *11*, 931-934.
- [61] B. Thulin, O. Wennerström, H.-E. Högberg, *Acta Scand. Chem. Ser. B* **1975**, *29*, 138-139.
- [62] S. Miljanic, L. Frkanec, Z. Meic, M. Zinic, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *5*, 1323-1334.

- [63] R. V. H. Jones, W. E. Lindsell, G. C. Paddon-Jones, D. D. Palmer, P. N. Preston, G. M. Rosair, A. J. Whitton, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2378-2385.
- [64] C. E. Griffin, K. R. Martin, B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1627-1631.
- [65] E. Ljungström, O. Lindqvist, O. Wennerström, *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 1889-1893.
- [66] H. R. Darabi, T. Kawase, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9525-9526.
- [67] T. Shibata, T. Tsuji, S. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2039-2045.
- [68] S. E. Potter, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, *12*, 754-755.
- [69] S. E. Potter, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, *14*, 520-521.
- [70] L. G. Kaufman, D. T. Longone, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *36*, 3229-3230.
- [71] (a) H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *634*, 1-8; (b) R. Broos; M. Anteunis, *Synth. Commun.* **1976**, *6*, 53-57.
- [72] T. Bosanac, C.S. Wilcox, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2321-2324.
- [73] (a) J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708-4709; (b) J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513-1524; (c) D. Lenoir, *Synthesis* **1989**, 883-897; (d) D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 554-554.
- [74] Patent, M. Hashimoto (Matsushitu Electric Industrial Co., Ltd., Japan), Jpn. Kokai Tokkyo Koho, **2000**, 58pp.
- [75] C. E. Griffin, J. A. Peters, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1715-1716.
- [76] J. Bornhöft, J. Siegwarth, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1619-1624.
- [77] M. Carnes, D. Buccella, J. Decatur, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3024-3027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 2982-2985.
- [78] Mein Dank gilt Dr. Felix Köhler für die Durchführung der Dichtefunktionalrechnungen
- [79] R. Rojanathanes, B. Pipoosananakaton, T. Tuntulani, W. Bhanthumnavin, J. B. Orton, S. J. Cole, M. B. Hursthouse, M. C. Grossel, M. Sukwattanasinitt, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1317-1324.
- [80] D. Geuenich, K. Hess, F. Koehler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758-3772.
- [81] C. E. Griffin, K. R. Martin, B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1627-1631.
- [82] (a) Y. Kuwatani, T. Yoshida, A. Kusaka, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 359-363; (b) Y. Kuwatani, T. Yoshida, K. Hara, M. Yoshida, H. Matsuyama, M. Iyoda, *Org. Lett.* **2000**, *25*, 4017-4020; (c) Y. Kuwatani, J. Igarashi, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 359-362.
- [83] (a) J. H. Freudenberger, A. W. Konradi, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8014-8016; (b) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29-68.

- [84] (a) E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677-2678; (b) E. Block, *Org. React.* **1983**, *30*, 457-566.
- [85] Y. Kuwatani, J. Igarashi, M. Iyoda, *Tetr. Lett.* **2004**, *45*, 359-362.
- [86] V. Prelog, K. Schenker, W. Küng, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 471-482.
- [87] (a) V. Prelog, K. Schenker, H. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 1598-1615; (b) V. Prelog, K. Schenker, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 2044-2053; (c) A. T. Blomquist, R. E. Burge Jr., A. C. Sucusy, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3636-3643.
- [88] R. Willstätter, H. Veraguth, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1905**, *38*, 1975-1984.
- [89] K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn, J. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1954**, *589*, 122-156.
- [90] (a) J. Leitich, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 929; (b) J. Leitich, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1303-1309.
- [91] A. Padwa, W. Koehn, J. Masaracchia, C. L. Osborn, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3633-3638.
- [92] G. M. Whitesides, G. L. Goe, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7136-7137.
- [93] (a) H. Nagano, A. Tada, Y. Isobe, T. Yajima, *Syn. Lett.* **2000**, *8*, 1193-1195; (b) J.-P. Depres, B. Navarro, A. E. Greene, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2989-2998.
- [94] H. Jendralla, *Synthesis* **1983**, 111-113.
- [95] A. Hassner, S. Naidorf-Meir, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4954-4957.
- [96] W. T. Brady, R. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1662-1664.
- [97] J. C. Martin, P. G. Gott, V. W. Goodlett, R. H. Hasek, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4175-4180.
- [98] R. D. Miller, W. Theis, G. Heilig, S. Kirchmeyer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1453-1463.
- [99] K. Ziegler, H. Wilms, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 1-43.
- [100] S. Ranganathan, D. Ranganathan, P. V. Ramachandran, M. K. Mahanty, S. Bamezai, *Tetrahedron* **1981**, *24*, 4171-4184.
- [101] J. L. Charlton, C. C. Liao, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2463-2471.
- [102] J. C. Charlton, P. de Mayo, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1041-1042.
- [103] G. Büchi, D. E. Ayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 689-690.
- [104] J. Leitich, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 416-417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 372-373.
- [105] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1970**.

