

Cycloalkadiine – von der gebogenen Dreifachbindung bis zur gespannten Käfigstruktur

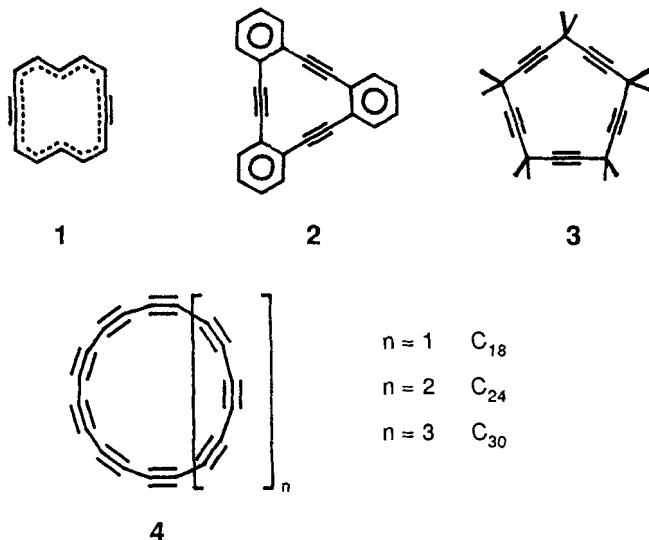
Von Rolf Gleiter*

Professor Heinz A. Staab zum 65. Geburtstag gewidmet

Cycloalkadiine („cyclische Dialkine“) mittlerer Ringgröße lassen sich durch Ringschluß- und Eliminierungsreaktionen herstellen. Die Konformation der Ringe und die transannuläre Wechselwirkung der Dreifachbindungen können durch Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen und durch Photoelektronenspektren bestimmt werden. Verglichen mit den unkomplexierten Verbindungen zeigen Ag^+ - und Cu^+ -Komplexe nur geringe Strukturänderungen, die Strukturen von Bis(hexacarbonyldicobalt)-Komplexen unterscheiden sich dagegen deutlich. Die Reaktion von Cycloalkadiinen mit Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt ergibt inter- und intramolekulare Cyclobutadien-Komplexe. Das durch intermolekulare Reaktion entstehende Superphan des Cyclobutadiens kann in eine Reihe hochgespannter Käfigverbindungen überführt werden. Die Palette der Käfigverbindungen kann noch durch die Reaktion von cyclischen Diacetylenen mit Aluminiumchlorid und Acetylendicarbonsäureester erweitert werden. Sie führt über zweifach verbrückte Dewar-Benzole zu Propellaprismanen.

1. Einleitung

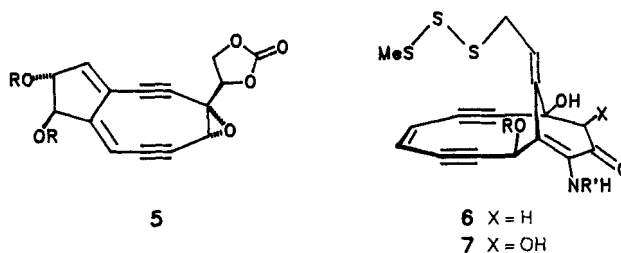
Cyclisch konjugierte Alkadiine und Oligoalkadiine erlangten in den sechziger und siebziger Jahren erstmals großes Interesse durch Arbeiten über Dehydroannulene^[1]. Als Beispiele seien das 1,8-Dehydro[14]annulen **1**^[2] und das 5,6,11,12,17,18-Hexadehydrotribenzo[*a,e,i*]cyclododecen **2**^[3] genannt. Bei diesen Arbeiten standen der Aufbau und das Studium neuer Hückel-aromatischer und -antiaromatischer Verbindungen mit $(4n + 2)$ - bzw. $4n$ - π -Systemen im Vordergrund. So war



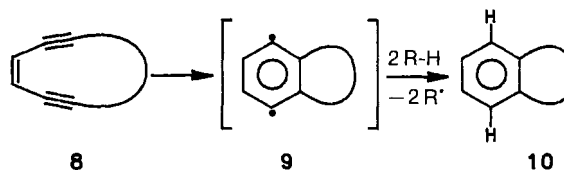
die Frage von Interesse, ob eine Dreifachbindung Baustein eines aromatischen Polyens sein kann. Aufgrund von spektroskopischen Befunden und Röntgenstrukturuntersuchungen ließ sich dies uneingeschränkt bejahen^[1]. Eine Art Fortsetzung der Untersuchungen über konjugierte Enine sind die Arbeiten über Pericycline^[4], die sich vor allem mit der Frage der Homokonjugation von mehreren Dreifachbindungen, beispielsweise im [5]Pericyclin **3**, beschäftigen. Ebenfalls ver-

wandt mit den früheren Arbeiten^[1-3] sind Versuche, cyclische Polyacetylene vom Typ **4** mit einer Kohlenstoffzahl von 18, 24 und 30 herzustellen^[5]. Hier sind sowohl konjugative Effekte der Neutralverbindungen und ihrer Ionen als auch die Beziehung zum C_{60} -Fulleren^[6] von Interesse.

Eine weitere Gruppe von Verbindungen, die hier genannt werden sollen, sind die vor kurzem entdeckten Endiine **5-7** (Aglycone der Cancerostatica Neocarzinostatin, Calicheamicin bzw. Esperamicin)^[7]. Bei Verbindungen dieses Typs



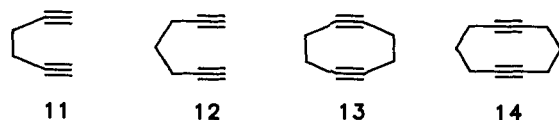
wird im entscheidenden, für ihre medizinische Wirkung verantwortlichen Schritt eine Ringverengung durch eine Bergman-Cyclisierung (**8** \rightarrow **9**) postuliert^[8]. Das dabei entstehende kurzlebige Diradikal **9** abstrahiert H-Atome und kann so DNA-spaltend wirken. Über das Synthesepotential von offenkettigen α,ω -Diinen zum Aufbau von Carbo- und Heterocyclen ist ausführlich an anderen Stellen berichtet worden^[9].



Modellrechnungen und spektroskopische Untersuchungen auf dem Gebiet der π/σ -Wechselwirkungen^[10] weckten unser Interesse an cyclischen Diacetylenen als idealen Systemen für das Studium solcher Effekte. Dies wird deutlich

[*] Prof. Dr. R. Gleiter
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

beim Vergleich der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) von cisoidem 1,5-Hexadiin **11** und 1,6-Heptadiin **12**. Die π -Molekülorbitale, die an den beiden Dreifachbindungen in **11** und **12** beteiligt sind, lassen sich in zwei Sätze einteilen: in solche, die in der Ebene des Moleküls liegen (π_i) und solche, die senkrecht dazu angeordnet sind (π_o). Es resultieren aus jedem Basissatz zwei Linearkombinationen, die



bezüglich der x,z -Ebene symmetrisch (π_i^+ , π_o^+) oder antisymmetrisch (π_i^- , π_o^-) sind (Abb. 1). In Abbildung 2 sind die entsprechenden Energieniveaus der MOs von **11** und **12** mit denen von zwei Propinmolekülen korreliert, die ca. 2.6 bzw. 3.0 Å voneinander entfernt sind. Die Aufspaltung der π_o -

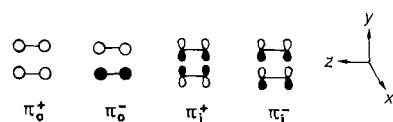


Abb. 1. Schematische Zeichnung der vier Linearkombinationen π_o^+ , π_o^- , π_i^+ und π_i^- .

Niveaus entspricht den Erwartungen. Die Energiedifferenz zwischen π_o^+ und π_o^- ist bei **11** aufgrund des kleineren Abstandes zwischen den Dreifachbindungen ($r \approx 2.6$ Å) etwas größer als bei **12** ($r \approx 3$ Å). Die Aufspaltung der π_i -Niveaus ist jedoch bei **11** deutlich kleiner als bei **12**.

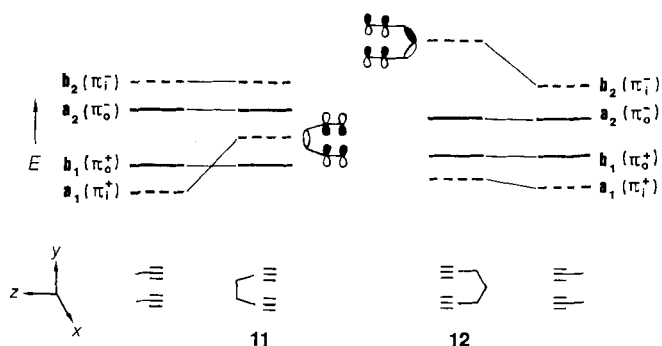


Abb. 2. Korrelation zwischen den HOMOs von zwei Propineinheiten (links und rechts außen) und 1,5-Hexadien **11** bzw. 1,6-Heptadien **12**.

Die Ursache für diese großen energetischen Unterschiede liegt in der π/σ -Wechselwirkung. Bei **11** wird π_i^+ durch die Wechselwirkung mit $a_1(\sigma)$ der Ethanobrücke destabilisiert, während π_i^- im Vergleich mit den zwei Propinmolekülen unverändert bleibt. In **12** dagegen wird hauptsächlich π_i^- durch Wechselwirkung mit dem σ -Gerüst destabilisiert. Mit den Modellverbindungen 1,5-Cyclooctadiin **13** und 1,6-Cyclododecadiin **14** können die Voraussagen von Abbildung 2 überprüft werden. Die Photoelektronen(PE)-Spektroskopie sollte dazu am besten geeignet sein, da sie innerhalb der Koopmansschen Näherung direkt Auskunft über die Abstände der Energieniveaus gibt.

Auf diese Weise entwickelte sich unser Interesse an der Herstellung von **14**, den Synthesen von cyclischen Dialkinen mittlerer Ringgröße, deren Eigenschaften und Chemie^[11]. In dieser Übersicht beschränken wir uns auf cyclische Diine, die in der Regel nicht konjugiert sind.

2. Herstellung cyclischer Dialkine

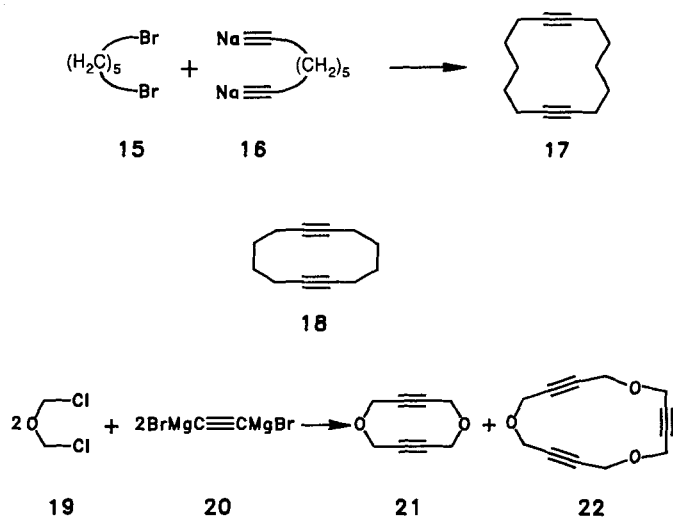
Synthesewege zu cyclischen Alkinen mittlerer Ringgröße wurden in der Literatur ausführlich beschrieben^[12, 13], so daß hier ältere Methoden nur dann kurz anhand einiger Beispiele erwähnt werden, wenn diese auch für die Synthese cyclischer Dialkine geeignet sind.

2.1. Cycloalkadiene durch nucleophile Substitutionsreaktionen (Ringschlußreaktionen)

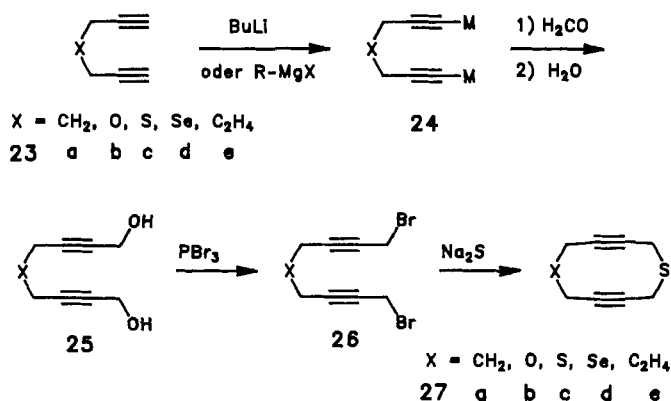
Die Umsetzung von α,ω -Dihalogenalkanen mit Dialkalimetallsalzen (Na, Li) von α,ω -Diacetylenen ergibt cyclische Diacetylene wie 1,8-Cyclotetradecadiin **17** aus 1,5-Dibrompentan **15** und 1,8-Nonadiinsalz **16**. Nach dieser Methode sind 1,7-Cyclododecadiin **18** und C_{13} - bis C_{16} -Ringe in 10–57 % Ausbeute zugänglich^[14, 15]. Analog läßt sich das 1,6-Dioxa-3,8-diin **21**^[16] oder das 1,6-Dithia-3,8-diin **27c**^[17] durch eine Eintopf-Reaktion herstellen. Am Beispiel der Thia-3,8-diine **27a–d** wird hier eine mehrstufige Synthese vorgestellt^[18]. Ausgangspunkt sind die metallierten 1,6-Heptadiin-Derivate **24a–d**; diese werden zu **25a–d** hydroxymethyliert und in die Dibromide **26a–d** umgewandelt. Die Thiacyclisierung zu **27a–e** kann entweder mit Tributylzinnsulfid^[19], mit $Na_2S \cdot 9H_2O$ unter Nutzung des Caesiumeffekts^[20] oder mit Na_2S auf Al_2O_3 ^[21] ausgeführt werden. Die letztere, von Nicolaou eingeführte Methode



Rolf Gleiter studierte Chemie an der Universität Stuttgart und promovierte 1964 bei F. Effenberger. Nach Postdoktorandaufenthalten bei P. von R. Schleyer (1966) an der Princeton University und R. Hoffmann (1967–1968) an der Cornell University ging er 1969 zu E. Heilbronner nach Basel, wo er sich 1972 habilitierte. 1973 folgte er einem Ruf auf eine Professur für Theoretische Organische Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt; seit 1979 ist er Professor für Organische Chemie an der Universität Heidelberg. Zu seinen Forschungsinteressen zählen die Bindungsverhältnisse in anorganischen und organischen Ringsystemen und die Wechselwirkungen zwischen nichtkonjugierten π -Systemen sowie zwischen freien Elektronenpaaren in Heterocyclen und Polyketonen. In den letzten Jahren beschäftigte er sich verstärkt mit der Synthese von Modellverbindungen, beispielsweise cyclischen Acetylenen, Käfigverbindungen und Polyketonen.

