

Dendralene – eine vernachlässigte Gruppe hochungesättigter Kohlenwasserstoffe

Von Henning Hopf*

Professor Wolfgang Lütke zum 65. Geburtstag gewidmet

Dendralene sind acyclische und cyclische kreuzkonjugierte Polyolefine, die sich vom 3-Methylen-1,4-pentadien ableiten. Dieser Aufsatz schildert erstmals zusammenfassend und kritisch die Darstellungsmethoden für diese Verbindungsklasse. Wegen der besonderen Anordnung ihrer π -Elektronen bieten sich die Dendralene einerseits als neuartige Edukte für Additions- und Umlagerungsreaktionen, andererseits als Modellsubstanzen für spektroskopische Untersuchungen an.

Denn was fängt man am Jüngsten Tag, wenn die menschlichen Werke gewogen werden, mit drei Abhandlungen über die Ameisensäure an, und wenn es ihrer dreißig wären?! Andererseits, was weiß man vom Jüngsten Tag, wenn man nicht einmal weiß, was alles bis dahin aus der Ameisensäure werden kann?

Robert Musil^[1]

Ketten, Ringe, Substituenten – dieses sind die Bausteine des wunderbaren Gebäudes der modernen Organischen Chemie. Jeder Kohlenwasserstoff kann auf dem Papier aus Methylgruppen (CH_3), Methylengruppen (CH_2), Methingruppen (CH) und aus Kohlenstoffatomen (C) aufgebaut werden.

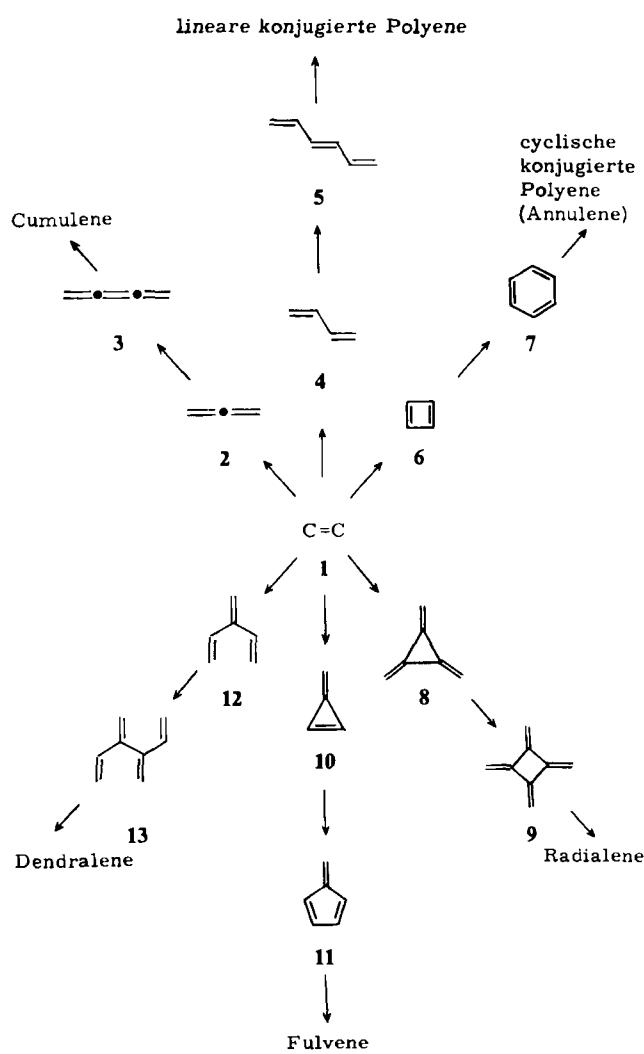
Roald Hoffmann^[2]

1. Polyene durch Verknüpfung von Ethylenbausteinen

Nach weit über hundertjähriger wissenschaftlicher Beschäftigung mit Kohlenwasserstoffen könnte man meinen, daß alles, was aus den beiden Grundelementen der Organischen Chemie „einmal werden kann“, bekannt sei. Das mag „auf dem Papier“ stimmen; in der Praxis, bei der Darstellung vieler Kohlenwasserstoffe oder beim Studium ihrer chemischen Eigenschaften, ist es nicht so. Noch immer gibt es in dieser Stoffklasse zahlreiche Verbindungsgruppen, die nur von wenigen – und häufig auch nur oberflächlich untersuchten – Substanzen repräsentiert werden. Vergleichende Reaktivitätsstudien liegen nur selten vor, wie hier am Beispiel der Polyolefine näher erläutert werden soll.

Sieht man von Molekülen mit isolierten Doppelbindungen ab, so lassen sich aus dem Fragment „ $C=C$ “ 1 die in Schema 1 gezeigten Grundtypen aufbauen. Verknüpfung von 1 über gemeinsame Kohlenstoffatome ergibt Allene 2^[3, 4] und Cumulene 3^[4]; Verknüpfung der C_2 -Bausteine durch Einfachbindungen erschließt die Gruppe der konjugierten Di- 4, Tri- 5 und schließlich Polyene. Der linearen Verknüpfung ist die cyclische an die Seite zu stellen, die

via Cyclobutadien 6 und Benzol 7 die cyclischen, konjugierten Polyene, die Annulene, liefert. In dieser Gruppe von Kohlenwasserstoffen befindet sich die Doppelbindung immer in endocyclischer Anordnung. Im Gegensatz dazu haben die Radialene – die einfachsten sind [3]- und [4]Radialen 8^[5] bzw. 9^[6] – lauter exocyclische Doppelbindungen. Liegen im Polyolefin beide Doppelbindungstypen



* Prof. Dr. H. Hopf

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Schema 1. Aufbau von Polyolefinen aus Ethylenbausteinen (schematisch).

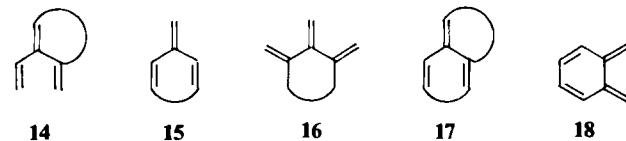
vor, so resultieren die Fulvene mit Triafulven **10**^[7] und Fulven **11** als einfachsten Beispielen.

Von den bisher vorgestellten Substanzklassen sind die acyclischen und cyclischen Systeme mit konjugierten Doppelbindungen – ihrer zentralen Bedeutung in der Organischen Chemie entsprechend – am eingehendsten studiert worden. Aber auch den Verbindungen mit cumulierten Doppelbindungen wird ein ständig steigendes Interesse entgegengebracht^[3,4]. Die Gruppe der Radialene ist zwar nach wie vor recht klein – so ist in der Serie der Stammverbindungen das Homologe von **9**, [5]Radialen, noch unbekannt – dagegen leiten sich von diesen Kohlenwasserstoffen die inzwischen wohlstudierten Oxokohlenstoffe^[8] ab. Die Fulvene und ihre Derivate sind, wie in neuerer Zeit insbesondere die Arbeiten von Prinzbach et al.^[9], Neunenschwander et al.^[10a,11] und Hafner et al.^[10b] gezeigt haben, eine vielfältige und in ihrem Reaktionsverhalten außerordentlich abwechslungsreiche Substanzklasse. Fulvene und Radialene sind die wichtigsten *cyclischen kreuzkonjugierten* Systeme. Über *acyclische kreuzkonjugierte* Polyolefine ist viel weniger bekannt. Diese sogenannten *Dendralene*^[12] werden formal aus dem Baustein **1** durch 1,1-Verknüpfung erhalten: Die einfachsten Dendralene sind somit 3-Methylen-1,4-pentadien **12** und 3,4-Dimethylen-1,5-hexadien **13** ([4]Dendralen). Auch durch Bruch bestimmter C–C-Bindungen kreuzkonjugierter Cyclopolyolefine lassen sich die Dendralene formal ableiten: **13** aus **9** durch Lösen einer Cyclobutanbindung, **12** aus **11** durch Lösen der C3–C4-Bindung. Staudinger, dem eine der ersten Synthesen eines Derivats von **12** gelang (siehe Abschnitt 2.1), hat diese Verbindungen daher als „offene Fulvene“ bezeichnet^[13].

Das Interesse an kreuzkonjugierten Molekülen wie den Dendralenen nimmt immer mehr zu. Man begnügt sich nicht mehr damit, diese Kohlenwasserstoffe zu isolieren und zu charakterisieren, es wird vielmehr in steigendem Maße versucht, spezifisch substituierte und funktionalisierte Dendralene zu gewinnen. Dies hat zweierlei Ursachen: Für den präparativ orientierten Organiker bieten sich Dendralene beispielsweise als Edukte für Mehrfachadditionen vom Diels-Alder-Typ an (vgl. Abschnitt 2.1), da jede Anlagerung eines Dienophils ein neues, additionsfähiges Dien erzeugt. Damit können im Prinzip große Teile der Kohlenstoffsketalle komplexer Polycyclen aufgebaut werden. Auch auf dem Gebiet der thermischen und photochemischen Umlagerungsreaktionen sind neuartige Resultate zu erwarten, da anzunehmen ist, daß die Dendralene – wie viele der anderen π -Systeme in Schema 1 auch – gerade diese Reaktionen bevorzugt eingehen werden. Für den theoretisch orientierten Organiker sind Moleküle wie **12** und **13** wegen ihrer Struktur von Interesse, da keine planare Molekülstruktur zu erwarten ist (siehe Abschnitt 3). Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind schon immer bevorzugte Modellverbindungen für spektroskopische Studien gewesen, Dendralene sind da keine Ausnahme^[103–108]. Und schließlich ist die Kreuzkonjugation ein weit verbreitetes Phänomen in Natur- und Farbstoffen, wenngleich die π -Systeme meistens durch Heteroatome und/oder elektronenanziehende oder -abgebende Substituenten polarisiert sind.

In diesem Fortschrittsbericht wird erstmals zusammenfassend über die Methoden zur Darstellung von Polyolefinen dieser Gruppe berichtet. Dabei sollen auch cyclische

Dendralene berücksichtigt werden, sofern durch das ringbildende Strukturelement keine Radialene, Fulvene oder verwandte Verbindungen (siehe Abschnitt 3) erzeugt werden. Derartige Derivate von **12** sind z. B. die überbrückten Verbindungen **14–17**. Die Einschränkung schließt auch die präparativ außerordentlich nützlichen^[14, 15] *o*-Chinodimethane **18** – kurzgeschlossene [4]Dendralene – von diesem Überblick aus.

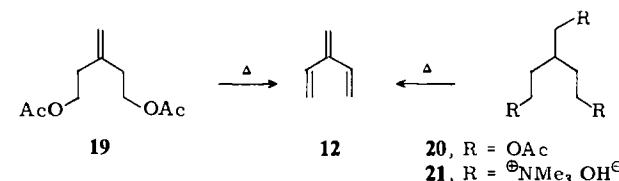


Dieser Aufsatz ist nach den Strukturen der Zielmoleküle gegliedert, nicht nach den Synthesemethoden. Es überrascht nicht, daß unter diesen die üblichen Verfahren zur Herstellung von Doppelbindungen weit verbreitet sind, vor allem Eliminierungen und Wittig-Reaktionen. Daneben hat sich gerade in jüngster Zeit die thermische Isomerisierung von Polyenen, Alkinen und Allenen als ein guter Zugang zu Dendralenen erwiesen.