- [106] (a) A. Viranyi, M. Nyerges, G. Blasko, L. Toke, *Synthesis* **2003**, 2655-2660; (b) C. G. Stuckwisch, *Synthesis* **1973**, 469-483; (c) E. Laborde, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6607-6610; (d) O. Tsuge, S. Kanemasa, M. Ohe, S. Takenaka, *Chem. Lett.* **1986**, 973-976.
- [107] E. T. McBee, W. R. Diveley, J. E. Burch, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 385-357.
- [108] P. Belik, A. Giigel, A. Kraus, M. Walter, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3307-3310.
- [109] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 773-869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 779-807.
- [110] W. Yueh, N. L. Bauld, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 5, 871-874.
- [111] M. B. Korzenski, J. W. Kolis, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5611-5614.
- [112] R. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, **Vol. 3**, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [113] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100-110.
- [114] Y. Daino, S. Hagiwara, T. Hakushi, Y Inoue, A. Tai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 275-282.
- [115] (a) A. T. Blomquist, J. Kwiatek, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2098-2100; (b) J. D. Roberts, W. F. Gorham, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2278, 2282.
- [116] P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2363-2364.
- [117] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, G. Aghapour, R. Vaezzadeh, *Tetrahedron* **2002**, 58, 8689-8693.
- [118] A. Roedig, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **1960**, Bd 5/4, 595-605:
- [119] B. Buchheim-Stehn, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2004**.
- [120] (a) E. H. Axelrod, G. M. Milne, E. E. von Tamelen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2139-2141. (b) J. P. H. Verheyden, J. G. Moffatt, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2289-2299.
- [121] E. S. Koltun, S. R. Kass, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 350-3537.
- [122] (a) J. E. Baldwin, K. D. Belfield, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4772-4776; (b) M. V. Evans, R. C. Lord, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3409-3413.
- [123] S. Kammermeier, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 470-472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 417-419.
- [124] S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1825-1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1757-1760.
- [125] S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2834-2836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2669-2671.

- [126] S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2317-2319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2200-2202.
- [127] J. B. Grutzner, J. M. Lawlor, L. M. Jackman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2306-2315.
- [128] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 9-16.
- [129] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis - A Manual*, Second Edition, Wiley VCH, Weinheim, **1994**.
- [130] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4876-4879.
- [131] G. Schröder, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 458-467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 414-423.
- [132] G. Schröder, W. Martin, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 130.
- [133] M. Schlosser, G. Heinz, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1934-1941.
- [134] N. Kawabata, M. Tanimoto, S. Fujiwara, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1919-1923.
- [135] J. M. Percy, *Science of Synthesis* **2005**, *34*, 257-259.
- [136] P. Weyerstahl, R. Mathias, G. Blume, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *8*, 611-612.
- [137] J. Hine, R. Butterworth, P. B. Langford, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 819-824.
- [138] C.-M. Hong, S. D. Witt, Y.-N. Tang, *J. Fluorine Chem.* **1983**, *23*, 359-370.
- [139] D. Bo Li, S.-C. Ng, I. Novak, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5923-5926.
- [140] (a) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256-4264; (b) H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, *20*, 1-131.
- [141] N. Kawabata, M. Tanimoto, S. Fujiwara, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1919-1923.
- [142] (a) J. Nishimura, J. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1971**, 1376-1376; (b) J. Nishimura, J. Furukawa, N. Kawabata, M. Kitayama, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 1799-1806.
- [143] W. Wetzner, D. Wendisch, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *730*, 111-120.
- [144] M. Yasuda, C. Pac, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 502-507.
- [145] N. P. Buu-Hoï, *Liebigs Ann. Chem.* **1944**, *556*, 1-9.
- [146] W. Metzner, D. Wendisch, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *730*, 111-120.
- [147] T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1662-1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1624-1628.
- [148] T. Kawase, K. Tanaka, N. Shiono, Y. Seirai, M. Oda, *Angew. Chem.* **2003**, *116*, 1754-1756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1722-1724.