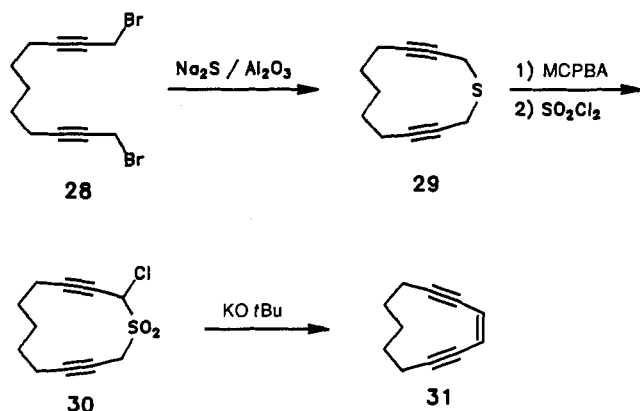


wurde auch zur Synthese von cyclischen Endiinen des Typs **8** erfolgreich eingesetzt^[8, 21]. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von Undec-3-en-1,5-diin **31** in Schema 1. Der entschei-

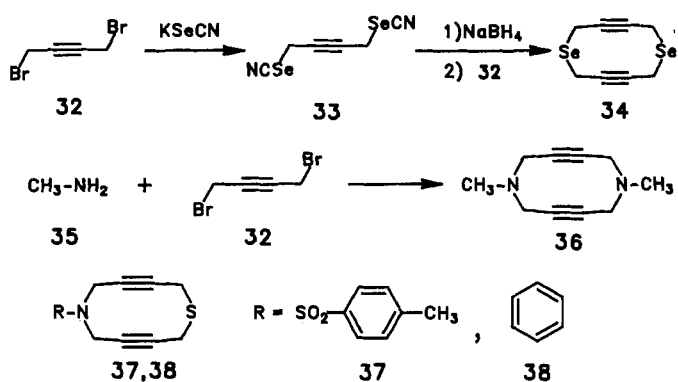


dende Schritt dieser Reaktion ist die Ringverengung nach Ramberg-Bäcklund (**30** → **31**). Zur Herstellung von 1,6-Diselen-3,8-cyclodecadiin **34** wurde nach Misumi^[22] das Diselenacyanat **33** reduktiv mit dem Dibromid **32** gekuppelt. Diese Reaktion liefert **34** in ca. 50% Ausbeute^[18b]. N-Alkyl-derivate von 1,6-Diazacyclodeca-3,8-diinen wie **36** sind durch eine Eintopfreaktion aus Alkylamin und **32** in 5% Ausbeute synthetisiert worden^[23a].

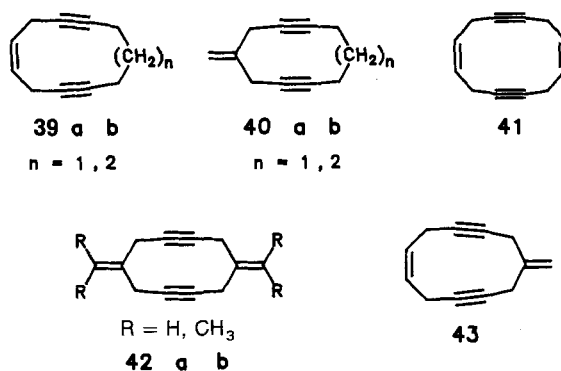
Ein analoges Vorgehen wie bei der Synthese von **27** führte zu 1-Aza-6-thiacyclodeca-3,8-diinen vom Typ **37** und **38**^[23].



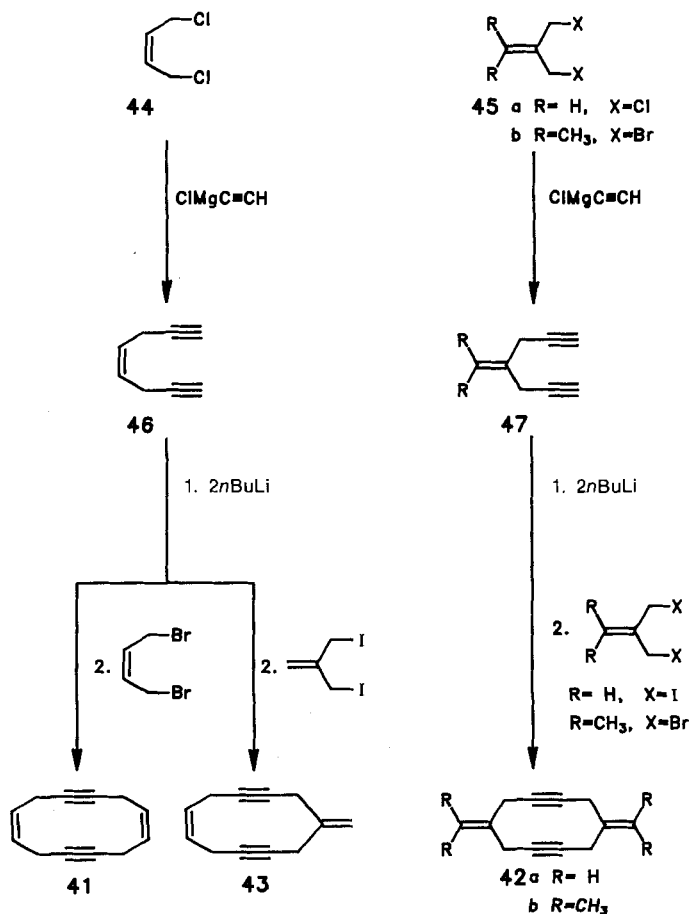
Schema 1. MCPBA = meta-Chlorperbenzoesäure.



Nucleophile Substitutionsreaktionen wurden in der letzten Zeit zur Herstellung einer Reihe homokonjugierter Endiine mit der Ringgliederzahl C₁₀–C₁₂ genutzt^[24]. In Schema 2 ist der Syntheseweg der Verbindungen **41**–**43** zu-

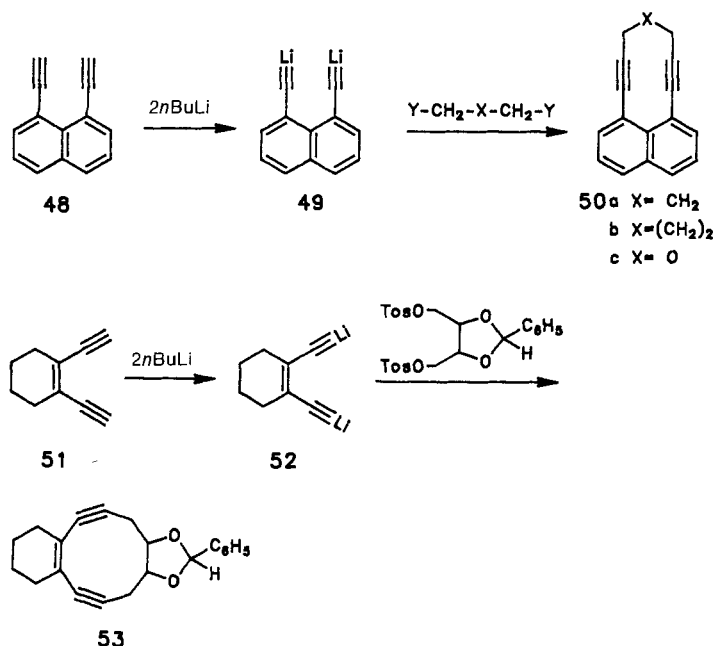


Schema 2. Synthese der Verbindungen **41**–**43**.



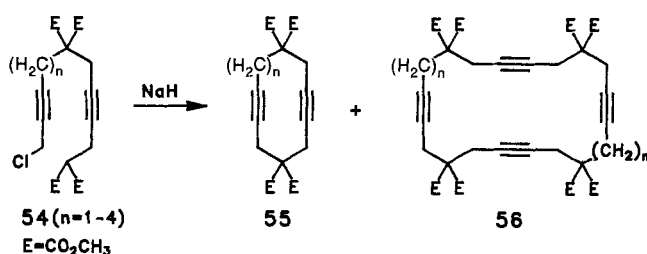
sammengefaßt^[24b]; analog wurden **39** und **40** hergestellt^[24]. Obwohl die letzte Stufe bei manchen Reaktionen nur mit 5% Ausbeute verläuft, ist dies der einfachste Weg, um zu diesen Verbindungen zu gelangen. Frühere Versuche, **41** oder **42a** herzustellen, scheiterten wahrscheinlich daran, daß die Ring-schlußreaktion in Gegenwart von Cu^I-Salzen ausgeführt wurde^[25, 26].

Weitere cyclische Dialkine, die durch nucleophile Substitutionsreaktionen über die metallierten Zwischenstufen **49** und **52** hergestellt wurden, sind die konjugierten Diene **50**^[27] bzw. **53**^[28] (Schema 3). Eine interessante Variante ist die intra-



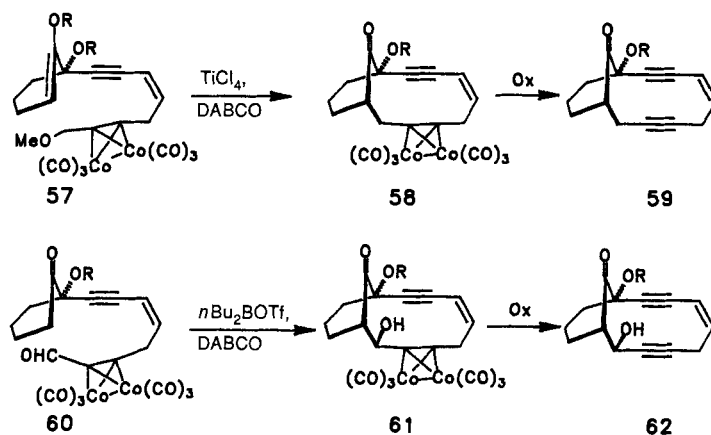
Schema 3. Tos = O₂S-C₆H₄-CH₃.

molekulare nucleophile Substitution zwischen dem C-H-aciden und dem elektrophilen Molekülteil von Verbindung **54**.



Auf diese Weise entstehen die C₁₀-C₁₃-Ringe **55** (n = 1–4)^[29]. Leider lassen sich die Estergruppen E aus **55** nur schwer oder gar nicht absplalten.

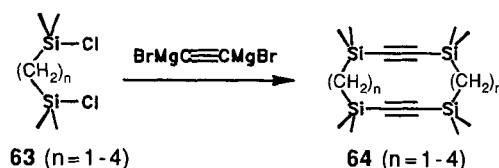
An dieser Stelle sollen auch noch zwei neuere intramolekulare Cyclisierungsreaktionen erwähnt werden, die bei der Synthese der möglichen Cancerostatica **59** und **62** (Schema 4) eingesetzt wurden^[30, 31]. Bei der Herstellung von **59** wird das [Co₂(CO)₆]-Fragment in **57** und **58** zum Erzeugen eines intermediär gebildeten Propargylkations genutzt. In **60** führt die [Co₂(CO)₆]-Komplexierung zu einer Aktivierung der Aldehydgruppe bei der Cyclisierung, diesmal durch Stabili-



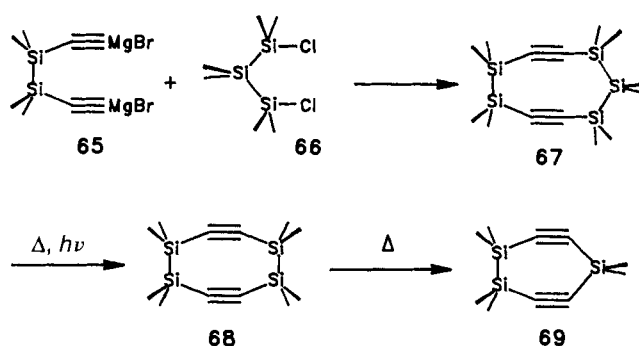
Schema 4. DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, *n*Bu₂BOTf = Di-*n*-butylbortrifluormethansulfonsäureester.

sierung einer positiven Partialladung in der Propargylposition.

Die Herstellung cyclischer Diacetylene durch nucleophile Substitution ist keineswegs auf Kohlenwasserstoffe beschränkt. So führt beispielsweise die Reaktion von Dichlordisilaalkane **63** und Alkin-Grignard-Verbindungen zu den Diinen **64**^[32]. Ebenfalls bemerkenswert ist die Synthese der



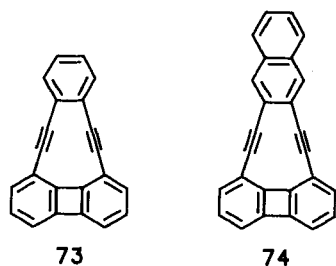
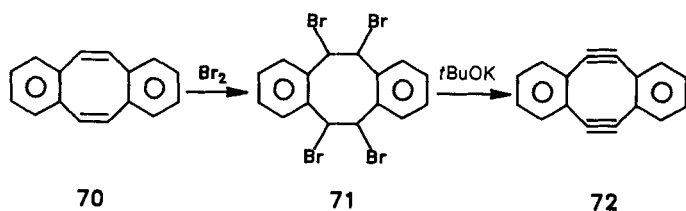
Verbindungen **67**–**69**^[33]. Überraschenderweise entsteht das gespannte Trisilacyclohepta-3,6-diin **69** durch Thermolyse aus **68**^[33]. Dieser Befund weist darauf hin, daß die Heterocyclen **67** und **68** nur wenig gespannt sein können.