2. Acyclische Dendralene

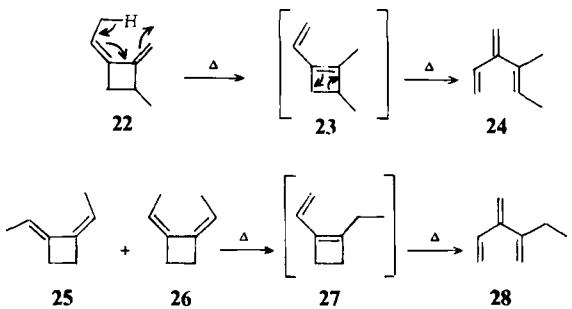
2.1. 3-Methylen-1,4-pentadien **12** ([3]Dendralen) und seine Derivate

Obwohl erste Derivate von **12** bereits um die Jahrhundertwende erhalten wurden (siehe unten), gelang die Synthese der Stammverbindung erst 1955. Esterpyrolyse des bequem zugänglichen Diacetats **19**^[16] (485°C, Strömungsrohr) sowie des Triacetats **20**^[17] (540°C, Strömungsrohr) liefert **12** in akzeptablen Ausbeuten (ca. 30 bzw. 43%). In einer neuen Variante dieses Zugangs wird das Trien durch Hofmann-Eliminierung aus dem Ammoniumsalz **21** hergestellt^[18].

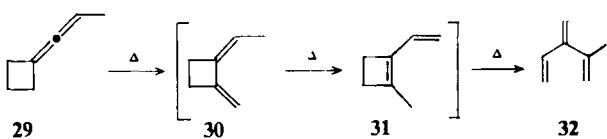


Durch thermische Umlagerungen lassen sich zahlreiche Alkylderivate von **12** gewinnen. Gasphasenpyrolyse von **22** bei 260°C führt in 90% Ausbeute zu (4E)-3-Methylen-4-methyl-1,4-hexadien **24**; zwei aufeinanderfolgende konzertierte Reaktionen (1,5-Wasserstoffverschiebung und elektrocyclische Ringöffnung^[19]) erklären das Ergebnis. Analog wird aus **25** und **26** (**27** ist als Zwischenstufe anzunehmen) das 2-Ethylderivat **28** erhalten^[19].

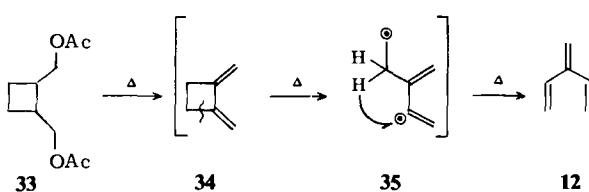
Präparativ noch einfacher ist die thermische Isomerisierung des Propenylidencyclobutans **29**, das bei der Gasphasenpyrolyse glatt **32** ergibt^[20]. Die zu **29** isomeren, nicht isolierten Diene **30** und **31** könnten Intermediate dieser Umlagerung sein, deren Triebkraft sowohl auf der Ring-



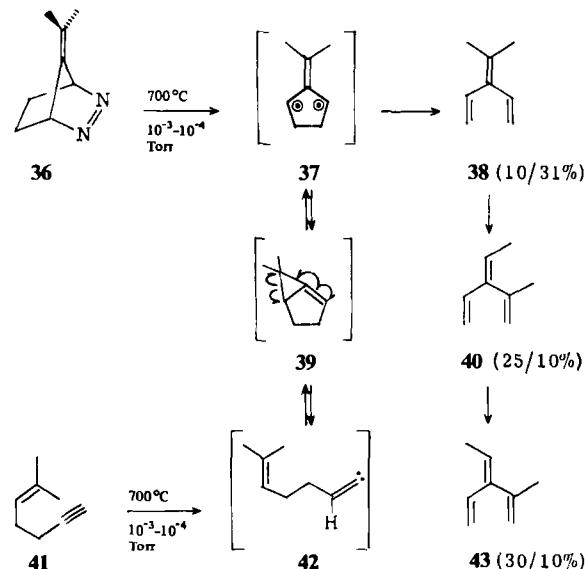
spannung von **29** als auch auf dem hohen Energieinhalt der Allengruppe beruhen dürfte^[21]. Möglicherweise bildet sich **12** auch aus 1,2-Dimethylencyclobutan **34**; bei



Versuchen^[22, 23], **34** durch Esterpyrolyse von **33** zu erhalten, entstand [3]Dendralen **12** als einziger Kohlenwasserstoff, was über eine „vertikale“ Vierringspaltung des Zwischenprodukts **34** und anschließende 1,3-Wasserstoffverschiebung in **35** erklärt werden kann.

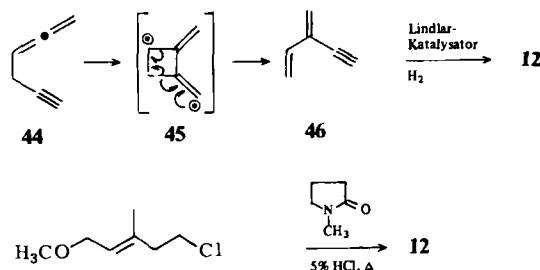


Auf ganz anderem Weg, wenngleich ebenfalls pyrolytisch, erhielten *Berson* et al. die Methyl[3]dendralene **38**, **40** und **43**^[24]. Diese Triene bilden sich bei der Blitzvaku-

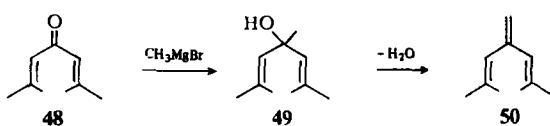


umpyrolyse des Diazens **36**; das Primärprodukt ist **38**, aus dem durch 1,5-Wasserstoffverschiebung **40** und **43** entstehen. Das durch N₂-Abspaltung zunächst gebildete 2-Iso-propyliden-1,3-cyclopentandiyil **37** ist auch durch eine bemerkenswerte Serie von Umlagerungen aus dem Enin **41** zugänglich: In der wohlbekannten Isomerisierung terminaler Alkine zu Vinylidencarbenen lagert sich **41** in **42** um, das durch Cyclisierung und erneute Ringöffnung des Bicyclo[3.1.0]hex-1-ens **39** gleichfalls das Intermediat **37** liefert. Die bei **38**, **40** und **43** an zweiter Stelle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf den letztgenannten Syntheseweg.

Ein Acetylenderivat diente auch zur Herstellung des einfachsten kreuzkonjugierten Dienins **46**^[25]. Die Gasphasenpyrolyse von 1,2-Hexadien-5-in **44** liefert in ca. 45% Ausbeute 3-Methylen-1-penten-4-in **46**. Der Mechanismus dieser formalen 1,3-Ethynylwanderung ist nicht bekannt, ein denkbare Intermediat ist **45**^[26]. Durch Lindlar-Hydrierung von **46** wird ein weiterer Zugang zu **12** erschlossen^[27]. Auch eine Mehrfacheliminierung aus 5-Chlor-3-methyl-2-pentenylmethylether **47** ergibt **12**^[28].

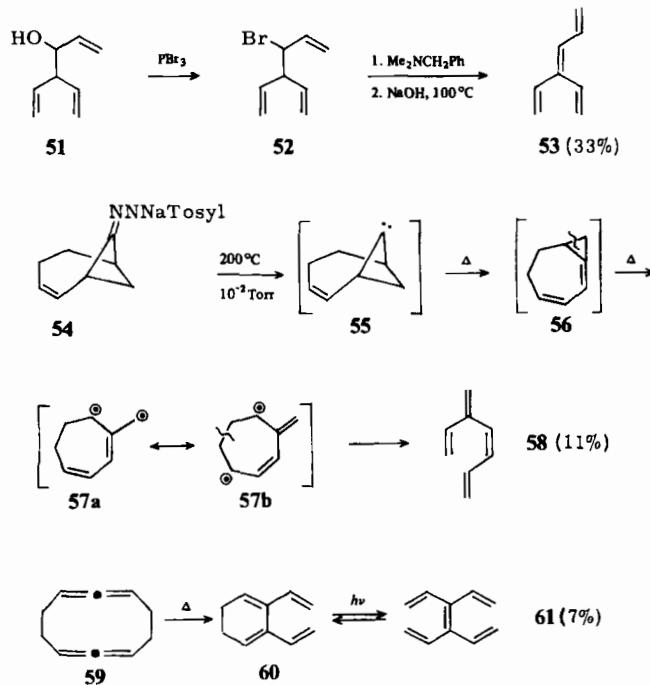


Kreuzkonjugierte Dienone sind mehrfach zur Herstellung von Trienen verwendet worden (siehe Abschnitt 3.1). Schon sehr früh wurde durch Grignard-Reaktion aus Phoron **48** zunächst der tertiäre Alkohol **49** erhalten, der bereits beim Destillieren zu dem Tetramethyl[3]dendralen **50** dehydratisiert^[29].

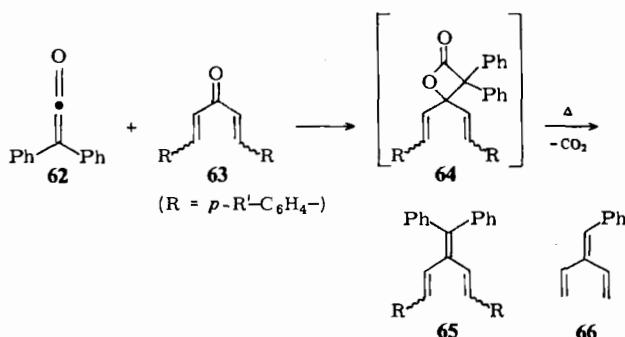


Durch Eliminierungs- (**52** → **53**^[30], Edukt **51**) und Umlagerungsreaktionen (**55** → **56** → **57** → **58**^[31]; **60** → **61**^[32]) konnten die Vinyl[3]dendralene **53**, **58** und **61** hergestellt werden. Während die vielstufige Isomerisierung des aus dem Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on-tosylhydrazone **54** durch Blitzvakuumpyrolyse erzeugten Carbens **55** unspezifisch ist – außer 5-Methylen-1,3,6-heptatrien **58** werden noch mindestens sechs weitere Kohlenwasserstoffe gebildet^[31] – liefert die Photoisomerisierung von **60**, einem (überbrückten) [4]Dendralen (siehe Abschnitt 3.1), ausschließlich **61**^[32]. Als Vorstufe für **60** dient das Cyclodeca-

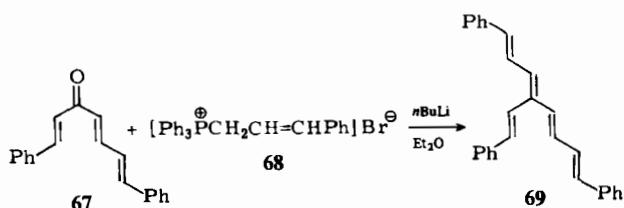
tetraen **59** (siehe Abschnitt 3.3), das zwei 1,2-Dieneinheiten enthält.