- [149] (a) H. G. E. Hawkins, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3858-3860; (b) H. Saikachi, H. Muto, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 959-969; (c) J. T. Traxler, E. P. Lira, C. W. Huffman, *J. Med. Chem.* **1972**, *15*, 861-863; (d) V. N. Kushnir et al., *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1977**, *47*, 1570-1574; (e) G. Drefahl, G. Plötner, W. Hartrodt, R. Kühmstedt, *Chem. Ber.* **1960**, *93* 1799-1809; (f) G. Manecke, S. Luettke, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 700-707; (g) G. Drefahl, K. Thalmann, *J. Prakt. Chem.* **1963**, *20*, 62-69; (h) S. Nakatsuji, K. Matsuda, Y. Uesugi, K. Nakashima, S. Akiyama, G. Katzer, W. Fabian, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, *6*, 861-867.
- [150] (a) F. Effenberger, C.-P. Niesert, *Synthesis* **1992**, *11*, 1137-1144; (b) F. Effenberger, H. Schlosser, P. Baeuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 274-277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 281-284; (c) H. D. Becker, L. Hansen, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 809-815; (d) K. C. Gupta, P. K. Pathak, B. K. Saxena, N. Srivastava, *Indian J. Chem. Sect. B* **1986**, *25*, 196-198.
- [151] (a) M. J. Cloninger, H. W. Whitlock, *J. Org. Chem* **1998**, *63*, 6153-6159; (b) M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2845-2848.
- [152] (a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Europ. J.* **1997**, *3*, 152-170; (b) M. W. Haenel, B. Lintner, D. Schweitzer, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1986**, *41*, 223-230; (c) B. Altava, M. I. Burguete, B. Escuder, S. Luis, E. Garcia-Espana, M. C. Munoz, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2629-2640.
- [153] T. Nakaya, T. Tomomoto, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1551-1556.
- [154] (a) L. F. Fieser, J. L. Hartwell, J. E. Jones, *Org. Synth. Coll. Vol. III* **1955**, 98; (b) E. Campaigne, W. L. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 989-919.
- [155] D. H. R. Barton, R. A. H. F. Hui, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, *9*, 2179-2186.
- [156] N. C. Yang, W. Chiang, D. Leonov, E. Leonov, I. Bilyk, B. Kim, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3425-3427.
- [157] L. Garuti, M. Roberti, A. Leoni, P. Brigidi, *Pharmazie* **1990**, *45*, 863-865.
- [158] G. Rio, B. Sillion, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1957**, *244*, 623-625.
- [159] (a) G. T. Hwang, H. S. Son, J. K. Ku, B. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11241-11248; (b) N. N. Barashkov, T. S. Novikova, J. P. Ferraris, *Synth. Met.* **1996**, *83*, 39-46.