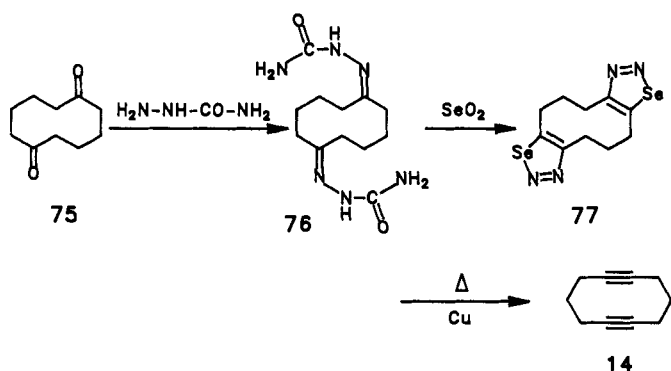
2.2. Cycloalkadiene durch Eliminierungsreaktionen

Durch Eliminierung von HBr mit einer starken Base wird beispielsweise 5,6,11,12-Tetradehydrodibenzo[*a,e*]cycloocten **72** gebildet^[34]. Analog wurden **13**^[12b] und die cyclisch konjugierten Diene **73** und **74** hergestellt^[35].

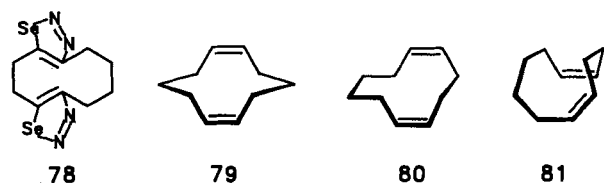
Eine weitere, wichtige Eliminierungsmethode ist das von Lalezari et al. erstmals durchgeführte Verfahren der Thermo-



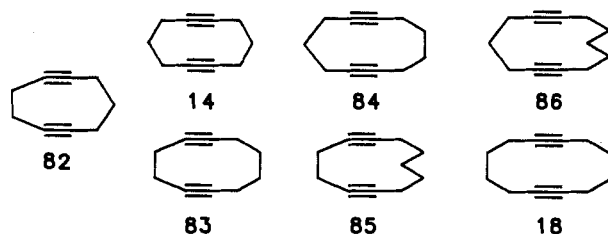
lyse von Selenadiazolen^[12, 13, 36–38]. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von 1,6-Cyclodecadiin **14**^[39a]. Ausgehend vom



1,6-Cyclodecandion **75** wird über das Bissemicarbazon **76** das Bis(selenadiazol) **77** hergestellt. Durch Thermolyse in Gegenwart von Kupferpulver entsteht aus **77** das gewünschte 1,6-Cyclodecadiin **14**. Bei dieser Reaktionsfolge wurde das zu **77** regioisomere Bis(selenadiazol) **78** nur in Spuren nachgewiesen. Wir führen dies darauf zurück, daß das *cis,cis*-1,6-



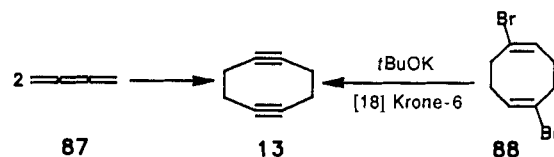
Cyclodecadien **79**^[40] laut MM2-Rechnungen stabiler ist (ca. 8 kcal mol⁻¹) als die beiden Konformere **80** und **81** von 1,5-



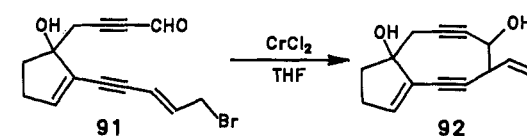
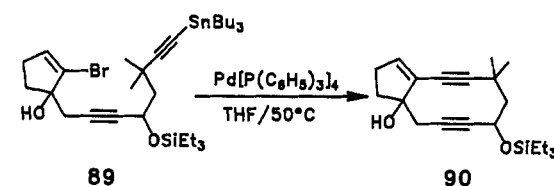
Cyclodecadien. Ausgehend von den cyclischen Dionen oder den cyclischen Inonen konnten auf diese Weise die Diacetylene **14** und **82–86** hergestellt werden^[39b].

2.3. Cycloalkadiene durch spezielle Reaktionen

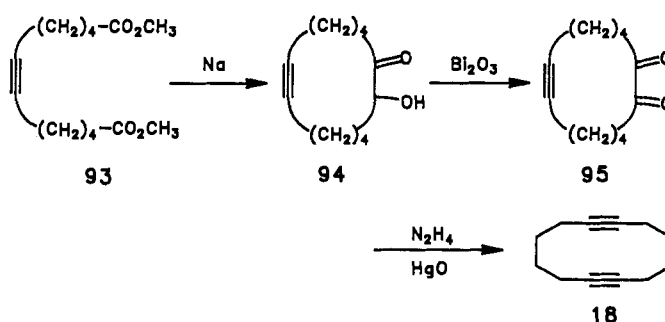
Die erste Herstellung von 1,5-Cyclooctadiin **13** gelang durch Dimerisierung von Butatrien **87**^[41]. Eine wesentlich bessere Ausbeute wird erzielt, wenn 1,5-Dibrom-1,5-cyclooctadien **88** als Ausgangsverbindung eingesetzt wird^[12b]. Zur



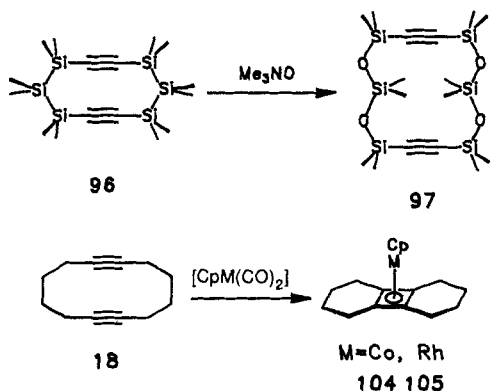
Synthese zehngliedriger Ringe wie **90**, die analog zum Neocarcinostatin gebaut sind, wurde die Pd⁰-katalysierte intramolekulare Kupplung eines Alkenylbromid-Fragments mit einem Alkynylstannan eingesetzt^[42]. Eine weitere interessante Kupplungsreaktion ist die intramolekular ablaufende Reaktion eines Allylbromids mit einer Aldehydgruppe in Gegenwart von CrCl₂^[43]. Sie führt sogar zum neungliedrigen Diin



92. Auch die Acyloinkondensation (**93** → **94**) wurde zur Herstellung von 1,7-Cyclodecadiin **18** mit akzeptablen Ausbeuten eingesetzt^[44]. Der Versuch, auf diese Weise **14** herzu-



stellen, scheiterte wahrscheinlich aufgrund der geringen Bildungstendenz von zehngliedrigen Ringen in Acyloinkondensationen. Zur Synthese des vierzehngliedrigen Rings von **97** wurde der Zehnring **96** oxidativ erweitert^[45]. Erstaunlich



ist, daß bei dieser, wahrscheinlich über mehrere Stufen ablaufenden Ringerweiterung das Endprodukt **97** in 89 % Ausbeute anfällt.

3. Strukturen und spektroskopische Eigenschaften cyclischer Diacetylene

3.1. Strukturen von cyclischen Diacetylenen

In den Tabellen 1–3 sind die wichtigsten Strukturparameter von cyclischen Diacetylenen zusammengefaßt. Von den Diinen, die strukturell untersucht worden sind, sind 1,5-Cyclooctadiin **13** und 5,6,11,12-Tetradehydrodibenzo[*a,e*]cycloocten **72** am gespanntesten. Vergleicht man die Strukturparameter von **13** und **72**, findet man eine starke Abwinkelung an den sp -Zentren der Achtringe von 20.7° bei **13** und 24.4° bei **72**. Die Abstände zwischen den Dreifachbindungen betragen 2.597 (**13**) und 2.617 Å (**72**). Weiterhin macht sich die hohe Spannung durch die Verlängerung von Bindungen bemerkbar. Die Bindungen zwischen zwei sp^2 -hybridisierten C-Atomen in **72** sind auf 1.431 Å gedehnt, die zwischen zwei sp^3 -Zentren in **13** auf 1.570 Å. Bei der Tetrasilaverbindung **68** ist ein großer Teil der Spannungsenergie durch die langen Si-Si-Bindungen abgebaut. In Einklang damit weichen die Winkel an den sp -Zentren nur noch $11\text{--}16^\circ$ ab.

Etwas kleinere Abweichungen von der linearen Anordnung (zwischen 2 und 13°) findet man bei den zehngliedrigen cyclischen 1,6-Diinen (Tab. 2). Mit Ausnahme des Diins **64** liegen diese Verbindungen im Festkörper in der Sesselkonformation vor. In Abhängigkeit von den Heteroatomen in der Klam-

Tabelle 1. Vergleich von ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln in Diacetylenen.

Verbindung	Abstände [a]	Winkel [b]	Deformation [c]	Lit.
13	2.597	159.3	20.7	[41]
72	2.617	155.7	24.3	[46]
68	3.223 3.269	168.6 164.1	11.4 15.9	[33]

[a] Transannulare Abstände in [Å]. [b] Bindungswinkel an sp -Zentren in $^\circ$. [c] Cisoide Deformation in $^\circ$.

Tabelle 2. Vergleich von ausgewählten Bindungslängen und Winkeln in zehngliedrigen Diacetylenen.

Verbindung	Abstände <i>a, b</i> [a]	Winkel [b]	Deformation [c]	Abstände <i>c</i> [d]	Lit.
14	2.991(2)	171.7(2)	8.3(2)	5.141(2)	[39 a]
21	2.909(2)	169.6(1)	10.4(1)	4.935(2)	[47]
27b	3.014(4)	171.4(3)	8.6(3)	5.244(4)	[47]
27a	2.976(3) 3.068(3)	172.7(2) 173.9(2)	7.3(2) 6.1(2)	5.422(3)	[47]
27c	3.102(2)	174.2(2)	5.8(2)	5.623(2)	[47]
37	2.983(3) 3.072(2)	171.1(2) 171.9(2) 173.7(2) 173.7(2)	8.5(2) 6.3(2)	5.352(2)	[23 a]
36	2.952(2)	170.8(1) 169.8(1)	9.2 10.2	5.137(2)	[23 b]
42a	2.996(2)	172.8(2) 171.2(2)	7.2(2) 8.8(2)	5.106	[49]
98	3.488(1)	175.1(1) 173.8(1)	4.9(1) 6.2	5.622	[50]
50a	2.795(3) 2.917(3)	177.9(2) 170.4(2)	2.1(2) 9.6(2)	–	[51]
99	2.706 3.261	166.7 174.8	13.3 5.2	–	[52]
64	3.471(2) [e] 3.449(2) [e] 3.449(2) [f] 3.446(2) [f]	176.6 [e] 176.9 [f] 177.0 [e] 176.9 [f] 178.3 [e] 176.5 [f] 175.9 [e] 177.3 [f]	0 0	5.906 [e] 6.142 [f]	[53]

[a] Transannulare Abstände *a, b* in [Å]. [b] Bindungswinkel an den sp -Zentren in $^\circ$. [c] Cisoide Deformation in $^\circ$. [d] Abstände *c* zwischen den Positionen 1 und 6 in [Å]. [e] Abstände in der Wannenkonformation oder [f] in der Sesselkonformation.


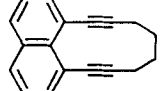


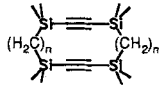
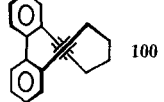
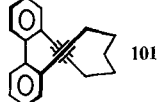
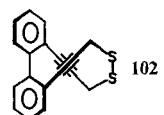
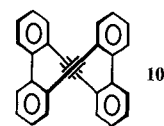
mer schwanken die transannularen Abstände der Dreifachbindungen zwischen 2.91 Å und 3.5 Å. Bemerkenswert ist auch, daß die Substituenten am Stickstoff bei **36**^[23b] und **37**^[23a] die axiale Stellung im Festkörper bevorzugen. Dies trifft im Falle des 1,6-Diazacyclodeca-3,8-diin-Rings auch für größere Reste, beispielsweise Isopropyl- und *tert*-Butylgruppen^[48] zu. Auch bei den elf- und zwölfgliedrigen Ringen (Tab. 3) beobachtet man eine Abweichung von $4\text{--}9^\circ$ an den sp -Zentren.

Die Konformationen von **17** und **21** wurden bereits früher von J. Dale anhand der Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen diskutiert^[40].

3.2. Photoelektronenspektren von cyclischen Diacetylenen

Der Einfluß der Länge des Verbindungsstücks zwischen den Dreifachbindungen auf die transannularen Wechselwir-

Tabelle 3. Vergleich von ausgewählten Bindungslängen und Winkel bei elf- und zwölfgliedrigen Diacetylenen.