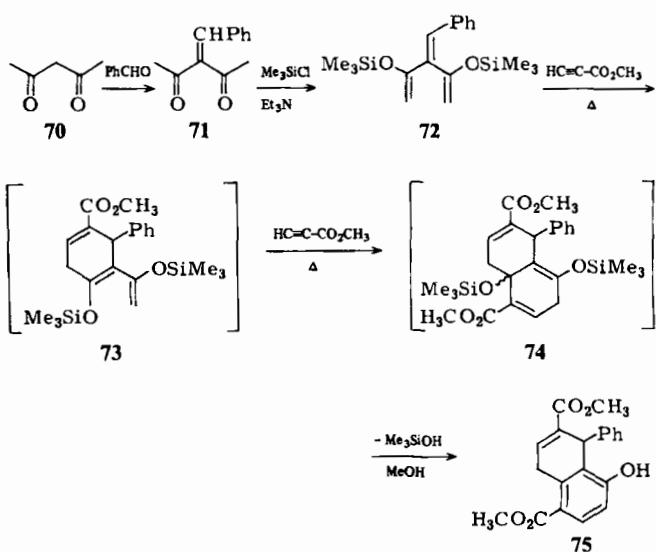
Zu den schon seit Jahrzehnten bekannten Derivaten von **12** zählen die phenylsubstituierten Verbindungen **65**, die bereits erwähnten „offenen Fulvene“ *Staudingers*. Sie werden bei der Addition von Diphenylketen **62** an *p*-substituierte Dibenzylidenacetone **63** ($R' = H, \text{CH}_3\text{O}, \text{Cl}$, Styryl) erhalten, wobei das als Primäraddukt gebildete β -Lacton **64** nicht isoliert werden kann. Mit Phoron **48** findet diese Reaktion nicht statt^[33]; in Anbetracht der mittlerweise erhältlichen, viel reaktiveren Ketene^[34] sollte dieser elegante Weg (sehr leicht zugängliche Edukte) erneut aufgegriffen werden. Durch Dehydrobromierung von 3-(Brom(phenyl)methyl)-1,4-pentadien mit Kaliumhydroxid in Methanol konnte das Monophenylderivat **66** von [3]Dendralen erhalten werden^[35].



Die Wittig-Olefinitionierung ist offenbar zur Darstellung alkylierter [3]Dendralene bisher nicht oder nur erfolglos angewendet worden. Dagegen wurden auf diesem Weg von *Bohlmann* zahlreiche arylsubstituierte kreuzkonjugierte Verbindungen synthetisiert; so setzt sich z. B. **67** mit dem Ylid aus **68** zu **69** um^[36].

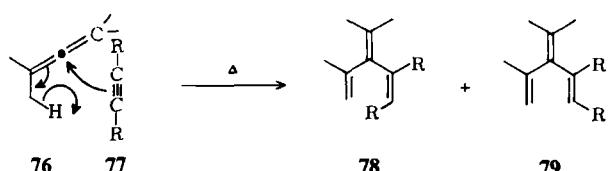


An den bisher in diesem Abschnitt behandelten Dendralen lassen sich die stereochemischen und spektroskopischen Eigenschaften des jeweiligen Verknüpfungs- und Substitutionstyps und die möglichen Reaktionsweisen am klarsten demonstrieren. Bei der Lösung anspruchsvollerer Syntheseprobleme ist der Wert der un- oder alkyl-, alkenyl- und arylsubstituierten Dendralene hingegen begrenzt; reaktive funktionelle Gruppen sind gefragt. Funktionalisierte [3]Dendralene sind in neuester Zeit beschrieben worden. So läßt sich aus dem Benzylidenderivat **71** von Acetylacetone **70** leicht der Bisenoether **72** gewinnen^[37,38]. **72** fungiert in Diels-Alder-Additionen mit Doppel- und Dreifachbindungsdienophilen als Doppeldien: Durch eine erste Diels-Alder-Addition wird im 1:1-Addukt **73** ein neues Dien-System geschaffen, das ein zweites Dienophil addieren kann. Die resultierenden 2:1-Addukte (hier **74**) sind unter den Additionsbedingungen zwar nicht immer stabil (Aromatisierung zu **75**), auf jeden Fall entsteht ein hochfunktionalisiertes Produkt. Die Reaktionen von **12** mit Maleinsäureanhydrid und Chinonen^[16,17] sind auch derartige „Dien-transmissive“ Diels-Alder-Reaktionen^[37,38]; mit ihrer gezielten Nutzung in der Organischen Synthese wurde jedoch erst in jüngerer Zeit begonnen^[37,38].

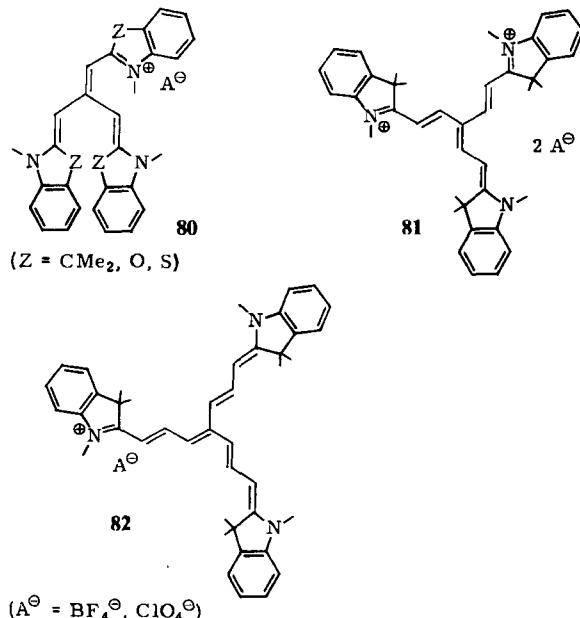


Funktionalisierte [3]Dendralene wie **78** und **79** werden auch erhalten, wenn Alkylallene, z. B. Tetramethylallen **76**, in einer En-Reaktion mit elektronenarmen Acetylenen **77** ($R = \text{CF}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3$ etc.) umgesetzt werden (Ausbeuten: 30–70%)^[39,40].

Es sei noch kurz erwähnt, daß Kreuzkonjugation in Farbstoffen häufig auftritt^[41,42] (Di- und Triarylcationen-Farbstoffe und ihre Aza-Analoga; Carbonylfarbstoffe).



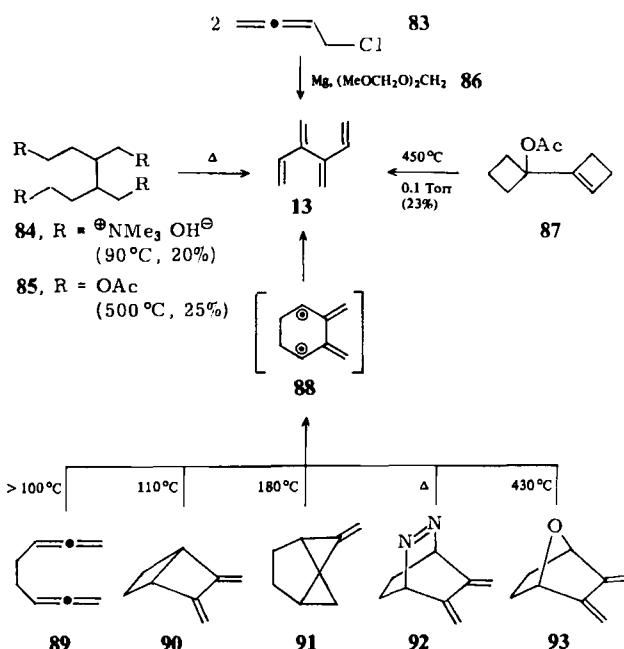
Viele trinucleare Polymethine sind (formal) Derivate von 12, z. B. die Mono- und Dikationen 80–82, in denen die π -Elektronen des „Dendralenteils“ über das gesamte System delokalisiert sind^[43–45].



2.2. 3,4-Dimethylen-1,5-hexadien 13 ([4]Dendralen) und seine Derivate

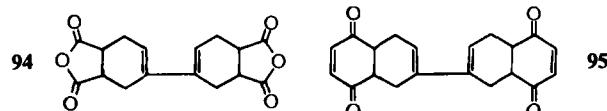
Zur Herstellung von 13 (Schema 2) dienen die Methoden, die sich schon bei der Gewinnung von 12 und dessen Derivaten bewährt haben (siehe Abschnitt 2.1): Eliminierungen (84 → 13^[46], 85 → 13^[47]), die unkompliziert sind, aber einen erheblichen Aufwand bei der Eduktherstellung erfordern, und thermische Umlagerungen, die von isomeren Allenen (89 → 13^[48,49]) oder gespannten Bi- und Tricycnen (90 → 13^[49b,50], 91 → 13^[49b,51]) ausgehen. Auch bei der Fragmentierung der Bicyclen 92^[50] und 93^[49b] wird 13 erhalten, das sich – neben anderen Kohlenwasserstoffen – in allen fünf zuletzt vorgestellten Reaktionen über das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikal 88^[52,53] bildet. Die Synthese von 13 aus 87 verläuft über eine Kombination von Eliminierung und Umlagerung^[54]; schließlich kann dieses Polyolefin auch durch oxidative Dimerisierung des aus 1-Chlor-2,3-butadien 83 gewonnenen Grignard-Reagens erhalten werden^[55] (Schema 2).

Die Vielfalt der Darstellungsmethoden darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß mehrere von ihnen präparativen Ansprüchen nicht genügen. Das chemische Verhalten des polymerisationsfreudigen 13 ist weitgehend unerforscht. Cycloadditionen mit Maleinsäureanhydrid und *p*-Benzochinon sollen die Addukte 94 bzw. 95 liefern^[46], die Dien-transmissive Diels-Alder-Addition wäre demnach auf der Stufe der 2:1-Addukte stehengeblieben. Da die Diensy-



Schema 2. Methoden zur Herstellung von 13.

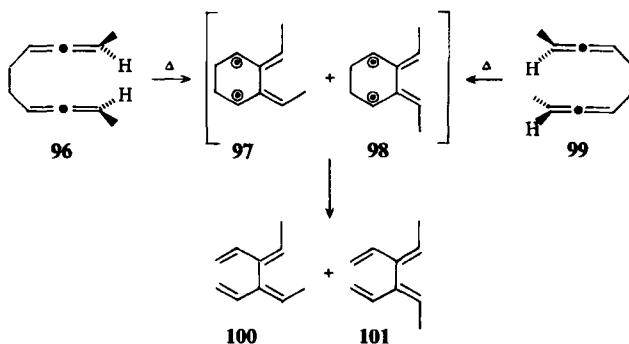
steme in 94 und 95 (dessen Diketoform wenig wahrscheinlich ist) nicht besonders reaktionsträge sein sollten, muß man diese Experimente wiederholen.