- [160] H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke *et al.*, *Organikum*, 20. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 506f.
- [161] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 505-508.
- [162] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, *Chem. Ber* **1958**, *91*, 61-67.
- [163] M. S. Wong, M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, M. G. Humphrey, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2005-2010.
- [164] D. Schwoeppe, H. Meier, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 459-464.
- [165] H.-D. Becker, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4542-4549.
- [166] (a) D. H. Wadsworth, O. E. Schupp III., E. J. Seus, J. A. Ford Jr., *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 680-685; (b) J. Arient, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 101-106.
- [167] (a) J. M. Kauffman, G. Moyna, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 839-853; (b) H. Detert, O. Sadovski, E. Sugiono, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 1046-1050; (c) S. Barlow, C. Risko, S.-J. Chung, N. M. Tucker, V. Coropceanu, S. C. Jones, Z. Levi, J.-L. Bredas, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16900-16911.
- [168] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 2. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2003**, S. 469f.
- [169] M. J. Plater, T. Jackson, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4673-4685.
- [170] (a) L. Sun, H. Goerner, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (43), 11186-11193; (b) S. Nakatsuji, K. Matsuda, Y. Uesugi, K. Nakashima, S. Akiyama, G. Katzer, W. Fabian, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, *6*, 861-867.
- [171] (a) A. Michaelis, R. Kaehne, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1898**, *1*, 1048-1055; (b) B. A. Arbusov, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307-335; (c) G. M. Kosolapoff, *Org. React.* **1951**, *6*, 273-338.
- [172] (a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**; (b) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [173] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [174] N. P. Buu-Hoï, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, *556*, 1-9.
- [175] (a) L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 98-101; (b) L. A. Carpino, C. A. Giza, B. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 955-957; (c) L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3133-3135.
- [176] J. Houk, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6825-6836.

- [177] M. Brink, *Synthesis* **1975**, 807-808.
- [178] T. Otsubo, V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *45*, 3881-3884.
- [179] J. Nokami, K. Ueta, R. Okawara, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *49*, 4903-4904.
- [180] F. M. Moghaddam, M. Ghaffarzadeh, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1855-1858.
- [181] Mit Veränderungen aus: R. H. Mitchell, J. S. H. Yan, T. W. Dingle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2551-2559.
- [182] R. H. Mitchell, J. S. H. Yan, T. W. Dingle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2551-2559.
- [183] H. Hopf, M. Psiorz, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1836-1844.
- [184] K. C. Dewhirst, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3115-3125.
- [185] analog: M. Stöbbe, O. Reiser, R. Näder, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1667-1674.
- [186] T. Bosanac, C. S. Wilcox, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2321-2324.
- [187] analog C. E. Griffin, K. R. Martin, B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1627-1631.
- [188] T. W. Campbell, R. N. McDonald, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1246-1250.
- [189] B. Thulin, O. Wennerström, H.-E. Högberg, *Acta Scand. Chem. Ser. B* **1975**, *29*, 138-139.
- [190] P. Domiano, P. Cozzini, R. M. Claramunt, J. L. Lavandera, D. Sanz, J. Elguero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1609-1620.
- [191] P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2363-2364.
- [192] R. J. Abraham, G. R. Bedford, M. Canton, P. Leonard, *Magn. Res. Chem.* **2001**, *39*, 759-761.
- [193] H. L. Dryden, Jr., B. E. Burgert, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5633-5637.
- [194] A. E. Greene, J. P. Deprès, M. C. Meana, P. Crabbé, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *77*, 3755-3758.
- [195] O. Cakmak, R. Erenler, A. Tutar, N. Celik, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1795-1801.
- [196] H. A. Staab, F. Graf, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1107-1118.
- [197] L. Altschuler, E. Berliner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5837-5845.
- [198] (a) G. T. Hwang, H. S. Son, J. K. Ku, B. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11241-11248; (c) N. N. Barashkov, T. S. Novikova, J. P. Ferraris, *Synth. Met.* **1996**, *83*, 39-46.
- [199] R. Kuhn, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3060-3071.
- [200] S. V. Aathinmanikandan, B. S. Sandanaraj, C. G. Arges, C. J. Bardeen, S. Thayumanavan, *Org. Lett.* **2005**, *14*, 2809-2812.

- [201] Literaturangaben zum entsprechenden Chlorid: (a) T. Nakaya, T. Tomomoto, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1551-1556; (b) V. N. Listran, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1985**, *55*, 2337-2338.