Verbindung	Abstände a, b [Å]	Winkel- diff. [°]	Winkel [°]	Lit.
 31	2.778(5) 3.661(5)	7.4(4) 6.8(4)	0	[54]
 50b	2.824 3.291	5.2 4.7	25.6	[51]
 18	4.06	6.2(1)	24	[39 a]
 41	3.356(1)	5.6(1) 6.8(1)	0	[49]
 64 ($n = 2$)	4.850(1)	6.2(1) 6.5	0	[53]
 100	3.036 3.108	8.7	48	[55, 56]
 101	3.051 3.411	4.1 4.6	58	[55]
 102	3.011 3.408	5.3	58	[55, 57]
 103	2.85	6.2	53	[58]

[a] Transannuläre Abstände a, b in [Å]. [b] Abweichungen vom 180° -Winkel an den sp -Zentren in [°]. [c] Überkreuzungswinkel.

kungen läßt sich sehr gut mit der PE-Spektroskopie untersuchen; dies kann man am besten durch den Vergleich der PE-Spektren von **13**^[59] und **14**^[39] zeigen (Abb. 3). Die in Abbildung 2 (Abschnitt 1) gemachte Voraussage wird insofern bestätigt, als daß beim Achtring **13** die Bande für π_i^+ bei geringerer Energie als diejenige für π_i^- gefunden wird, während bei **14** die Bande, die dem π_i^- -MO zugeordnet wird, bei der niedrigsten Energie gemessen wird. Im Gegensatz zu **13** beobachtet man bei **14** eine große Aufspaltung (1.5 eV) zwi-

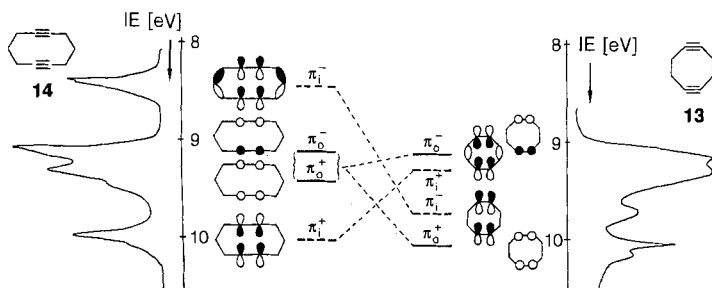


Abb. 3. Vergleich der ersten Banden der PE-Spektren von **13** und **14**.

schen π_i^+ und π_i^- . Analoge Aussagen treffen für den Vergleich zwischen den PE-Spektren von **50a** und **50b** zu^[60]. In Abbildung 4 sind die ersten Banden der PE-Spektren einiger cyclischer Dialkine miteinander verglichen. Man ersieht dar-

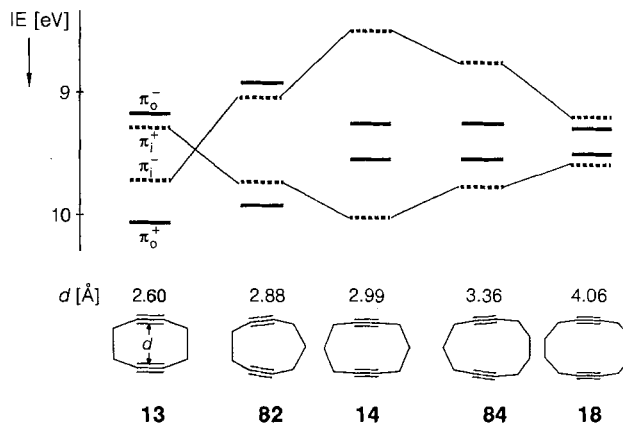


Abb. 4. Vergleich der ersten Banden der PE-Spektren von **13**, **14**, **18**, **82** und **84**.

aus, daß die Aufspaltung der π_i -Niveaus ihr Maximum beim zehngliedrigen Ring **14** erreicht und mit zunehmender Kettenlänge der Klammer wieder kleiner wird. Die Aufspaltung der π_o -Niveaus bleibt ab einem Abstand d von ca. 3 Å zwischen den Dreifachbindungen nahezu konstant. Bei den PE-Spektren der Zehnring-Heterocyclen (Abb. 5) wird, mit Ausnahme von **21**, jeweils das HOMO durch die Heteroatome (n) bestimmt. Die Energieaufspaltung zwischen den in-

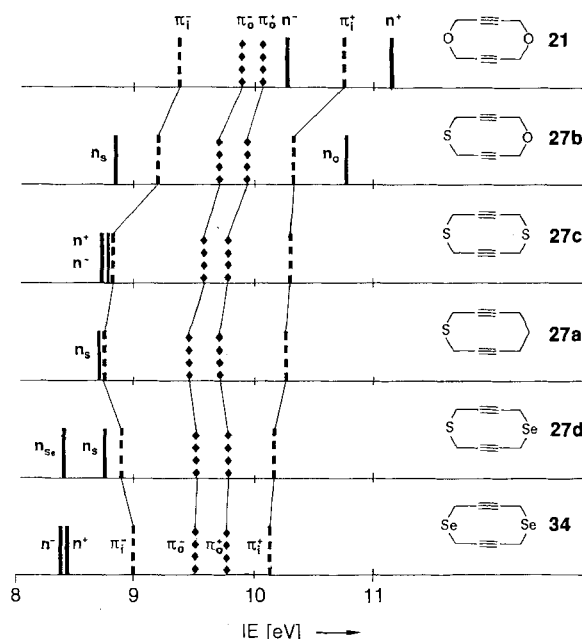


Abb. 5. Vergleich der ersten Banden der PE-Spektren der Heterodiene **21**, **27a-d** und **34**.

plane- (π_i) -MOs schwankt zwischen 0.9 und 1.5 eV. Die PE-spektroskopische Untersuchung an den Endiinen **39** und **40** sowie den Diendiinen **41**–**43** ergab, daß die π_i^+ - und π_o^+ -Linearkombinationen der Dreifachbindungen beträchtlich durch die π -MOs der Doppelbindungen beeinflusst werden (Homokonjugation)^[24].

4. Reaktionen mit Metallverbindungen

4.1. Komplexbildung

Abbildung 3 zeigt, daß bei 1,6-Cyclodecadiin **14** das höchste besetzte MO (π_i^-) in der Molekülebene liegt. Deshalb sollte der Angriff eines elektrophilen Teilchens bevorzugt in dieser Ebene erfolgen^[11]. Um diese Voraussage zu verifizieren, setzten wir cyclische Diacetylene mit Übergangsmetallverbindungen, beispielsweise Silbertrifluormethansulfonat $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ und Kupfertrifluormethansulfonat $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ um^[61]. Die Umsetzung der cyclischen Diene **14**, **17** und **18** mit $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ in THF ergibt einen farblosen, unlöslichen 1:1-Komplex. Analoges gilt für die Niederschläge, die bei der Reaktion von **14** und **18** mit $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ entstehen^[61]. Die charakteristischen IR- und NMR-Daten der Acetylene werden durch die Komplexbildung mit Ag^+ und Cu^+ nur wenig verändert.

Die Struktur von $[(\text{C}_{10}\text{H}_{12})\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_n$ im Kristall zeigt eine zweidimensionale Schichtstruktur, bei der die Ag-Atome in der Molekülebene zwischen den sesselförmigen 1,6-Cyclodecadiinringen sitzen (Abb. 6). Dieses Experiment be-

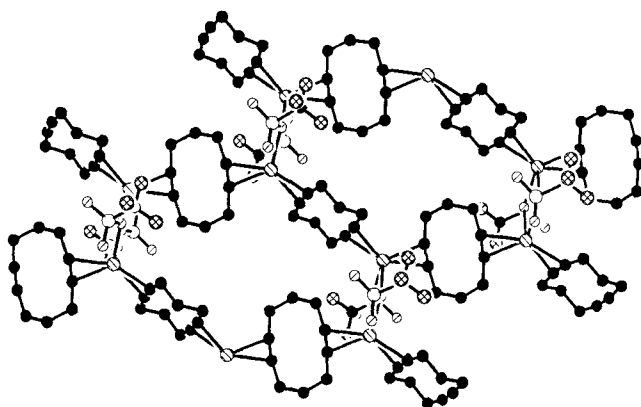


Abb. 6. Ausschnitt aus der Polymerstruktur von $[(\text{C}_{10}\text{H}_{12})\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_n$ (Aufsicht). Kohlenstoff ●, Silber ○, Sauerstoff ⊗, Schwefel ○, Fluor ◊.

stätigte die oben genannte Voraussage. Röntgenstrukturanalysen von $[(\text{C}_{12}\text{H}_{16})\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_n$ und $[(\text{C}_{12}\text{H}_{16})\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_n$ ergaben Zwölfringe, die durch Silber- bzw. Kupfer-Ionen verknüpft sind. Da bei diesen Komplexen jeder Triflatligand zwei seiner drei Sauerstoffatome an unterschiedliche Metallzentren koordiniert hat, entsteht eine dreidimensionale Raumstruktur. Auch im Falle von $[(\text{C}_{14}\text{H}_{20})\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_n$ ist das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse eine Polymerstruktur. In Abbildung 7 sind

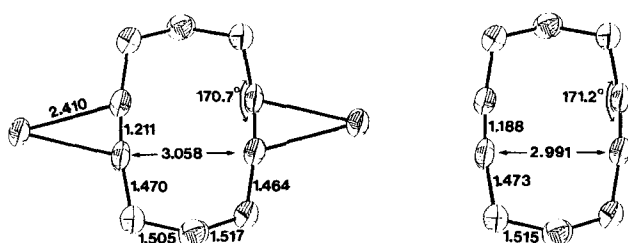


Abb. 7. Vergleich der unkomplexierten (rechts) und komplexierten (links) Struktur von 1,6-Cyclodecadiin **14**.

die wichtigsten Strukturparameter von Cyclodecadiin **14** in freier und in komplexierter Form miteinander verglichen. Man findet eine geringe Verlängerung der Dreifachbindung im Komplex und eine geringfügige Vergrößerung des transanularen Abstandes. Dies spricht ebenso wie die spektroskopischen Daten für eine lockere Koordination.

Die cyclischen Diacetylene mittlerer Ringgröße ergeben mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ rot gefärbte Bis(hexacarbonyldicobalt)-Komplexe^[62]. Bei dieser Komplexbildung tritt, wie erwartet, eine starke Änderung der Strukturparameter des cyclischen Diacetylen auf. Als Beispiel zeigt Abbildung 8 den Komplex mit 1,6-Cyclodecadiin **14** als Ligand. Die Co_2C_2 -Tetra-

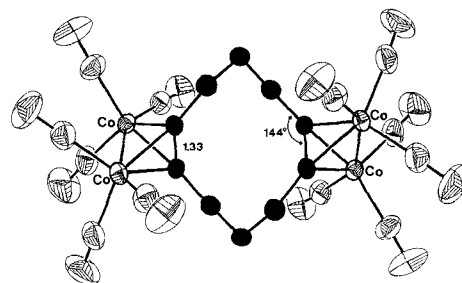
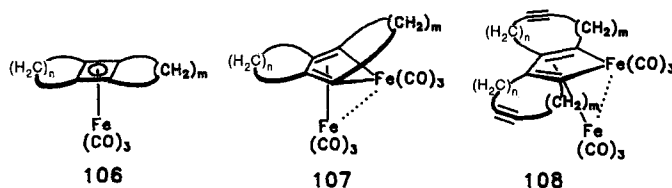


Abb. 8. Struktur von $[(\text{C}_{10}\text{H}_{12})(\text{Co}_2(\text{CO})_8)_2]$. Die Kohlenstoffatome des 1,6-Cyclodecadiin-Rings sind schwarz hervorgehoben.

hedranstruktur ist deutlich sichtbar. Durch die Vergrößerung der Abstände zwischen den ehemaligen sp-Zentren und die Abwinkelung an diesen Kohlenstoffatomen wird die Konformation des Zehnrings stark verändert. Bis(hexacarbonyldicobalt)-Komplexe wurden von **14**, **18** und **82–86**^[62] sowie **41** und **42**^[24a] hergestellt. Sie erwiesen sich alle im festen Zustand als sehr stabil. Über die Komplexbildung von cyclischen Monoalkinen wurde bereits früher berichtet^[63].

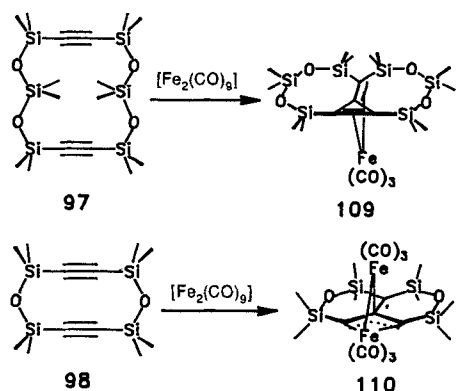
4.2. Reaktionen unter Cyclobutadienbildung

Die Reaktionen von cyclischen Diacetylenen wie **17** und **18** mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$, Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium $[\text{CpRh}(\text{CO})_2]$ und Pentacarbonyleisen $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ wurden von King et al.^[65–68] studiert. In Ausbeuten zwischen 40 und 80 % bei Co sowie zwischen 15 und 70 % bei Rh entstanden tricyclische Cyclobutadien-Komplexe; ein Beispiel dafür ist die Reaktion zwischen 1,7-Cyclododecadiin **18** und $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) unter Bildung von **104** und **105**^[64–66]. Mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

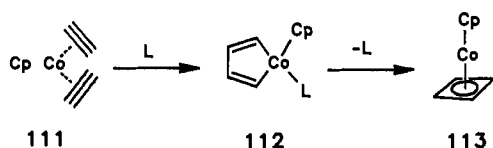


und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ haben die Reaktionen mit cyclischen Diacetylenen einen komplexeren Verlauf: Neben den tricyclischen Cyclobutadien-Komplexen wie **106** konnten noch Produkte mit den komplizierten Strukturen der Fe_2 -Komplexe **107** und **108** isoliert werden^[67, 68].

Die Reaktion der beiden Silaoxadiene **97** und **98** weicht von der der Carbocyclen ab. Die Umsetzung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ und **97** liefert den Komplex **109** in 45% Ausbeute, der als $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Komplex einer Methylencyclopropen-Einheit betrachtet werden kann^[69]. Die analoge Reaktion von **98** führt in 34% Ausbeute zu dem Trimethylenmethan-Komplex **110**^[69].



Für den Mechanismus der Reaktion zweier Alkineinheiten zu Cyclobutadien in Gegenwart von $[\text{CpCoL}_2]$ oder $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ wird angenommen, daß zunächst aus dem Diacetylen-Komplex **111** der Metallacyclus **112** entsteht, aus dem sich dann der Cyclobutadien-Komplex **113** bildet. Diese

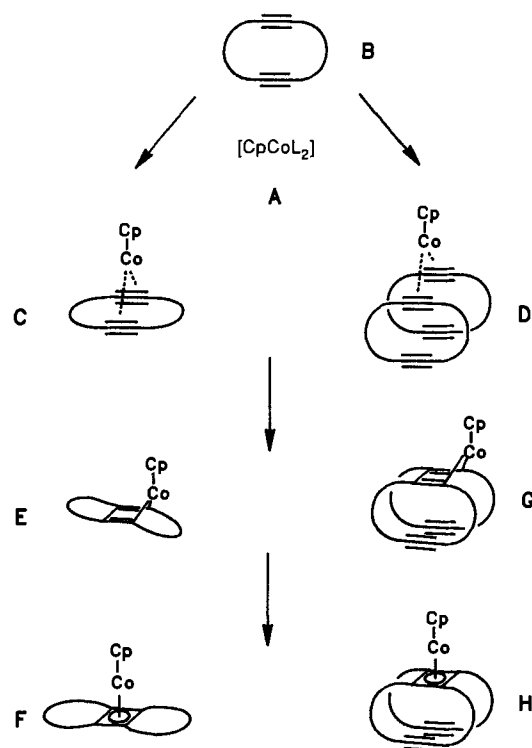


mechanistische Annahme unterstützen MO-Rechnungen, die aussagen, daß der direkte Übergang von **111** zu **113** symmetrieverboten sein sollte und deshalb nur nach Zuführen einer erheblichen, elektronischen Aktivierungsenergie ablaufen sollte^[70, 71]. Weiterhin werden diese Ergebnisse durch Arbeiten von Wakatsuki und Yamazaki et al. untermauert, die Cobaltacyclen vom Typ **112**, stabilisiert durch Phosphanliganden, isolieren konnten^[72–75].