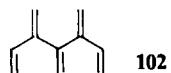
Gezielte Versuche zur Synthese spezifisch substituierter [4]Dendralene sind nicht bekannt. *Skattebol* und *Becher* erhielten die diastereomeren Dimethylderivate 100 und 101 bei der Pyrolyse von *meso*- und (\pm)-2,3,7,8-Decatetraen 96 bzw. 99. Die Produktzusammensetzung ist von der Konfiguration des Edukts nahezu unabhängig; als Intermediate werden die 1,4-Diyle 97 und 98 postuliert^[56]. Alkylderivate von 13 werden als Nebenprodukte möglicherweise auch bei der Dimerisierung von α -Bromallenien mit Magnesium gebildet^[57].

2.3. 3,4,5-Trimethylen-1,6-heptadien 102 ([5]Dendralen)

Wie viele acyclische kreuzkonjugierte Polyene ist auch [5]Dendralen 102 Gegenstand quantentheoretischer Be-

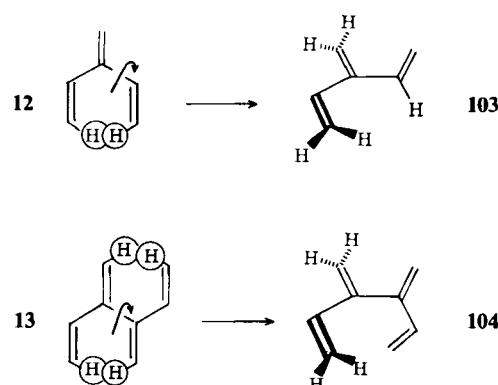


rechnungen gewesen^[58]; seine Herstellung gelang jedoch noch nicht. Selbst wenn es einen Zugang zu **102** gäbe, wäre es vermutlich schwierig, die chemischen Eigenschaften dieser wahrscheinlich hochreaktiven Substanz zu studieren. Polyalkyl- oder -arylsubstitution sollte – wie häufig bei Kohlenwasserstoffen – zu einer deutlichen Reaktivitätsminderung führen.



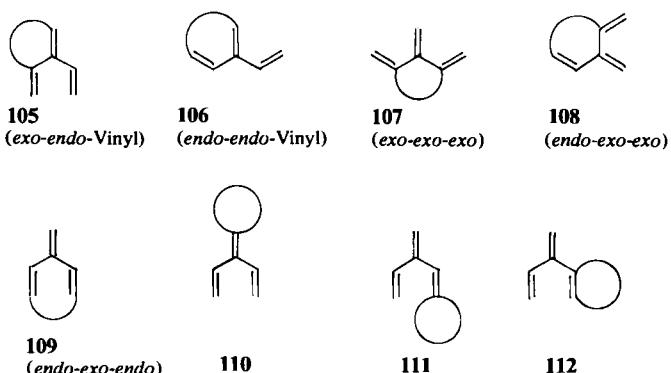
3. Cyclische Dendralene

Die UV-Spektren von **12** ($\lambda_{\max} = 224 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.41$)^[16, 17] und **13** (216.5 nm, 4.56)^[46–48] unterscheiden sich überraschenderweise kaum vom UV-Spektrum von 1,3-Butadien **4** (217 nm, 4.32)^[59]. Als Ursache vermutet man die Nichtplanarität der Dendralene. Sowohl in **12** als auch in **13** würde es bei ebener Struktur – wie Molekülmodelle zeigen – zu sterischen Hinderungen zwischen den „endo-ständigen“ Wasserstoffatomen kommen. Die Polyyne reagieren mit Verdrillung (vgl. **103** und **104**), was zur Folge hat, daß die p-Orbitale nicht länger die zur optimalen Überlappung nötige parallele Anordnung einnehmen und die Verbindungen kurzwelliger als erwartet absorbieren. Um spektroskopische und chemische Eigenschaften eines planaren Dendralens studieren zu können, muß die Rotation um die Einfachbindungen verhindert werden. Das geschieht am wirkungsvollsten durch Überbrückung, das heißt durch Einbau des Dendralen-Systems in ein cyclisches Moleköl. Die Überbrückung ermöglicht nur bestimmte Anordnungen der Doppelbindungen zueinander, was sich auch auf das chemische Verhalten dieser Dendralene auswirken muß.



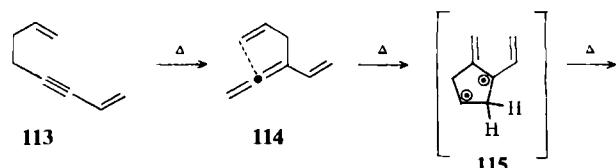
3.1. Monocyclische [3]Dendralene

Bleiben *E/Z*-Isomere unberücksichtigt, lässt sich [3]Dendralen **12** auf acht Arten überbrücken (Schema 3). Während in **105** und **106** nur die Drehung um eine Einfachbindung unmöglich ist, sind **107–109** als coplanar fixiert zu betrachten, besonders bei kurzer Molekülbrücke. In **110–113** sind die „freien“ Vinylgruppen noch vorhanden, die Rotationsbarrieren dürfen jedoch in jedem Fall höher als die der Stammverbindung **12** sein.

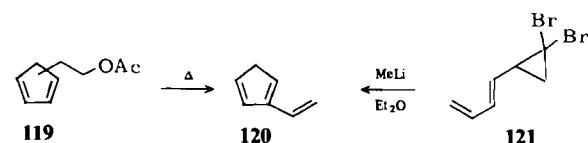


Schema 3. Monocyclische [3]Dendralene.

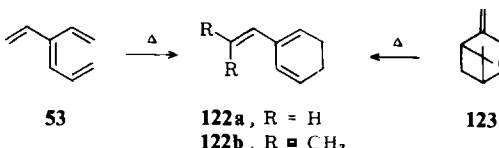
Wie dieser Abschnitt zeigt, sind für fast alle Überbrückungstypen heute Beispiele bekannt, und wieder spielen thermische Umlagerungen bei ihrer Herstellung eine entscheidende Rolle (für die Typen **110–112** mit ihren „freien“ Vinylsubstituenten wurde keine Literatursuche durchgeführt). Zu [3]Dendralenen vom *exo-endo*-Vinyl-Typ **105** führt eine neue Mehrfachumlagerung: 1,7-Octadien-3-in **113** isomerisiert thermisch in einer [3,3]sigmatropen Umlagerung zu dem (isolierbaren) Allen **114**, das sich via **115** und 1,2-Wasserstoffverschiebung entweder zu dem Dendralen **116** (44%) oder dem Trien **117** (52%) stabilisiert^[27]. 6-Methylderivate von **113** liefern die Methylverbindungen **118**^[60].



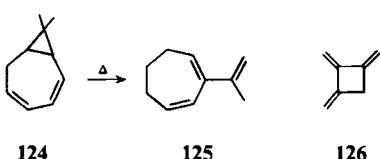
Zwar sind die Anfangsglieder der *endo-endo*-Vinyl-Serie **106** bekannt, die zu ihnen führenden Wege sind jedoch wenig spezifisch und für praktische Zwecke nahezu wertlos. So wird 2-Vinyl-1,3-cyclopentadien **120** neben ungefähr zwei Dutzend anderen Kohlenwasserstoffen bei der Pyrolyse eines Gemisches der isomeren Acetate **119** gebildet^[61]. Die Umsetzung des Dibromcyclopropan **121** mit Methylolithium im Überschuß liefert in Ether bei 0°C neben **120** dessen 1-Vinylisomer sowie 1,2,4,6-Heptatetraen^[62].



Das nächsthöhere Homologe, **122a**, entsteht unter milden Bedingungen durch Elektrocyclisierung des Vinyl[3]dendralens **53** (vgl. Abschnitt 2.1). 3-Ethyl-1,3,5-heptatrien cyclisiert ca. 30mal langsamer^[30].

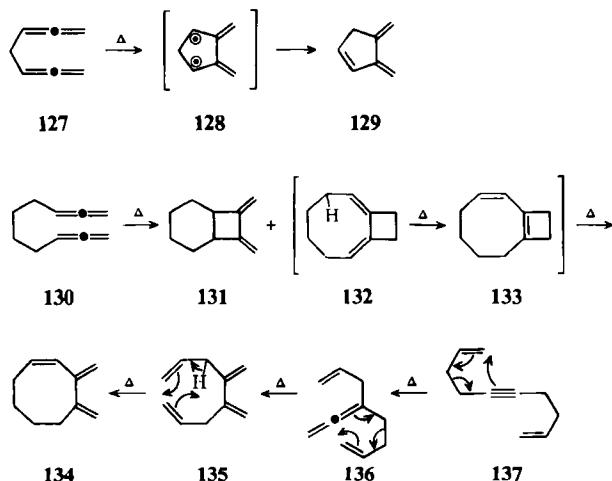


Unter den Zersetzungprodukten von **54** läßt sich **122a** gleichfalls nachweisen^[31]. Das 2-(2-Methyl-1-propenyl)-Derivat von 1,3-Cyclohexadien, **122b**, fällt in 14% Ausbeute neben drei isomeren Kohlenwasserstoffen bei der Gasphasenpyrolyse von (+)-Verbenen **123** bei 390°C an^[63]. Durch thermische Umlagerung konnte auch die Siebenringverbindung **125** erhalten werden (Pyrolyse von 8,8-Dimethylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien **124** bei 250°C^[64,65]).



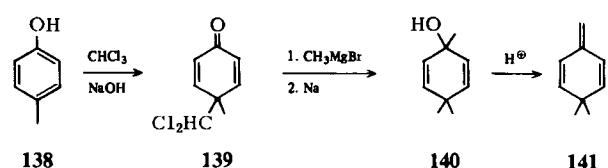
Als einziges Beispiel für den *exo-exo-exo*-Typ **107** ist 1,2,3-Trimethylencyclobutan **126** bekannt, das auf konventionellem Weg aus Cyclobutantricarbonsäure gewonnen wurde^[66,67]. Von den höheren Homologen werden Isomere beschrieben^[3,4], jedoch keines mit drei *exo*-Methylengruppen in konsecutiver Anordnung.