Überträgt man die Reaktionsfolge **111** \rightarrow **112** \rightarrow **113** auf cyclische Diacetylene **B** (Schema 5), so folgt daraus, daß bei kurzen Verbindungsstücken zwischen den Dreifachbindungen die intramolekulare Ringbildung (**C** \rightarrow **E** \rightarrow **F**) stark gehindert sein sollte (**E** ist eine *anti*-Bredt-Verbindung). Ein alternativer Reaktionsweg dazu wäre die intermolekulare Cyclobutadienbildung (**D** \rightarrow **G** \rightarrow **H**).

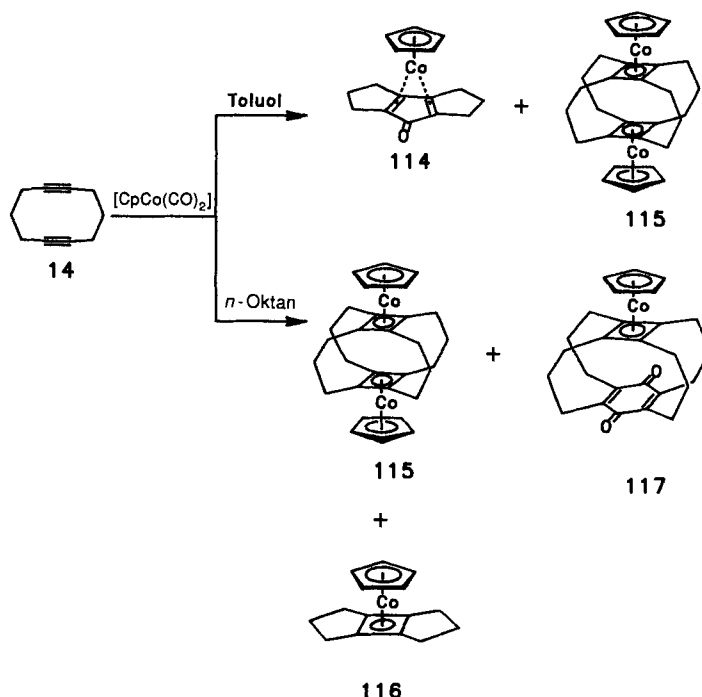
Um diese Überlegungen zu überprüfen, setzten wir 1,6-Cyclodecadiin **14** mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ um^[11]. Als Hauptprodukt entsteht bei der Reaktion in *n*-Oktan das durch zwei $[\text{CpCo}]$ -Fragmente stabilisierte Superphan von Cyclobutadien **115** in 12% Ausbeute^[76]. Als Nebenprodukte wurden noch der tricyclische Cyclobutadien-Komplex **116** (6%) und das gemischte Cyclophan **117** (0.7%) isoliert^[76, 77]. In Toluol wird neben **115** (2%) noch **114** (5%) gebildet.

In den Abbildungen 9–11 sind die Strukturen der Co-Komplexe **115**–**117** gezeigt, wie sie sich aus Röntgenstrukturuntersuchungen ergeben^[76–78]. Die Cyclobutadienringe



Schema 5. Reaktion cyclischer Diacetylene mit $[\text{CpCoL}_2]$.

und die sie verknüpfenden Propanobrücken zeigen C_{4h} -Symmetrie. Diese lokale Symmetrie ist bei allen Superphanen zu beobachten, die aus **14** oder **42b** hergestellt wurden. In **115**



(Abb. 9) sind die beiden komplexierten Cyclobutadien-Einheiten relativ nahe beieinander (2.95 Å). Bei **116** fällt auf, daß die Propanobrücken alternierende Bindungslängen im Cyclobutadienring hervorrufen. (Normalerweise sind komplexierte Cyclobutadiene quadratisch^[66].) Im rot gefärbten, gemischten Cyclophan **117** sind im Chinonring die CO-

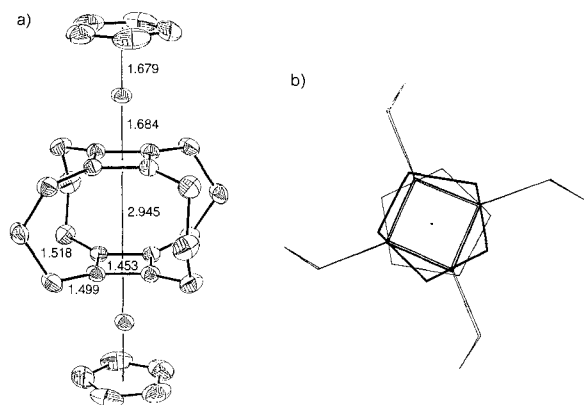


Abb. 9. Molekülstruktur von **115**. a) Seitenansicht, b) Sicht von oben.

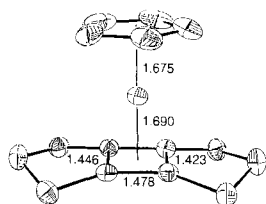


Abb. 10. Wichtigste Strukturparameter von **116**.

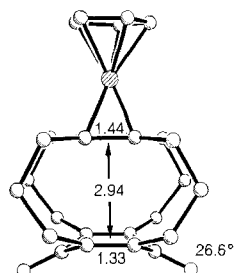
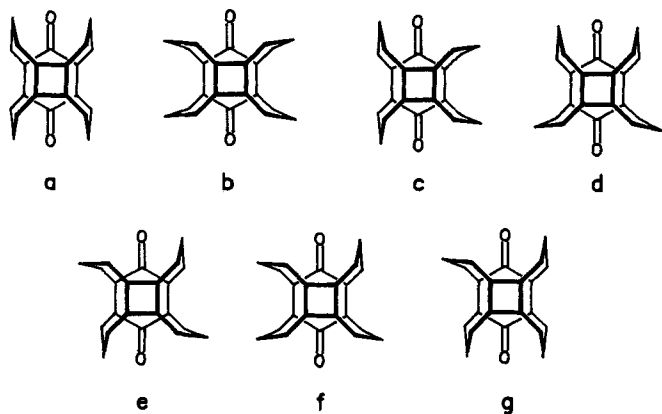


Abb. 11. Seitenansicht der Struktur von **117**.

Gruppen etwa 27° aus der C-C-Doppelbindungsebene herausgedreht. Von den möglichen Konformationen der Propanobrücken (Schema 6) liegt im Festkörper Konformation **a** vor.



Schema 6. Konformation der Propanobrücken im Co-Komplex **117**.

Um festzustellen, welchen Einfluß der substituierte Cyclopentadienylligand am Co auf die intermolekulare Reaktion zwischen **14** und $[\text{R-Cp-Co(cod)}]$ hat, wurden die Komplexe

118–121 mit **14** unter vergleichbaren Bedingungen (*n*-Oktan, Rückfluß) umgesetzt^[79]. Man findet die in Abbildung 12 angegebene Korrelation zwischen den Ausbeuten der Superphanverbindungen **122** und den relativen ^{59}Co -NMR-Verschiebungen^[79]. Dabei wurden die ^{59}Co -NMR-Verschiebungen

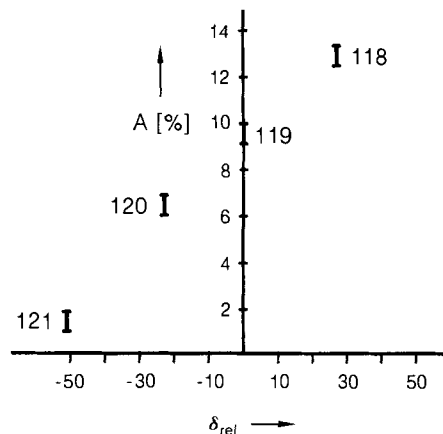
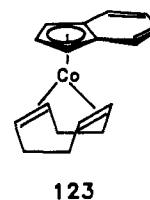
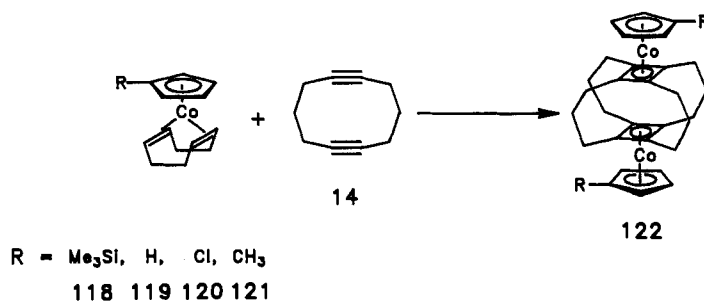
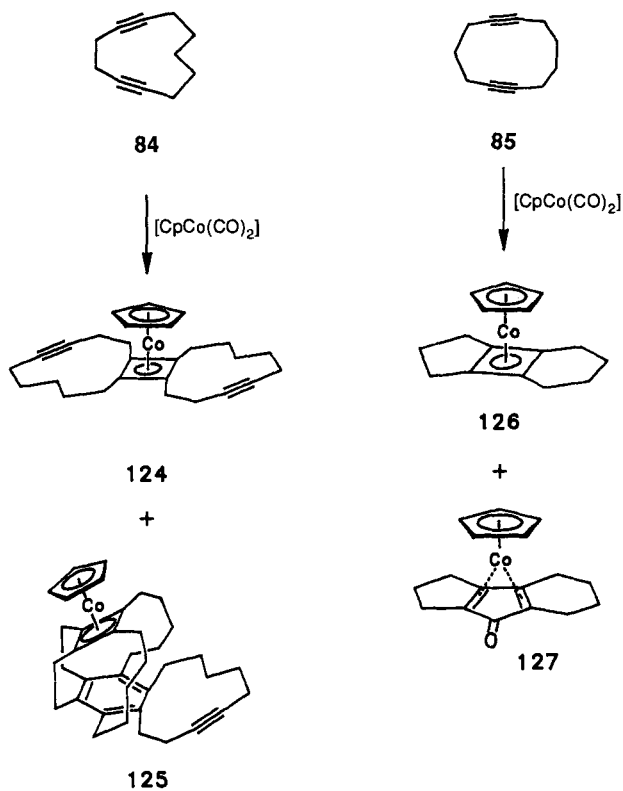


Abb. 12. Korrelation zwischen den erhaltenen Ausbeuten *A* bei der Reaktion von 1,6-Cyclodecadiin **14** mit den $[(\eta^5\text{-R-C}_5\text{H}_4)\text{Co(cod)}]$ -Komplexen **118–121** und der relativen Verschiebung von $\delta^{59}\text{Co}$. $\delta_{\text{rel}} = \delta^{59}\text{Co}(\text{Co-R}) - \delta^{59}\text{CoCp}$.

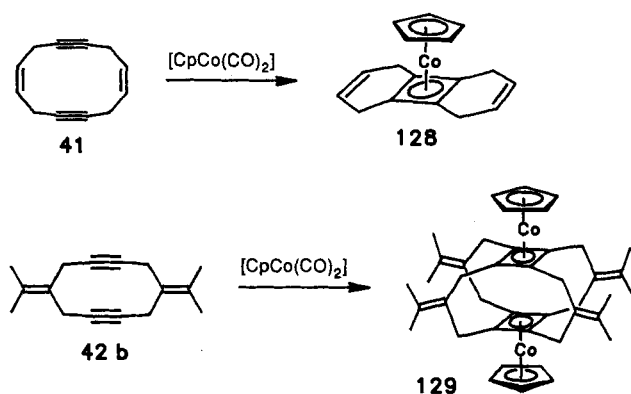
gen in der Reihe der $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{Co(cod)}]$ -Komplexe jeweils auf die Stammverbindung $[\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co}) = 0]$ bezogen. Auf solche Korrelationen hat als erster Bönemann aufmerksam gemacht^[9b]. Die Reaktion zwischen **123** und **14** ergab Ausbeuten zwischen 25% und 30% an dem entsprechenden Superphan mit Indenyl-Co-Substituenten^[79].



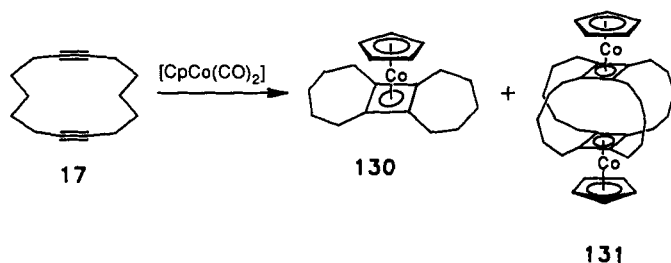
Die Umsetzungen der elfgliedrigen Diene **84** und **85** mit $[\text{CpCo(CO)}_2]$ wurden ausgeführt, um die Konkurrenz von intra- und intermolekularer Cyclobutadienbildung in Abhängigkeit von der Ringspannung zu untersuchen. Mit dem gespannten Diin **84** werden die zwei Produkte **124**, **125** einer intermolekularen Reaktion isoliert^[80]. Das weniger gespannte **85** liefert die intramolekularen Produkte **126** (32%) und **127** (2.5%). Auch bei den Diendiinen **41** und **42b** liefert die weniger gespannte Verbindung **41** das intramolekulare Reaktionsprodukt **128** (56%), während die Reaktion zwischen



42b und $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ in 10% Ausbeute das komplexierte Superphan **129** ergibt^[81]. Außer der Ringspannung muß es jedoch noch weitere (bisher nicht bekannte) Faktoren geben,

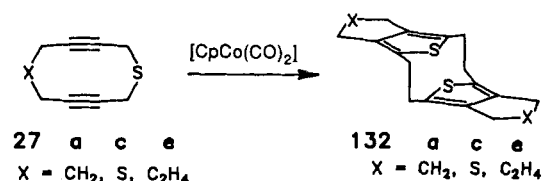


die das Reaktionsgeschehen beeinflussen, da auch das nicht gespannte 1,8-Cyclotetradecadiin **17** neben dem intramolekularen Produkt **130** (17%)^[64] ein komplexiertes Superphan **131** (5%) bildet^[82]. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß die Reaktion von **18** mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ nur zum tricyclischen Produkt **104** (86% Ausbeute) führt^[64].

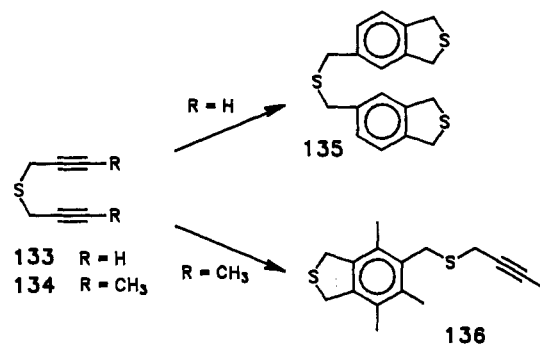


4.3. Reaktionen zwischen $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ und Heterodiinen

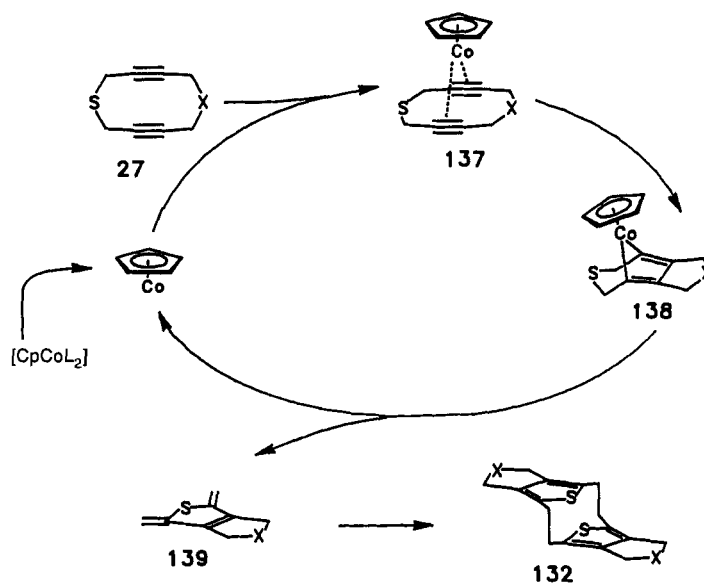
Die überraschenden Reaktionen, die vor allem zehngliedrige Diene zeigten, legten es nahe, auch Heterodiene zu untersuchen. Unsere ersten Umsetzungen von **21** mit $[\text{CpCoL}_2]$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}$) verliefen enttäuschend, da nur polymere Produkte entstanden^[83]. Ganz anders verhielten sich die Schwefelverbindungen **27a, c, e**. Die Reaktion verlief schon mit katalytischen Mengen an $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ unter Bildung des Thiophenophans **132** (12% bei **27a** und **27c**)^[18, 84]. Die



Konfiguration des Thiophenophans wurde im Falle von **132c** durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert^[84]. Wie bei den carbocyclischen Diinen wurde auch hier der Einfluß der Ringgröße auf den Reaktionsverlauf untersucht. Bei **27e** geht die Ausbeute an Thiophenophan **132e** auf 6% zurück. Die $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition steht bei den offenkettigen Diinen **133** und **134** im Vordergrund, und es entstehen die Produkte **135** bzw. **136**^[18].



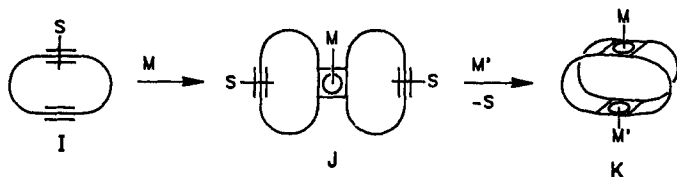
Zur Deutung der Reaktion zum Thiophenophan **132** nehmen wir an, daß zunächst die CO- oder cod-Liganden aus $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ bzw. $[\text{CpCo}(\text{cod})]$ durch das cyclische Diacetyl-



len verdrängt werden und **137** entsteht, in dem beide Acetylenfragmente an das Cobalt η^2 -gebunden sind. Als nächster Schritt wird die oxidative Addition zu **138** postuliert. Um zum Thiophenophan **132** zu gelangen, muß, ausgehend von **138**, der Schwefel den Platz des Cobaltatoms einnehmen: entweder durch eine doppelte dyotrope Umlagerung^[85], oder über eine Koordination des Schwefels am Metall. Das entstehende Produkt **139** sollte zum [2,2](2,5)Thiophenophan **132** dimerisieren. Das bei der Reaktion **138** \rightarrow **139** freiwerdende [CpCo]-Fragment kann wiederum mit Diacetylen den Komplex **137** bilden und den Cyclus von neuem starten. Deshalb sind auch nur katalytische Mengen [CpCoL₂] notwendig. Auch der Befund, daß größere Ringe zu einer [2 + 2 + 2]-Cycloaddition führen^[18b], wäre damit vereinbar.

5. Stufenweise Synthese von Superphanen

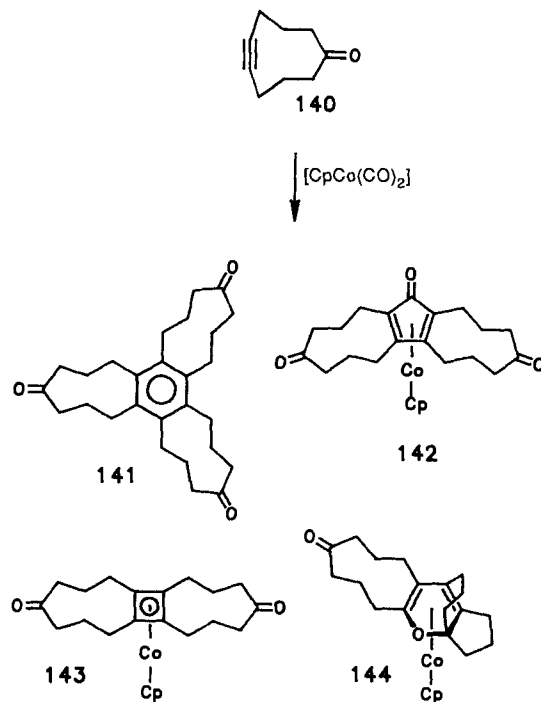
Unsere bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die einstufige Cyclobutadien-Superphan-Bildung bevorzugt bei 1,6-Cyclodecadienen erfolgt und daß als Template bisher nur [CpCoL₂]-Verbindungen fungieren. Die Verallgemeinerung der Synthese dieser Superphan-Komplexe ist dann möglich, wenn es gelingt, ein monogeschütztes Diacetylen (**I** in Schema 7) zu dimerisieren und dann intramolekular zu cyclisieren (**J** \rightarrow **K**).



Schema 7. S = Schutzgruppe, M = Komplexfragment.

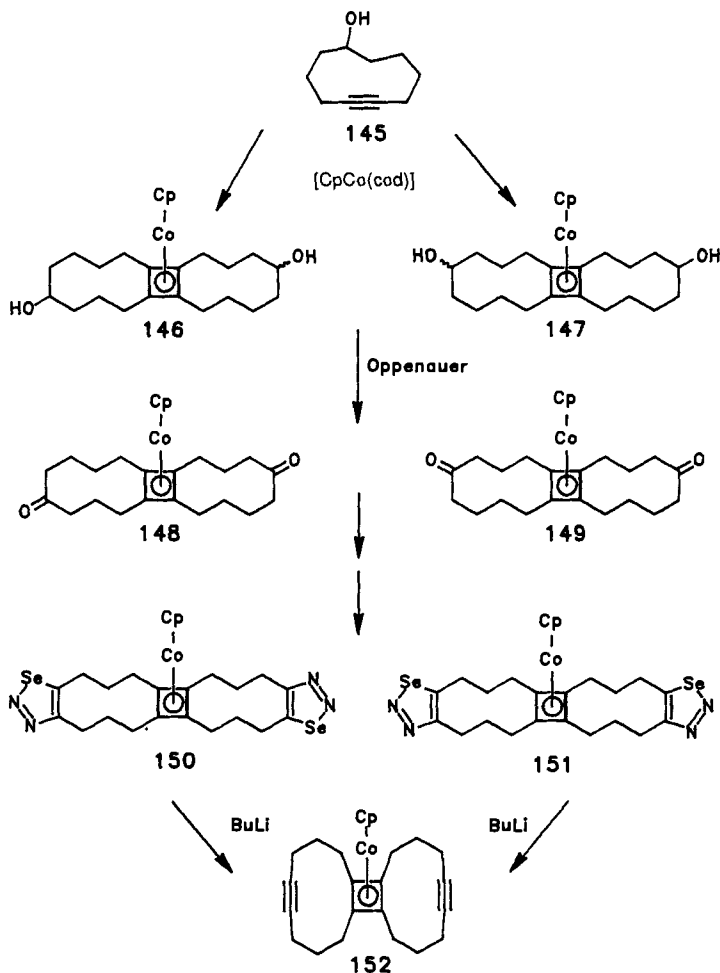
Unsere ersten Versuche, mit [Co₂(CO)₆] monogeschützte Diacetylene zu dimerisieren, schlugen fehl, denn beim Erhitzen mit [CpCo(CO)₂] trat Disproportionierung ein^[62]. Auch der Einsatz von Inonen führte hauptsächlich zur Trimerisierung und nur zu einem geringen Bruchteil zum gewünschten Dimerisierungsprodukt^[86]. Am Beispiel von 5-Cyclonononon **140** ist dies in Schema 8 gezeigt. Überraschenderweise entstand **144** über eine [2 + 2 + 2]-Cycloaddition mit einer CO-Doppelbindung als Komponente. Aufgrund dieser Beobachtung übertrugen wir diese Reaktion auch auf offenkettige Systeme^[86], um so metallkomplexierte 2H-Pyrane herzustellen^[87].

Der Einsatz von 5-Cyclodecinol **145** führte schließlich zur stufenweisen Synthese von metallstabilisierten Cyclobutadien-Superphanen^[88]. Der Cyclus **145** wird mit [CpCo(cod)] zu einem Gemisch der isomeren Alkohole **146** und **147** dimerisiert (ca. 40 %). Das Gemisch der durch Oppenauer-Oxidation erhaltenen Ketone **148** und **149** kann getrennt werden; zur weiteren Reaktionsführung ist dies aber nicht nötig. Die Umsetzung mit Semicarbazid und SeO₂ führt in guter Ausbeute zu zwei isomeren Selenadiazolen, obwohl vier Regioisomere denkbar wären. Eine mögliche Erklärung für die ausschließliche Bildung von **150** und **151** liefert die Konformation von **148** im Festkörper (Abb. 13 rechts). Das



Schema 8. Versuche zur Dimerisierung von Inonen.

Konformationsminimum von 1,6-Cyclodecadien **79**^[40] (Abb. 13 links) zeigt eine große geometrische Ähnlichkeit zur Konformation der Zehnringe in **148**. Daraus schließen wir, daß die Bildung der Doppelbindungen der Selenadiazol-



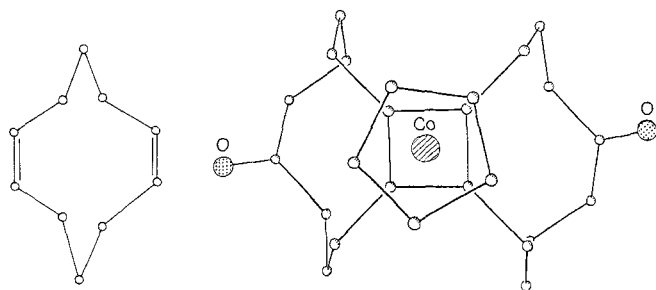


Abb. 13. Vergleich der durch Röntgenstrukturanalyse [78] ermittelten Konformationen von **148** (rechts) und 1,6-Cyclodecadien **79** (links).

ringe in Analogie zu **79** bevorzugt in 6-Stellung zum Cyclobutadienring erfolgt. Die Fragmentierung des Gemisches mit BuLi führt zum gewünschten Diin **152**. Eine Röntgenstrukturanalyse an **152** zeigt [78] (Abb. 14), daß die beiden

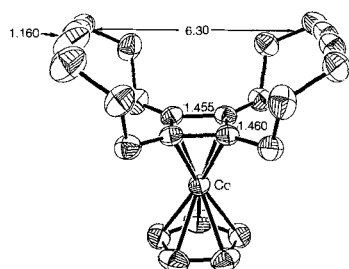
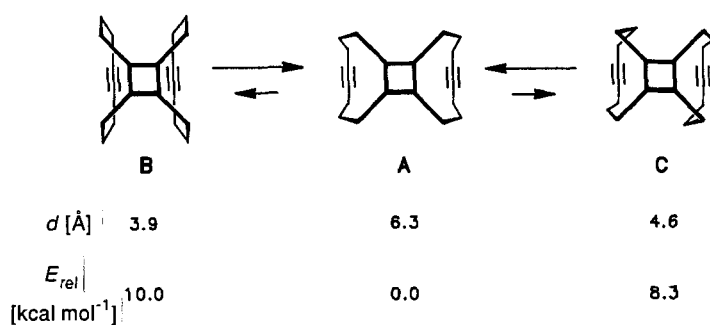


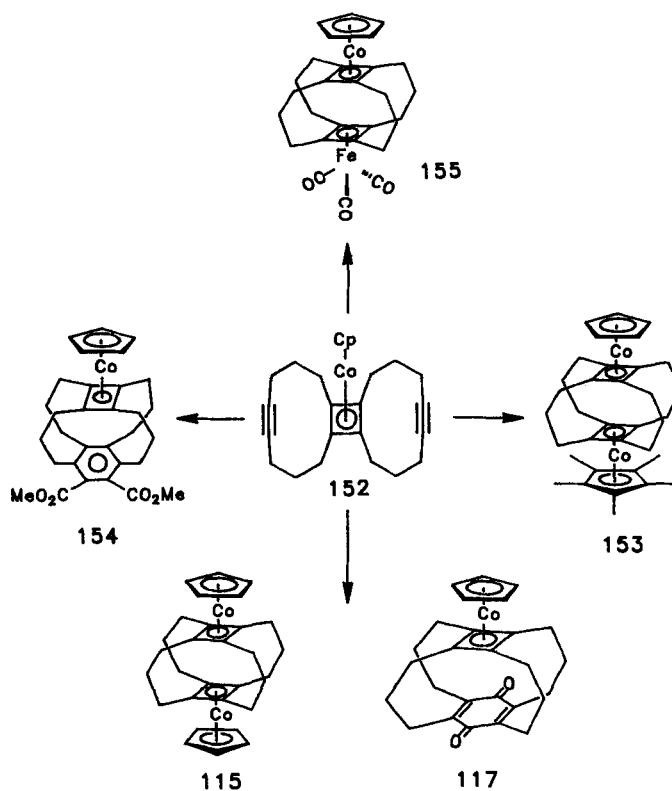
Abb. 14. Struktur von **152** [78].