Auch zur Herstellung von *endo-exo-exo*-[3]Dendralenen **108** lassen sich Allenderivate als Edukte oder Intermediate nutzen. Der Stammkohlenwasserstoff dieser Serie, 3,4-Dimethylencyclopenten **129**, wird durch intramolekulare Reaktion aus 1,2,5,6-Heptatetraen **127** über das Diradikal **128** erhalten^[68]. Eine Cycloaddition leitet die Bildung von 3,4-Dimethylencycloocten **134** ein, das neben dem Cycloaddukt **131** bei der Pyrolyse von **130** (> 300°C) isoliert wird^[48,69]. Vorstufe von **134** könnte das regioisomere **132** sein, das sich durch 1,5-Wasserstoffverschiebung in **133** umwandelt, ein unter den Pyrolysebedingungen conrotatorisch zu **134** öffnendes Intermediat. Durch eine Kaskade pericyclischer Reaktionen wurde **134** kürzlich auch aus dem acyclischen Dienin **137** erhalten^[70]: In einer Tandem-Cope-Umlagerung entsteht zunächst über das (isolierbare) Allenderivat **136** 4,5-Dimethylen-1,7-octadien **135**, das

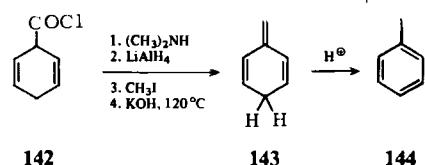


durch eine intramolekulare En-Reaktion zu **134** cyclisiert^[71].

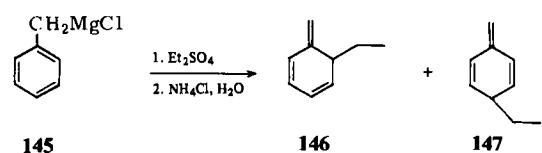
Von allen bekannten Dendralenen sind die *endo-exo*-*endo*-Derivate **109** hinsichtlich der Herstellungsmethoden und der chemischen oder spektroskopischen Eigenschaften am besten untersucht worden. Erste Arbeiten über das niedrigste Glied dieser homologen Reihe wurden bereits 1911 von *Karl Auwers* et al. bei ihren Untersuchungen über Semibenzole durchgeführt. Als einfachster Kohlenwasserstoff wurde hierbei die 3,3-Dimethylverbindung **141** hergestellt, indem *p*-Kresol **138** einer Reimer-Tiemann-Reaktion unterworfen und das gebildete Cyclohexadienon **139** in den tertiären Alkohol **140** übergeführt wurde. Dieser ist säurelabil und wird glatt zu **141** dehydratisiert^[72]. Auf ähnliche Weise konnten auch im Ring chlor-substituierte Semibenzole erhalten werden^[73]; *Auwers* et al. vermuteten, daß sich in 6-Position mono- oder unsubstituierte 3-Methylen-1,4-cyclohexadiene nicht gewinnen lassen, da sie „sich voraussichtlich leicht in Benzolderivate umlagern“.



Diese Vermutung konnten *Plieninger* und *Maier-Borst* gut sechzig Jahre später bestätigen, als ihnen die Synthese von 3-Methylen-1,4-cyclohexadien **143** aus 1,4-Dihydrobenzoësäurechlorid **142** gelang^[74,75]. Spuren von Säure lösen die Aromatisierung zu Toluol **144** aus. Diese als Semibenzo-Umlagerung bekannt gewordene Isomerisierung kann auch thermisch initiiert werden, wie zahlreiche Beispiele mit unterschiedlichen Derivaten von **143** demonstrieren^[76-82].

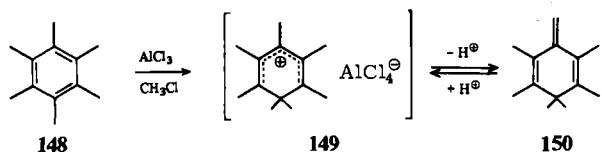


In 6-Position monosubstituierte 3-Methylen-1,4-cyclohexadiene, darunter die Ethylverbindung **147**, werden erhalten, wenn Benzylmagnesiumhalogenide wie **145** zunächst alkyliert und die Reaktionsmischungen anschließend vorsichtig mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert werden^[83]. Außerdem entstehen die linear konjugierten Isomere, hier **146** ($146 : 147 = 3 : 1$)^[84].

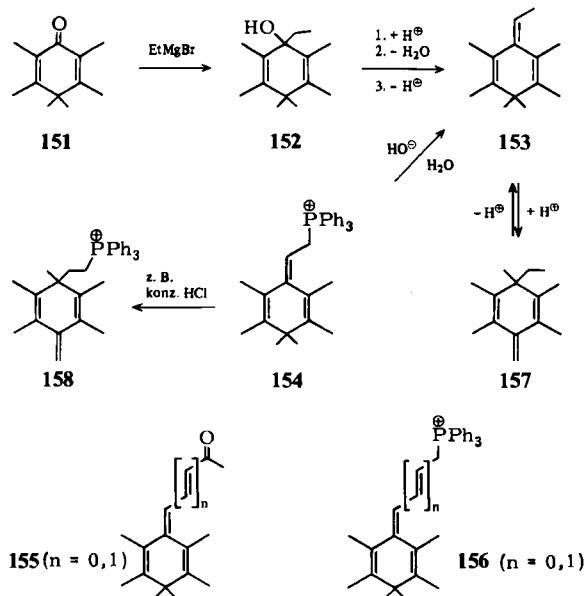


Über kationische Zwischenverbindungen verläuft die Darstellung polyalkylierter Derivate von **143**, z.B. **150**, nach einem von *Doering* et al. entdeckten^[85], später insbe-

sondere von *Hünig* und *Schilling* verallgemeinerten Verfahren^[86]. Als Ausgangsmaterialien dienen im einfachsten Fall Polyalkylarene^[85, 87] wie Hexamethylbenzol **148**, das bei der Friedel-Crafts-Alkylierung im Primärschritt den σ -Komplex **149** (mit „Heptamethylbenzenium-Ion“) bildet. Statt unter Methylgruppenverlust zum Edukt zu rearomatisieren, verliert das Kation von **149** ein Proton, und es entsteht der im Ring permethylierte Kohlenwasserstoff **150**. Dessen Bildung ist reversibel: Bereits in wässriger Salzsäure steht **150** mit dem Kation von **149** im Gleichgewicht^[85, 88].



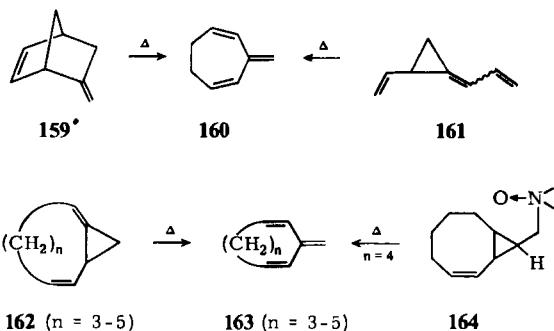
In der Hünigschen Variante^[86] dienen **151** via **152** und **154** als Edukte für das Ethylidenderivat **153**. Bei Säurebehandlung setzt sich **153** mit seinem Isomer **157** ins Gleichgewicht, und aus **154** entsteht das isomere Dendralen **158**. Das Doeringsche Trien **150** dient als Ausgangsmaterial einer ganzen Serie vinyloger kreuzkonjugierter Systeme^[89], von denen die Aldehyde **155** und die Phosphoniumsalze **156** erwähnt werden sollen, da sie sich zur Herstellung bicyclischer Dendralene mit sehr ausgedehnten π -Systemen eignen (siehe Abschnitt 3.2).



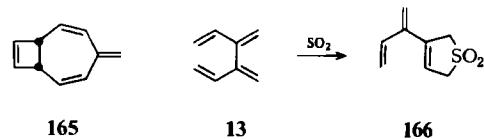
Außer durch Eliminierungen sind cyclische [3]Dendralene des Typs **109** auch durch Wittig-Reaktion aus Cyclohexadienonen erhalten worden^[90, 91].

Bei der Synthese der höheren Homologen von 3-Methylen-1,4-cyclohexadien **143** dominieren wieder die thermischen Prozesse: 3-Methylen-1,4-cycloheptadien **160** entsteht – in schlechter Ausbeute neben vielen anderen Produkten – bei der Gasphasenpyrolyse (670°C , 3 Torr) von 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]hept-2-en **159**^[92] sowie bei der thermischen Isomerisierung von 1-Allylidien-2-vinylcyclopropan **161**, bei der 3-Methylen-4-vinylcyclopenten als einzige

ges Nebenprodukt^[93] gebildet wird. Die Triene **163** bilden sich glatt bei der Pyrolyse der Bicycloalkadiene **162**^[94, 95]; 3-Methylen-1,4-cyclononadien kann auch durch Cope-Eliminierung von **164** gewonnen werden (50%)^[96].

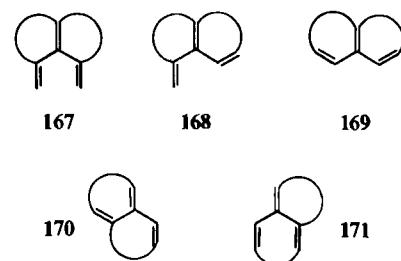


165, ein bicyclisches Derivat von **160**, wurde auf ähnlichen Weg erhalten^[96]; ein 3,7-Dimethylen-1,4-cyclooctadien wird in Abschnitt 3.3 beschrieben^[97]. Als Kuriosum sei erwähnt, daß die Addition von Schwefeldioxid an [4]Dendralen **13** das Sulfon **166**, ein Beispiel für den Überbrückungstyp **112**, liefert^[49c].



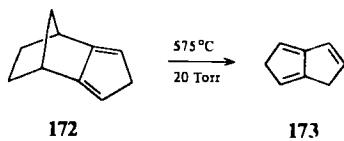
3.2. Bicyclische [3]Dendralene

Die Zahl der Verknüpfungsmöglichkeiten ist bei Einführung einer zweiten Molekülbrücke erwartungsgemäß höher; von den insgesamt 38 denkbaren bicyclischen Molekülgerüsten mit [3]Dendralen-Untereinheit soll an dieser Stelle nur auf solche näher eingegangen werden, in denen die Molekülbrücken das Trien in coplanarer Anordnung festhalten. Wie aus den ausgewählten^[98] allgemeinen Strukturen **167-171** ersichtlich, läßt sich die Lage der Doppelbindungen zueinander durch gezielten Einbau der Brücken vorherbestimmen. Damit werden auch diese Polyyne zu interessanten Modellsubstanzen für spektroskopische und chemische Studien.

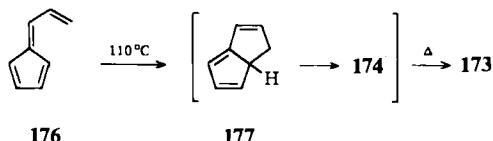


Nur sehr wenige dieser Typen sind jedoch bisher zugänglich. Die einfachsten coplanaren [3]Dendralene dieser Art haben die Summenformel C_8H_8 , das heißt, es handelt sich entweder um die Bicyclo[3.3.0]octatriene **173** und **174** oder um das Bicyclo[4.2.0]octatrien **175**, das allerdings wegen hoher Ringspannung extrem kurzlebig sein sollte.