Dreifachbindungen einen Abstand von 6.3 Å voneinander haben, parallel zueinander angeordnet sind und in den gleichen Halbraum ragen. Modellrechnungen (AM1) zur Konformation am Kohlenwasserstoffteil des Cyclobutadien-Komplexes **152** ergeben neben dem globalen Minimum **A** zwei lokale Minima **B** und **C**, die um 10.0 bzw. 8.3 kcal mol⁻¹ energiereicher sind und bei denen die Abstände *d* zwischen den Dreifachbindungen 3.9 bzw. 4.6 Å betragen.



Schema 9 zeigt, daß sich **152** zu einer ganzen Reihe vierfach überbrückter metallstabilisierter Cyclobutadienophane umsetzen läßt. Die Reaktion mit [CpCo(CO)₂] ergibt das Superphan **115** mit 80% Ausbeute. Bemerkenswert ist, daß diese Reaktion wesentlich schneller abläuft als die entsprechende Reaktion ausgehend vom Diin **14** (vgl. Abschnitt 4.2). Diese Beobachtung unterstützt unsere Hypothese, daß **152** ein Intermediat der Reaktion von **14** mit [CpCo(CO)₂] zu **115** ist. Interessant ist noch, daß die Umsetzung mit [Cp*Co(CO)₂]

(Cp* = C₅Me₅) ebenfalls in guten Ausbeuten zu **153** führt. Auch der gemischte Superphan-Komplex **155** läßt sich, wenn auch nur mit 8% Ausbeute, aus **152** und [Fe(CO)₅] erhalten. Die Propanobrücken von **155** haben nach einer Röntgenstruktur-Untersuchung an Einkristallen dieselbe Konformation wie diejenigen von **115**. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Cyclobutadienrings und dem Fe-Atom (1.77 Å) ist gleich dem in dem kürzlich hergestellten [2.2](1,3)-Cyclobutadienophan, bei dem beide Cyclobutadienringe durch eine [Fe(CO)₃]-Einheit komplexiert sind [89].



Schema 9. Cyclisierungsreaktionen des Co-Komplexes **152**.

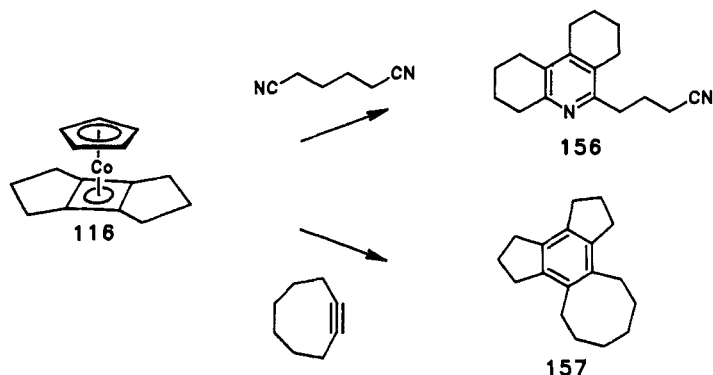
Der Abstand zwischen den beiden Cyclobutadienringen in **155** beträgt 2.98 Å, d.h. er ist nahezu identisch mit dem in **115**. In Gegenwart von [CpCo(CO)₂] und Acetylendicarbonsäuredimethylester läßt sich aus **152** noch das gemischte Cyclophan **154** (5%) isolieren.

6. Reaktionen einiger Cyclobutadiencyclopentadienylcobalt-Komplexe

6.1. Reaktionen „rechteckiger“ Cyclobutadienkomplexe

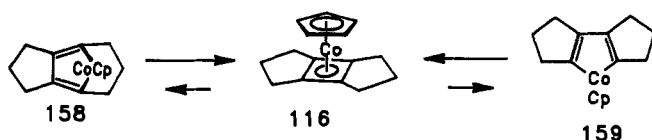
Die stark alternierenden Bindungslängen im Cyclobutadienteil von [CpCo(C₁₀H₁₂)] **116** sind ungewöhnlich [76], da komplexierte Cyclobutadiene normalerweise eine quadratische Struktur haben [66]. Wir vermuteten deshalb, daß die Reaktivität von **116** im Vergleich zu Komplexen mit quadratischer Cyclobutadieneinheit erhöht sein sollte. In der Tat wurde diese Vermutung bestätigt. Die Umsetzung von **116** mit Reagentien, die Dreifachbindungen enthalten (Schema 10) lieferten unter Erweiterung des Cyclobutadienrings

die entsprechenden unkomplexierten 6 π -Systeme **156** und **157**^[90]. Auch im Falle des tricyclischen Cyclobutadien-Komplexes **104** (siehe Abschnitt 4.2), in dem die Bindungslängen im Vierring wesentlich ausgeglichener sind, findet man analoge Ringerweiterungen^[90].



Schema 10. Reaktionen von **116** mit Reagentien, die Dreifachbindungen enthalten.

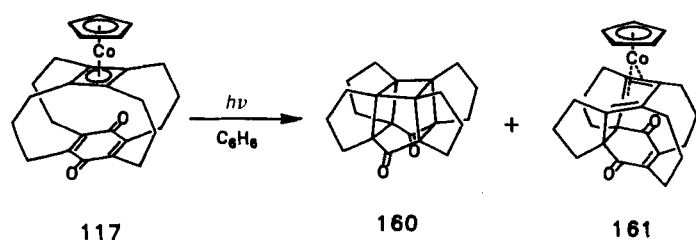
Zur Deutung des reaktiven Verhaltens von **116** und **104** nehmen wir an, daß der Cobaltkomplex **116** mit den Cobaltacyclopentadien-Derivaten **158** und **159** im Gleichgewicht steht. Dieses Gleichgewicht entspricht einer Alkinmetathese, für die metallstabilisierte Cyclobutadiene als Zwischenstufen diskutiert werden^[91]. Die Cycloaddition einer weiteren Dreifachbindung gelingt entweder direkt an **116** oder an **159** über eine Koordination am Cobaltzentrum. Auch die Bildung von



Cyclopentadienon-Derivaten bei Reaktionen mit cyclischen Diacetylenen und $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (vgl. beispielsweise das Entstehen von **114**, **117** und **127**) läßt sich auf diese Weise gut erklären.

6.2. Reaktionen des Cyclobutadien-Chinon-Superphans

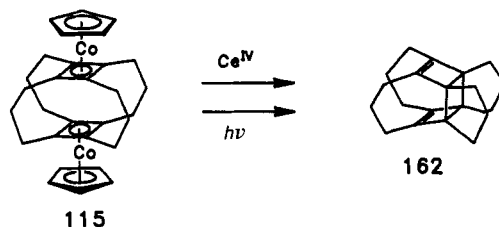
Das Bestrahlen von $[\text{CpCo}\{\text{C}_4(\text{C}_3\text{H}_6)_4\text{C}_6\text{O}_2\}]$ **117** ergibt ein farbloses und ein orangefarbenes Produkt im äquimolaren Verhältnis^[92]. Das farblose Produkt **160** hat Bishomocu-



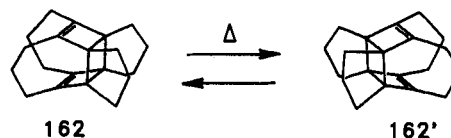
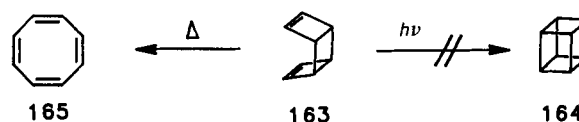
ban-Struktur. Für das orange gefärbte Produkt, das noch das $[\text{CpCo}]$ -Fragment enthält, ist Struktur **161** durch eine Strukturanalyse gesichert^[92].

6.3. Vom Cyclobutadien-Superphan zum Propella[3,4]prisman

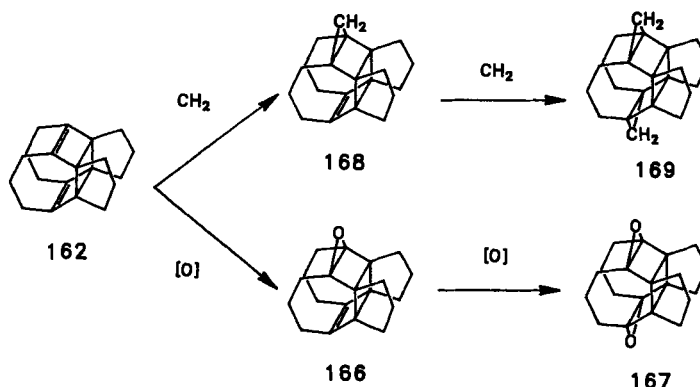
Das komplexierte Superphan **115** läßt sich durch Oxidation mit Ce^{IV} oder durch Belichten in das überbrückte *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien-Derivat **162** umwandeln^[93].



Interessant ist, daß die vier Propanobrücken der Verbindung **162** deren Eigenschaften stark gegenüber dem Grundkörper **163** verändern. Beim Erhitzen beobachtet man bei **163** die Umlagerung zu Cyclooctatetraen **165**^[94]. Das überbrückte Derivat **162** zeigt dagegen eine entartete Cope-Umlagerung mit einer Aktivierungsenergie von ca. 73–75 kcal mol⁻¹^[93].



Die relativ niedrige erste Ionisierungsenergie des Tricyclus **162** (7.6 eV) legt nahe, diese Verbindung mit Elektrophilen umzusetzen. Wie in Schema 11 gezeigt ist, werden die erwarteten Reaktionsprodukte gebildet. Mit *meta*-Chlorperbenzoesäure



Schema 11. Umsetzung von **162** mit *meta*-Chlorperbenzoesäure und Diazomethan.

säure oder Diazomethan in Gegenwart von $[\text{Pd}(\text{Ac})_2]$ lassen sich sowohl das Monoepoxid **166** als auch das Bisepoxid **167** bzw. die Propellane **168** und **169** isolieren^[95].

Vor der Diskussion der Photochemie von **162** soll erörtert werden, warum beim Belichten von **163** kein Cuban entsteht^[96,97]. Zwei Argumente können dies erklären: 1) Die erhöhte Spannungsenergie, denn der Übergang von **163** zu **164** ist mit einer Erhöhung der Spannungsenergie um ca. 72 kcal mol⁻¹ verbunden^[98]. 2) Elektronische Gründe; die lichtinduzierte [2 + 2]-Cycloaddition von **163** zu **164** ist mit einer erheblichen (elektronischen) Aktivierungsenergie verbunden^[11]. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 15 auf der linken Seite die Orbitalsequenz zweier Cyclobutenmoleküle, deren photochemische [2 + 2]-Cycloaddition erlaubt sein sollte^[99]. Für die besetzten π -MOs gilt analog wie für

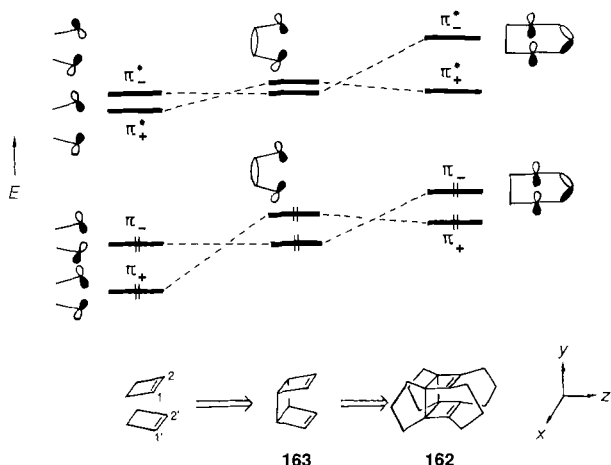


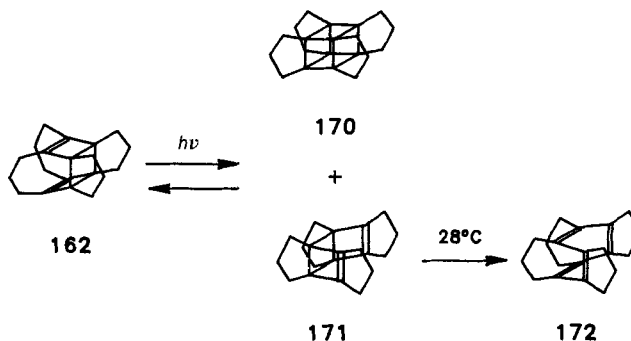
Abb. 15. Korrelation zwischen den besetzten und unbesetzten π -MOs von zwei Cyclobuten-Molekülen (links) mit denen von Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien (**163**) (Mitte) und denen von **162** (rechts).

die π^* -MOs, daß die bezüglich der x,z -Ebene antisymmetrische Linearkombination π_- energiereicher ist als die bindende Linearkombination π_+ . Durch Anregen eines Elektrons vom HOMO (π_-) in das LUMO (π_+) wird die Bindungsordnung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 1' bzw 2 und 2' erhöht, d.h. die Reaktion ist „erlaubt“^[99].