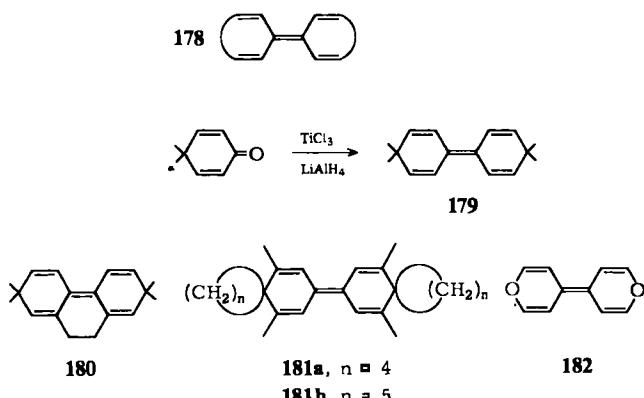
Von den beiden Dihydropentalenen **173** und **174** konnte **173** von *Katz* und *Rosenberger* durch Gasphasen-



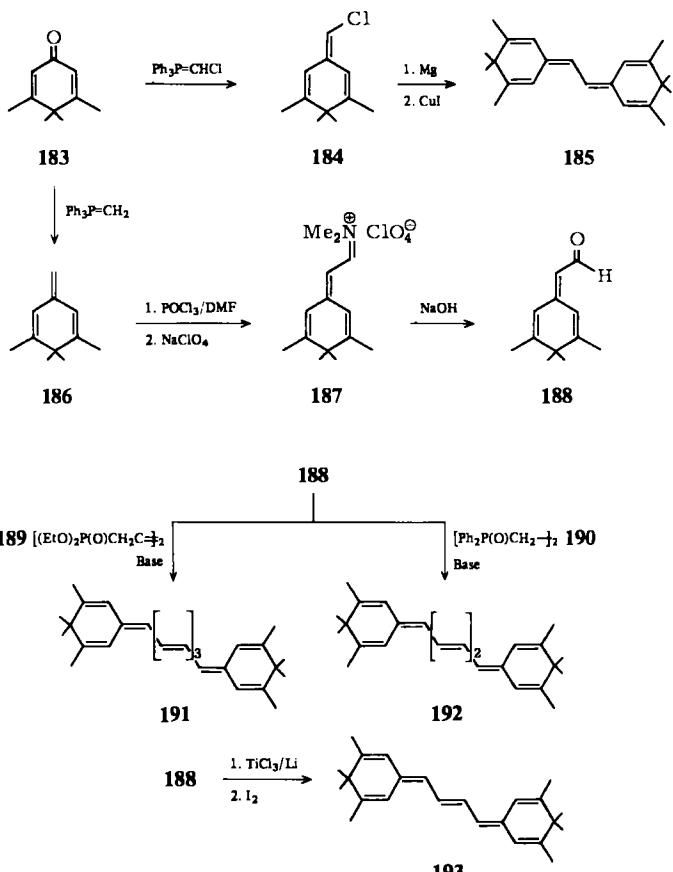
pyrolyse von **172** gewonnen und zur ersten Darstellung des Pentalen-Dianions genutzt werden^[99]. *Gajewski* und *Cavender* beschrieben die bemerkenswerte Isomerisierung von 6-Vinylfulven **176** über **177** und **174** zu **173**^[100].



6-Propenylfulven lagert sich analog zu Methylderivaten von 173 um^[100]. Ein dritter Weg zu 173 ist die Strömungs-pyrolyse (400–665 °C) von Cyclooctatetraen, mit dem Semibullvalen-Diradikal als wahrscheinlichster Zwischenstufe^[101]. Sechsring-Triene der Typen 167–171 sind meines Wissens noch nicht bekannt. Bei ihnen besteht bei Verwendung von Ethanobrücken die Gefahr der Aromatisierung, die bei 1,3- und 1,4-Cyclohexadien bereits unter milden Bedingungen eintritt^[102]. In anellierten Cyclobutenringen ist (thermische) Ringöffnung zu erwarten.



Ein spezielles bicyclisches Polyen mit kreuzkonjugierten Doppelbindungen liegt in **178** vor, bei dem es sich um ein doppelt überbrücktes Derivat von **61** (vgl. Abschnitt 2.1) handelt. Als ersten Kohlenwasserstoff dieser Art synthetisierten *Lütke* und *Janssen* *4,4',4'-Tetramethylbi(2,5-cyclohexadienyliden)* **179** auf ebenso einfache wie effiziente Weise^[103]: McMurry-Kupplung^[104] eines Derivats des bereits bei der Darstellung von **141** verwendeten Ketons **139** liefert in 97% Ausbeute das Pentaen **179**. Auf gleichem Weg wurden einige Derivate von **179**, darunter **180**^[103], **181a,b**^[105] und **182**^[103, 106] erhalten. Struktur und spektroskopische Eigenchaften von **179** wurden eingehend studiert^[107]. Über die Verwendung von Edukten mit Dendralenstruktur beim Aufbau vinyloger Derivate von **179** berichteten *Hünig* et al.^[89, 105], aus deren umfangreichen präparativen Arbeiten in Schema 4 einige typische Beispiele vorgestellt werden^[108].



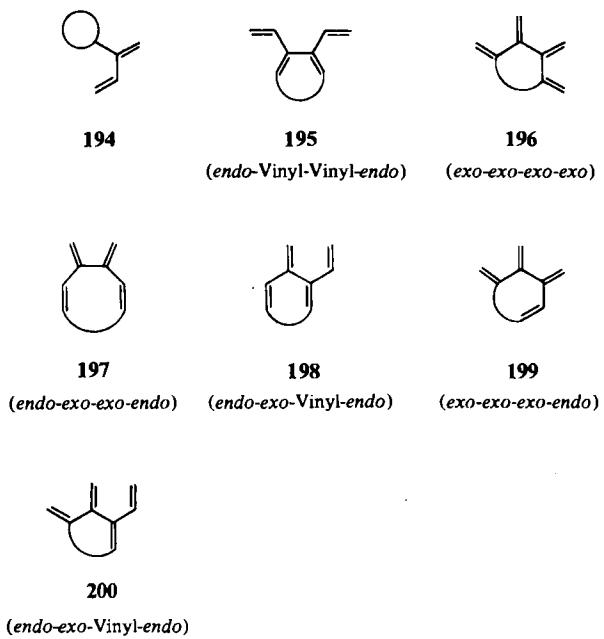
Schema 4. Aufbau ausgedehnt kreuzkonjugierter Polyene aus monocyclischen [3]Dendralenen. DMF = Dimethylformamid.

Schlüsselverbindung ist das kreuzkonjugierte Dienon **183**, das sich zu **186** oder zu dessen Chlorderivat **184** olefinieren lässt. Die Kupplung des zweiten Triens liefert **185**, während sich das erste glatt über das Vilsmeier-Salz **187** in den Aldehyd **188** umwandeln lässt. **188** kann durch doppelte Wittig-Reaktion – mit den Yliden aus **189** bzw. **190** zu **191** bzw. **192** und durch McMurry-Kupplung zu **193** umgesetzt werden.

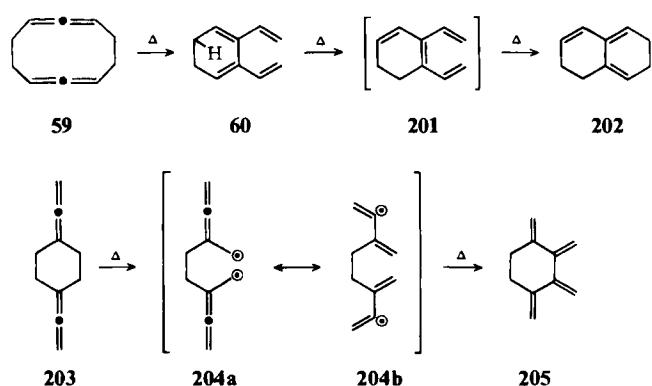
3.3. Mono- und bicyclische [4]Dendralene

[4]Dendralen 13 kann auf elf Arten in ein monocyclisches Ringsystem eingebaut werden. Sieht man von denen ab, die noch einen „freien“ Butadienylrest erhalten (194), so verbleiben sechs Anordnungen 195–200 mit mehr oder weniger fixierten Doppelbindungssystemen.

Erste Verbindungen der meisten dieser Verknüpfungstypen konnten in den letzten Jahren erhalten werden; wieder dominieren unter den Darstellungsmethoden die thermischen Umlagerungen von Allenen. Auf die Isomerisierung (300°C, Gasphase) von 1,2,6,7-Cyclodecatetraen **59** zu 2,3-Divinyl-1,3-cyclohexadien **60** wurde bereits hingewiesen^[48] (siehe Abschnitt 2.1). Bei höheren Temperaturen ist **60** instabil und lagert sich durch 1,5-Wasserstoffverschiebung via **201** und dessen elektrocyclischen Ringschluß in **202** um; **202** ist ein bicyclisches [3]Dendralen vom Typ **170**^[109]. Auch der Kohlenwasserstoff **203**, ein Isomer von **59** mit zwei exocyclischen Allengruppierungen, isomertiert bei der Gasphasenpyrolyse (500°C, 0.1 Torr) zu dem

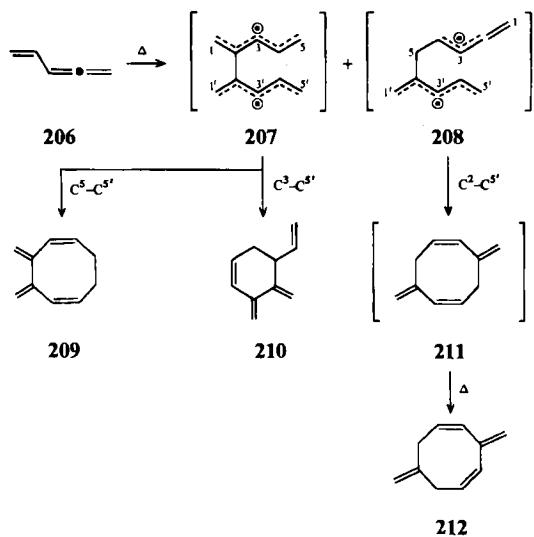


monocyclischen [4]Dendralen 1,2,3,4-Tetramethylencyclohexan **205**^[110]. Primärprodukt dieses Prozesses dürfte das Diradikal **204a,b** sein, das mit überraschend hoher Ausbeute (82%) recyclisiert.

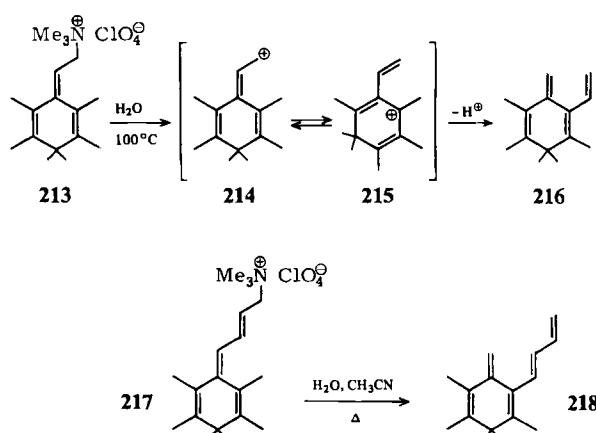


Gleich drei kreuzkonjugierte Monocyclen werden – neben drei weiteren Dimeren – beim Erhitzen von 1,2,4-Pentatrien **206** (Vinylallen) auf 170°C erhalten^[97]. Die Bildung des monocyclischen [4]Dendralens **209** (25%, GC) aus dem Diradikal **207** durch C⁵-C^{5'}-Verknüpfung konkurriert mit der der [3]Dendralene **210** (19%; Typ **108**) und **212** (5%; Typ **109**). Während **207** zugleich Vorstufe der Sechsringverbindung ist (C³-C^{5'}-Verknüpfung), geht **212** das isomere Tetraolefin **211** voraus. Dieses soll aus dem Diradikal **208** durch C²-C^{5'}-Verknüpfung entstehen und sich unter den Versuchsbedingungen durch 1,5-Wasserstoffwanderung zum Endprodukt stabilisieren^[97].

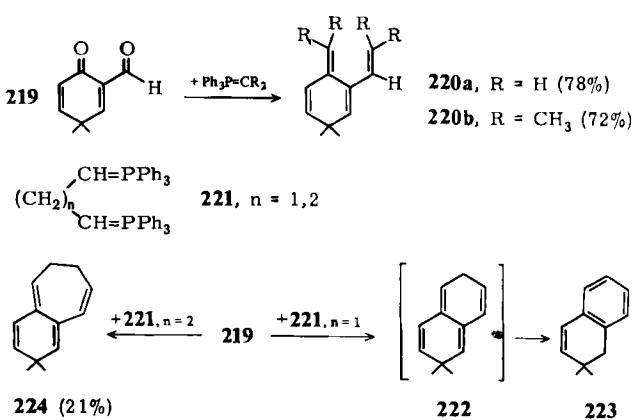
Ein teilcoplanares [4]Dendralen des Typs **198**, das Pentamethylderivat **216**, erhielten **Hünig** und **Schilling** bei der Hydrolyse des Perchlorats **213**. Das hierbei zunächst gebildete Kation **214** isomerisiert zu dem stabileren **215**, das durch Deprotonierung in das Tetraen **216** übergeht. Aus dem vinylogen Salz **217** wird auf ähnlichem Weg das kreuzkonjugierte Pentaen **218** erhalten (Hauptprodukt^[86]).



Auch durch Wittig-Reaktion lassen sich Derivate von **198** oder **216** synthetisieren, wie **Cassens** und **Lütke** zeigen konnten^[111]. Schlüsselverbindung ist 2-Formyl-4,4-dimethylcyclohexadienon **219**, ein bereits kreuzkonjugiertes



System, das sich mit einfachen Yliden glatt zu den Tetraenen **220** olefinieren lässt. Mit dem Bisylid **221**, n = 1, erhält man nicht das überbrückte **222**, sondern dessen Isomer **223**, ein – wenn man an die große Aromatisierungstendenz der 3-Methylen-1,4-cyclohexadiene denkt – nicht überraschendes Resultat (vgl. Abschnitt 3.1). Hingegen wird mit **221**, n = 2, als erstes Beispiel für ein doppelt über-



brücktes [4]Dendralen 9,9-Dimethylbicyclo[5.4.0]undeca-1,5,7,10-tetraen 224 erhalten, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten^[111] in der Tat um ein coplanares [4]Dendralen handelt.

4. Schlußbemerkungen

Zweck dieses Fortschrittsberichts war es, das weitverstreute Material über die Herstellung kreuzkonjugierter Polyene vom Dendralentyp zusammenzufassen. Daß mindestens einhundert Verbindungen dieser Art bekannt sind, scheint im Widerspruch zum Titel des Aufsatzes zu stehen. Dennoch ist er berechtigt und sollte noch nicht einmal mit einem Fragezeichen versehen werden. Vernachlässigt wurden bisher umfassende und vergleichende Untersuchungen über das chemische Verhalten der nicht selten eher zufällig als geplant erhaltenen Dendralene. Wie alle olefinischen π -Systeme bieten sich die Dendralene für Additionsreaktionen aller Art an; die erwähnten Diels-Alder-Reaktionen deuten dies an^[112]. Das thermische und photochemische Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe sollte ebenso studiert werden wie ihre Verwendung als Liganden in neuartigen Metallkomplexen. Das noch nicht sehr umfangreiche Wissen über einfache kreuzkonjugierte Carbokationen^[113, 114] und Carbanionen^[115] sollte systematisch erweitert werden. Ionen dieses Typs haben vermutlich interessante spektroskopische Eigenschaften und bieten sich als Intermediate bei der Einführung funktioneller Gruppen an^[116].

Für Spektroskopiker sind vor allem Dendralene mit fixierter Struktur interessante Studienobjekte, wie nicht zuletzt die Arbeiten von Lüttke et al. exemplarisch gezeigt haben^[107, 111]. Aber auch der Struktur und den spektroskopischen Eigenschaften der acyclischen Dendralene sollte mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden; z. B. wurde bis heute experimentell nicht untersucht, ob [3]Dendralen 12 tatsächlich die in 103 (und in mehreren theoretischen Berechnungen, vgl. [111]) postulierte „verdrillte“ Struktur hat. Die zahlreichen theoretischen Arbeiten über Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse in kreuzkonjugierten Kohlenwasserstoffen dieses Typs harren gleichfalls noch einer Überprüfung.

Ich danke meinen in den Literaturzitaten namentlich erwähnten Mitarbeitern herzlich für ihr Interesse und ihre Arbeits- und Experimentierfreude unter nicht immer einfachen Bedingungen. Für Literaturhinweise bin ich den Professoren S. Hünig (Würzburg) und M. Neuenschwander (Bern) sowie den Dozenten H. Hauptmann (Regensburg) und W. Grahn (Braunschweig) und ganz besonders Professor W. Lüttke (Göttingen) verbunden; ohne die zahlreichen ausführlichen Gespräche mit ihm über Kohlenwasserstoffe (und vieles andere) wäre diese Arbeit vermutlich nicht entstanden. Für die stete und großzügige Förderung unserer Arbeiten über hochungesättigte Kohlenwasserstoffe danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie ebenso wie den Firmen BASF, Hoechst, Bayer, Degussa und Metallgesellschaft.

Eingegangen am 19. Juli 1984 [A 516]

[1] R. Musil: *Der Mann ohne Eigenschaften*, Rowohlt, Hamburg 1965, S. 248.

- [2] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711 (Nobelvortrag).
- [3] S. R. Landor: *The Chemistry of the Allenes*, Academic Press, London 1982.
- [4] H. Hopf in S. Patai: *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley, New York 1980, S. 779 ff., zit. Lit.
- [5] Übersicht: B. S. Thyagarajan, *Intra-Sci. Chem. Rep.* 4 (1970) 42.
- [6] H. Hopf, L. Trabert, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1786, zit. Lit.
- [7] M. Neuenschwander, A. Weber, *Angew. Chem.* 93 (1981) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 774, zit. Lit.
- [8] Zusammenfassung: R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980.
- [9] H. Prinzbach, O. Schweikert, T. Netscher, L. Knothe, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2045 und zahlreiche frühere Arbeiten; vgl. A. Beck, L. Knothe, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1984, 1785.
- [10] a) B. Uebersax, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 89 und frühere Arbeiten dieser Serie; b) K. Hafner, H.-P. Krimmer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 199 und frühere Arbeiten.
- [11] W. Rutsch, A. Escher, M. Neuenschwander, *Chimia* 37 (1983) 160.
- [12] Dieser anschauliche Trivialname (Bévöpov = Baum) geht auf Mason zurück, konnte sich aber bislang offenbar nicht durchsetzen. Vielleicht trägt die vorliegende Übersicht zu seiner Popularisierung bei: S. F. Mason in W. Foerst: *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 88 ff.
- [13] H. Staudinger: *Arbeitserinnerungen*, Hüthig, Heidelberg 1961, S. 15.
- [14] W. Oppolzer, *Synthesis* 1978, 793.
- [15] V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 65.
- [16] A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 81.
- [17] W. J. Bailey, J. Economy, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1133.
- [18] H. D. Martin, M. Eckert-Maksic, B. Mayer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 807.
- [19] J. J. Gajewski, C. N. Shih, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 64.
- [20] H. Hopf, W. Lenk, D. Gottschild, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- [21] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley, New York 1976, S. 272.
- [22] A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1806.
- [23] W. J. Bailey, C. H. Cunov, L. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2787.
- [24] M. R. Mazur, S. E. Potter, A. R. Pinhas, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6823; vgl. S. P. Schmidt, A. R. Pinhas, J. H. Hammons, J. A. Berson, *ibid.* 104 (1982) 6822.
- [25] H. Hopf, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1499. Über kreuzkonjugierte Alkenine ist wenig bekannt. Zwar wurde 3-Methylen-1,4-pentadien bereits in den sechziger Jahren synthetisiert (T. Böhm-Gössl, W. Hunsmann, L. Rohrschneider, W. M. Schneider, W. Ziegenbein, *Chem. Ber.* 96 (1963) 2504); siehe auch C. K. Tseng, K. G. Migliorese, S. I. Miller, *Tetrahedron* 30 (1974) 377, 385; die Stammkohlenwasserstoffe Tri- und Tetraethinylethylen konnten jedoch noch nicht hergestellt werden. Insbesondere Hauptmann gelang die Synthese zahlreicher Derivate: H. Hauptmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 498; *Tetrahedron Lett.* 1975, 1931; *Tetrahedron* 32 (1976) 1293. Das chemische Verhalten einiger dieser Derivate beschreiben G. Märkl und H. Hauptmann (*Tetrahedron* 32 (1976) 2131).
- [26] A. Viola, J. J. Collins, N. Philipp, *Tetrahedron* 37 (1981) 3765.
- [27] H. Hopf, H. Priebe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 285; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 635.
- [28] Marathon Oil Co., NL-Pat. 6607062 (Cl C 07c); *Chem. Abstr.* 66 (1967) 104664y.
- [29] T. von Fellenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 3578.
- [30] C. W. Spangler, *Tetrahedron* 32 (1976) 2681; mehrere Alkylderivate von 53 beschreiben M. S. Sargsyan und S. O. Badanyan (*Arm. Khim. Zh.* 30 (1977) 1000; *Chem. Abstr.* 89 (1978) 107944s). Auch das von Hünig und Schilling beschriebene 1,3,4,5,5-Pentamethyl-6-methylen-2-vinyl-1,3-cyclohexadien [86] kann als Derivat von 53 betrachtet werden.
- [31] U. H. Brinker, L. König, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 212; zahlreiche Alkylderivate von 58 beschreiben A. M. Caporaso, G. Giacomelli und L. Lardicci (*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 1900).
- [32] L. Skattebol, J. L. Charlton, P. de Mayo, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2257.
- [33] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41 (1908) 1493; vgl. Justus Liebigs Ann. Chem. 384 (1911) 38; W. Schlenk, E. D. Bergmann, *ibid.* 463 (1928) 1.
- [34] R. S. Ward in S. Patai: *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley, New York 1980, S. 223.
- [35] P. Miginiac, M. Miginiac, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 258 (1964) 236.
- [36] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2191.
- [37] O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* 1983, 239.
- [38] O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* 1983, 1525.
- [39] H.-A. Chia, B. E. Kirk, D. R. Taylor, *Chem. Commun.* 1971, 1144.
- [40] H.-A. Chia, B. E. Kirk, D. R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 1209; vgl. B. E. Kirk, D. R. Taylor, *ibid.* 1974, 1844.
- [41] P. Rys, H. Zollinger: *Farbstoffchemie*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, Kap. 6, 8 und 9.

- [42] J. Fabian, H. Hartmann: *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Heidelberg 1980, S. 190 ff.
- [43] W. Grahn, *Tetrahedron* 32 (1976) 1931.
- [44] C. Reichardt, W. Mormann, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1815.
- [45] C. Reichardt, J. Knecht, W. Mrosek, D. Plaas, R. Allmann, D. Ku-charczyk, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1982.
- [46] K. Greiner, Dissertation, Universität Erlangen 1960.
- [47] W. J. Bailey, N. A. Nielsen, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3088.
- [48] L. Skattebøl, S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4506.
- [49] a) W. R. Roth, M. Heiber, G. Erker, *Angew. Chem.* 85 (1973) 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 504; b) W. Grimme, H. J. Rother, *ibid.* 85 (1973) 512 bzw. 12 (1973) 505; c) W. R. Roth, B. P. Scholz, R. Breuckmann, K. Jelich, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1934.
- [50] W. R. Roth, G. Erker, *Angew. Chem.* 85 (1973) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 503.
- [51] W. R. Roth, G. Erker, *Angew. Chem.* 85 (1973) 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 505.
- [52] W. R. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelich, W. Gerhartz, H. Görner, *Chem. Ber.* 113 (1980) 586.
- [53] W. R. Roth, B. P. Scholz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1197.
- [54] L. K. Bee, J. W. Everett, P. J. Garratt, *Tetrahedron* 33 (1977) 2143.
- [55] C. A. Aufdermarsh, U. S. Pat. 3 264 366; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 20003g; vgl. *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1994.
- [56] L. Skattebøl, G. Becher, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1261.
- [57] J. Pernet, B. Randrianoelina, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 1.
- [58] N. Ohkani, H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 1624.
- [59] A. I. Scott: *Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Pergamon, Oxford 1964, S. 45 ff.
- [60] H. Hopf, R. Kirsch, H. Priebe, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 53.
- [61] R. Schröder, A. Striegler, G. Zimmermann, M. Mühlstädt, *Z. Chem.* 11 (1971) 149.
- [62] U. H. Brinker, I. Fleischhauer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 396.
- [63] A. F. Thomas, B. Willhalm, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1249.
- [64] S. D. Young, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 724.
- [65] W. T. Borden, J. G. Lee, S. D. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4841.
- [66] H. D. Martin, B. Mayer, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2351.
- [67] J. K. Williams, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4269.
- [68] W. R. Roth, persönliche Mitteilung, vgl. J. M. E. Krakels, J. W. de Haan, H. Kloosterziel, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2751; R. A. Clark, W. J. Hayles, D. S. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1966.
- [69] J. J. Gajewski: *Hydrocarbon Thermal Isomerization*, Academic Press, New York 1981, S. 382.
- [70] H. Hopf, R. Kirsch, unveröffentlicht.
- [71] Präzedenzfall für diesen Schritt ist die Cyclisierung von 1,7-Octadien zu Cycloocten: W. R. Roth, *Chimia* 20 (1966) 223.
- [72] K. Auwers, K. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 1595; vgl. K. Auwers, G. Keil, *ibid.* 36 (1903) 1861; K. Auwers, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 352 (1907) 219.
- [73] K. Auwers, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 788; vgl. K. Auwers, K. Ziegler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 425 (1921) 217.
- [74] H. Plieninger, W. Maier-Borst, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 62.
- [75] H. Plieninger, W. Maier-Borst, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2504.
- [76] R. C. Fuson, T. G. Miller, *J. Org. Chem.* 17 (1952) 316.
- [77] R. L. Tse, M. S. Newman, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 638.
- [78] D. I. Patel, D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 184.
- [79] C. W. Bird, R. C. Cookson, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 441.
- [80] H. Hart, J. D. DeVrieze, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4257; vgl. H. Hart, D. W. Swatton, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1874.
- [81] H. Hart, J. D. DeVrieze, *Chem. Commun.* 1968, 1651.
- [82] B. Miller, K.-H. Lai, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1617; vgl. *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3472. Über die thermische Isomerisierung spirocyclischer Semibenzole zu [n]Paracyclophenen siehe J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 96 (1977) 88; vgl. J. W. van Straten, I. J. Landheer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4499.
- [83] R. A. Benkeser, T. E. Johnston, W.-H. Tong, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2203; vgl. R. A. Benkeser, W. DeTalvo, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2141.
- [84] V. A. Nikanorov, V. I. Rosenberg, R. T. Gorbacheva, Yu. G. Bundel, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* 101 (1975) 259. Mit 147 und anderen monosubstituierten Dendralenen dieses Typs wurden umfangreiche chemische Untersuchungen durchgeführt: O. A. Reutov, V. I. Rosenberg, R. L. Gorbacheva, V. A. Nikanorov, *ibid.* 201 (1980) 47, zit. Lit.
- [85] W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wedley, W. R. Edwards, G. Laber, *Tetrahedron* 4 (1958) 178.
- [86] S. Hüning, P. Schilling, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3355.
- [87] V. G. Shubin, A. A. Tabatskaya, B. G. Derendyaev, V. A. Koptyug, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1968, 2417; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 36998r.
- [88] Bei der Nitrierung von Hexamethylbenzol wird interessanterweise 1,2,4,5,6-Pentamethyl-3-methylen-6-nitro-1,4-cyclohexadien als Zwischenprodukt gebildet: H. Suzuki, T. Mishina, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 191.
- [89] S. Hüning, P. Schilling, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1103.
- [90] H. E. Zimmerman, P. Hackett, D. F. Juners, J. M. McCall, B. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3653. Diese Arbeit stellt unter anderem eine neue Synthese des Auwersschen Kohlenwasserstoffs **141** vor. Siehe auch V. Desobry, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2161.
- [91] N. K. Hamer, M. E. Stubbs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 2971.
- [92] D. S. Matteson, J. J. Drysdale, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2853.
- [93] W. E. Billups, W. Y. Chow, K. H. Leavell, E. S. Lewis, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 274.
- [94] W. E. Billups, K. H. Leavell, W. Y. Chow, E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1770.
- [95] W. E. Billups, B. A. Baker, W. Y. Chow, K. H. Leavell, E. S. Lewis, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1702.
- [96] P. Radlick, W. Fenical, G. Alford, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2707.
- [97] H. Hopf, R. Schneider, H. Siegel, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1812.
- [98] Von den 38 Kombinationsmöglichkeiten haben 14 noch eine oder zwei mehr oder weniger hochsubstituierte Vinylgruppen, d.h. konformativ relativ freie Doppelbindungen. Bei zehn weiteren Kombinationsmöglichkeiten ist bei kurzen (C_4-C_6) Molekülbrücken die Ringspannung zu hoch. Die Typen **167–171** sind eine repräsentative Auswahl der restlichen 14 Verknüpfungen.
- [99] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 865; vgl. T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *ibid.* 86 (1964) 249. Ein Homologes von **173** wird bei der Pyrolyse von Spiro[4.4]nona-1,3,6-trien gebildet: M. F. Semmelhack, H. N. Weller, J. S. Foos, *ibid.* 99 (1977) 292.
- [100] J. J. Gajewski, C. J. Cavender, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1057.
- [101] M. Jones, Jr., L. O. Schwab, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6549.
- [102] H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* 69 (1969) 103.
- [103] J. Janssen, W. Lüttke, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1234.
- [104] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4708; vgl. J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 405.
- [105] S. Hüning, B. Hagenbruch, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 340.
- [106] Bi(4H-pyran-4-yliden) **182** wurde bereits früher durch reduktive Dimersierung (Mg, HOAc) von 4H-Pyran-4-on erhalten, allerdings in schlechter Ausbeute (6%): S. Hüning, B. J. Garner, G. Ruider, W. Schenck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1036. In dieser Arbeit wird auch über die Darstellung der S- und N-Analoga von **182** berichtet.
- [107] a) J. Janssen, W. Lüttke, *J. Mol. Struct.* 81 (1982) 73; b) M. Traetteberg, P. Bakken, A. Almenningen, W. Lüttke, J. Janssen, *ibid.* 81 (1982) 87; c) M. Noltemeyer, J. Janssen, W. Lüttke, *ibid.* 81 (1982) 105; d) J. Janssen, W. Lüttke, *ibid.* 81 (1982) 207; e) T. Bally, L. Neuhaus, S. Nitsche, E. Haselbach, J. Janssen, W. Lüttke, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1288.
- [108] Zum elektrochemischen Verhalten sowie den UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften dieser Polyene siehe H. Berneth, B. Hagenbruch, S. Hüning, B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 354.
- [109] J. F. Harris, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1965, 1359.
- [110] H. Hopf, W. Lenk, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4073.
- [111] A. Cassens, Dissertation, Universität Göttingen 1979; W. Lüttke, A. Cassens, unveröffentlicht.
- [112] Zur Addition von Dichlorcarben an [3]Dendralen **12** siehe R. R. Kostikov, A. P. Molchanov, *Zh. Org. Khim.* 11 (1975) 449.
- [113] Übersicht über komplexe kreuzkonjugierte Moleküle: K. Deuchert, S. Hüning, *Angew. Chem.* 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.
- [114] C. Jutz, W. Müller, E. Müller, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2479.
- [115] Übersicht: J. Klein, *Tetrahedron* 39 (1983) 2733.
- [116] Anmerkungen bei der Korrektur: Neue Arbeiten über: Triafulvene: W. E. Billups, L.-J. Liu, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3698; S. W. Staley, T. D. Norden, *ibid.* 106 (1984) 3699. – Dien-transmissive Diels-Alder-Reaktionen: O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, H. Sakoh, *Chem. Lett.* 1984, 469. – Dimethylderivate von **12**: R. B. Bates, B. Gordon, T. K. Highsmith, J. J. White, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2981. – Neue Derivate von **143**: V. A. Nikanorov, V. I. Rozenberg, G. V. Gavrilova, B. I. Ginzburg, O. A. Reutov, *Zh. Org. Khim.* 20 (1984) 204, 208.