Verknüpft man nun beide Cyclobuteneinheiten zum *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien **163**, dann tritt infolge der starken Through-bond-Wechselwirkung ein Orbitaltausch ein, π_+ und π_+ sind jetzt energiereicher als π_- bzw. π_- ^[100]. Jetzt ist die lichtinduzierte [2 + 2]-Cycloaddition mit einer beträchtlichen (elektronischen) Aktivierungsenergie verbunden, d.h. die Reaktion ist „verboten“. Um die Reaktion wieder „erlaubt“ zu machen, muß die ursprüngliche Orbitalsequenz (π_- oberhalb π_+) wieder hergestellt werden. Dies kann dadurch erreicht werden, daß die beiden Olefinenden durch eine Propanobrücke genähert werden. Diese Annäherung bewirkt zweierlei: 1) Durch die geringere Entfernung der beiden Doppelbindungen (3.05 Å in **163**, 2.65 Å in **162**) wird der Abstand zwischen π_+ und π_- verkleinert. 2) Die Propanobrücken destabilisieren außerdem noch π_- (vgl. Abb. 2 und 3), so daß eine Orbitalsequenz resultiert, wie sie rechts in Abbildung 15 gezeigt ist. Deshalb sollten in **162** die elektronischen Voraussetzungen für eine transannuläre lichtinduzierte [2 + 2]-Cycloaddition günstiger sein als in **163**. Diese qualitativen Argumente^[11] werden durch quantenmechanische Rechnungen bestätigt^[101].

Beim Belichten von **162** beobachtet man zwei Produkte^[93], wobei sich eines bei Raumtemperatur umlagert. Nach der

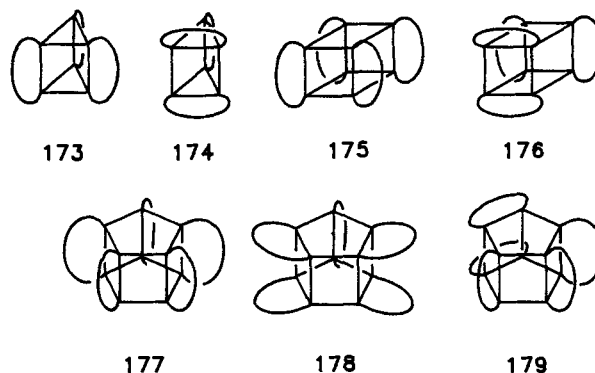
Trennung findet man für eines der Produkte ein sehr einfaches ¹³C-NMR-Spektrum, das nur drei Signale im Hochfeldbereich zeigt. Aufgrund der analytischen Daten der isolierten Kohlenwasserstoffe ergibt sich die Reaktionsfolge von Schema 12. Das Propella[3₄]prisman **170** lagert sich in



Schema 12. Belichten von **162**.

Gegenwart von Säurespuren und beim Erhitzen in **162** um. Die nach MM2 berechneten Spannungsenergien betragen^[102] 164.31 kcal mol⁻¹ für **162**, 229.20 kcal mol⁻¹ für **170** und 181.96 kcal mol⁻¹ für **171**. Interessant ist noch, daß das vierfach überbrückte Cyclooctatetraen **172** sich nicht durch Thermolyse von **162** erhalten ließ.

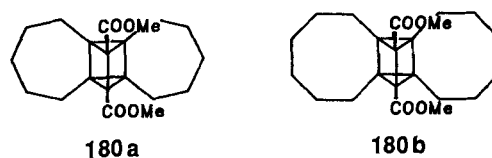
Das Cuban-Derivat **170** kann entweder als ein Tetramer von Cyclopentin^[13] aufgefaßt werden oder als die erste Verbindung einer neuen Klasse, von Propella[n_m]prismen^[11,93]. Überbrückt man nur direkt benachbarte Zentren

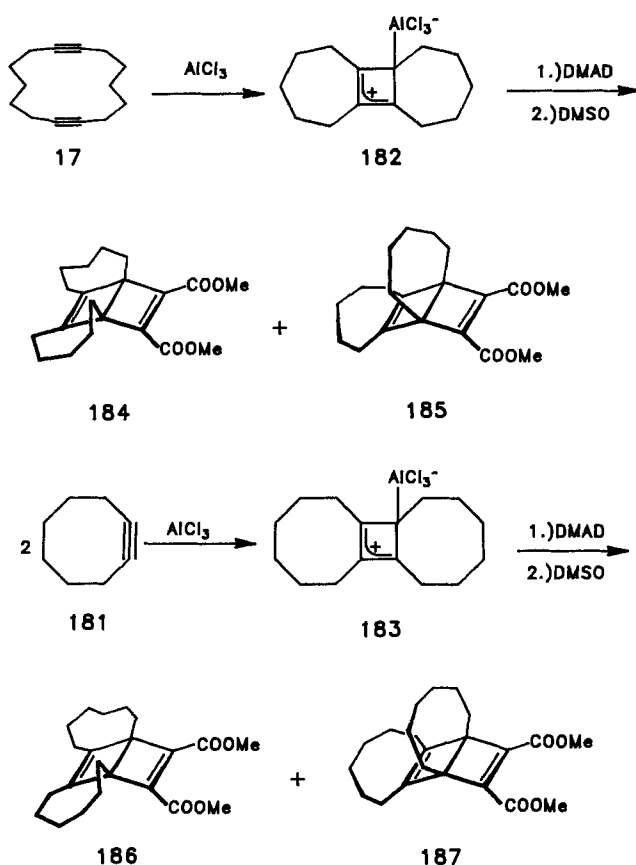


eines [m]Prismans durch n gleiche Atome oder Atomgruppen, so ergeben sich für [3]- bis [5]Prismane die Isomere **173**–**179**.

7. Weitere Propellaprismane: Propella[n_3]prismane

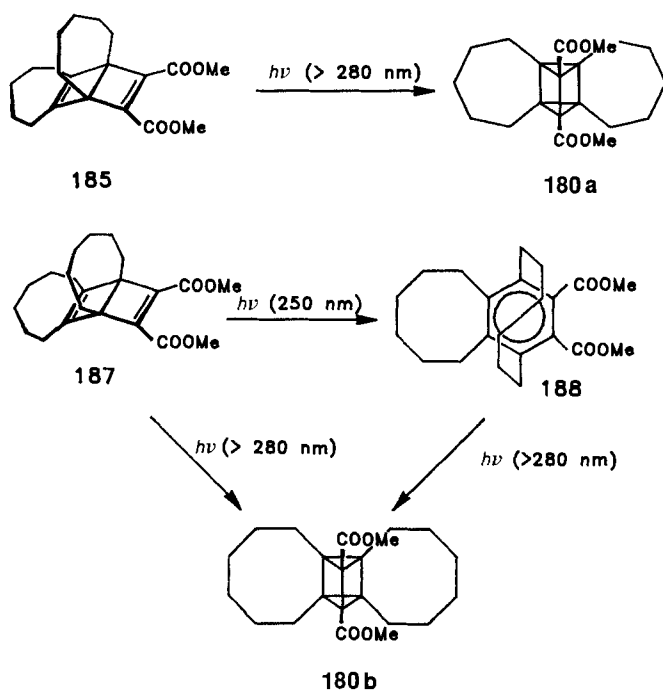
Verbindungen, bei denen nur benachbarte Zentren eines Prismanskeletts durch Methylenbrücken wie in **173** verknüpft sind, lassen sich aus cyclischen Mono- und Diacetylenen herstellen. Im folgenden soll kurz die Synthese zweier





Schema 13. Herstellung überbrückter Dewar-Benzol-Derivate aus **17** oder **181**.

vielversprechender Ausgangsverbindungen, die der zweifach überbrückten Prismaderivate **180a,b**, gezeigt werden. Günstige Ausgangsverbindungen für die Synthese von **180a,b** sind 1,8-Cyclotetradecadiin **17** und Cyclooctin **181**. Die Reaktion dieser beiden Verbindungen mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 führt zu den erwarteten Komplexen **182** und **183**^[103–105]. Zugabe von Acetyldicarbonyldimethylester (DMAD) ergibt die isomeren Dewar-Benzol-Derivate



184–187 (Schema 13). Die jeweiligen Isomere **184/185** und **186/187** entstehen im Verhältnis 1:1^[106].

Durch Belichten von **185** bei $\lambda > 280 \text{ nm}$ läßt sich das Prisma **180a** in 15% Ausbeute isolieren. Wird das Isomer **187** belichtet, bildet sich bei 250 nm sehr rasch das [6]Cyclophan **188**. Bei $\lambda > 280 \text{ nm}$ entsteht das Prisma **180b**, sowohl aus **187** als auch aus **188**.

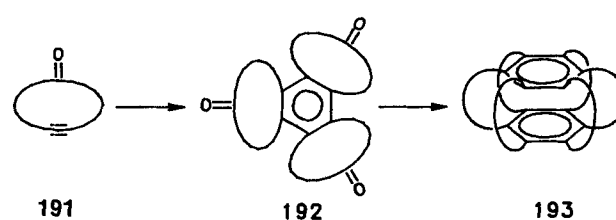
8. Ausblick

Cyclische Diacetylene mittlerer Ringgröße werden bisher aus zwei Gründen untersucht: Sie eignen sich als sehr breit einsetzbare Modellsysteme zum Studium transanularer, elektronischer Effekte und sind ideale Ausgangsverbindungen, um neue Cyclophane und Käfigverbindungen zu synthetisieren.

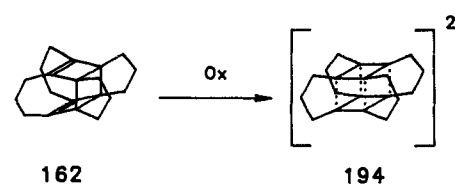
Weitere potente Modellverbindungen sind die beiden bicyclischen Triacetylene **189** und **190**, die sich nicht nur als reizvolle Moleküle zum Studium transanularer Wechselwirkungen, sondern auch als gute Reaktionspartner für Übergangsmetall-Komplexfragmente erweisen sollten.



Bei den aufgeführten Reaktionen scheint uns das Synthesepotential der stufenweisen Synthese von komplexstabilisierten Cyclobutadien-Superphanen noch stark ausbaufähig, besonders wenn man bedenkt, daß außer Cobalt- und Eisenverbindungen noch keine weiteren Komplexfragmente untersucht wurden. Naheliegend sind auch Versuche, die intermolekulare Trimerisierung schrittweise auszuführen und so auf einem alternativen Weg zum Superphan des Benzols^[107] zu gelangen. Diesbezügliche Experimente, von **192** nach **193** zu gelangen, sind bisher jedoch gescheitert^[108].



Die hochgespannten und mehrfach überbrückten Käfigverbindungen (beispielsweise **166–170**, **180** und **184–187**) sollten sich, durch Energiezufuhr oder Übergangsmetall-katalysiert, umlagern lassen. Durch die Überbrückung mit Alkylketten sind ungewöhnliche Reaktionspfade möglich. Aufgrund seiner niedrigen Ionisierungsenergie scheint die



Oxidation von **162** zu **194** im Bereich des Möglichen zu liegen. Das Dikation **194** ist, wie das des Pagodans^[109], auch theoretisch interessant^[110b].

Der überwiegende Teil der hier beschriebenen Arbeiten basiert auf den Untersuchungen der Herren M. Karcher, D. Kratz, H. Langer, R. Merger, K.-H. Pfeifer, G. Pflästerer, J. Ritter, S. Rittinger, W. Schäfer, V. Schehlmann und B. Treptow. Durch deren Engagement, Können und Geschick konnten die vorgestellten Resultate in nur wenigen Jahren erhalten werden. Besonderer Dank schulde ich auch den Kollegen H. Irngartinger, und B. Nuber sowie dem verstorbenen M. L. Ziegler für die zahlreichen Röntgenstrukturanalysen. Unsere Arbeiten wurden durch das Land Baden-Württemberg, die Volkswagen-Stiftung, die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 247), die BASF Aktiengesellschaft und die DEGUSSA finanziell unterstützt. Frau P. Schlicker danke ich für das Schreiben des Manuskripts.

Eingegangen am 3. Juni 1991 [A 849]

- [1] F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 81–91; M. Nakagawa in *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. 1, Hirokawa Publish. Co, Tokyo, **1973**, S. 191–219.
- [2] F. Sondheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garratt, K. Grohmann, G. di Maio, J. Mayer, M. V. Sargent, R. Wolovsky, *Aromaticity (Spec. Publ. Chem. Soc.)* **1967**, 21, 75–109.
- [3] H. A. Staab, F. Graf, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 751–757.
- [4] L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 105–110.
- [5] Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 495–500, zit. Lit.
- [6] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163; W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354–358; J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 71–72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 70–71; F. Diederich, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 695–697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 678–680.
- [7] K. C. Nicolaou, W. M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1453–1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1387–1416; H. Waldmann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1991**, 39, 211–217, zit. Lit.
- [8] R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 25–31; J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5367–5369; I. H. Goldberg, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 191–198, zit. Lit., vgl. Lit. [42] und [54].
- [9] a) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 539–556; b) H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 517–526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 505–515; c) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081–1119, zit. Lit., siehe auch [109].
- [10] R. Gleiter, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1585–1594; R. Gleiter, W. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 369–375.
- [11] R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, S. Rittinger, V. Schehlmann, *Organomet. Org. Synth. Proc. Sympo. Org. Synth. Organomet. 2nd.* **1989**, 109–125.
- [12] a) H. Meier, *Synthesis* **1972**, 235–253; b) H. Meier in *Advances in Strain in Organic Chemistry* (Hrsg.: B. Halton), JAI-Press, **1991**.
- [13] a) A. Krebs in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Dekker, New York, **1969**, S. 987–1062; b) A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 109, 189–233; c) V. Jäger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. **1977**, Bd. V, 2a, S. 33–637.
- [14] J. H. Wotiz, R. F. Adams, C. G. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 373–376; J. Dale, A. J. Hubert, G. S. D. King, *J. Chem. Soc.* **1963**, 73–86; A. J. Hubert, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 6–10.
- [15] G. Schill, U. Keller, *Synthesis* **1972**, 621–627; G. Schill, E. Logemann, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 497–502.
- [16] M. Lespiau, *Compt. rend. Acad. Sci.* **1929**, 188, 502–503; F. Sondheimer, Y. Gaoni, J. Bregman, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 26, 25–29.
- [17] G. Eglinton, I. A. Lardy, R. A. Raphael, G. A. Sim, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1154–1158.
- [18] a) R. Gleiter, S. Rittinger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4529–4532; b) R. Gleiter, S. Rittinger, H. Langer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 357–363.
- [19] D. N. Harpp, M. Gingras, T. Aida, T. H. Chan, *Synthesis* **1987**, 1122–1124; D. N. Harpp, M. Gingras, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4373–4376.
- [20] G. Dijkstra, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4230–4234.
- [21] K. C. Nicolaou, G. Skokotas, P. Maligres, G. Zuccarello, E. J. Schweiger, K. Toshima, S. Wendeborn, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1255–1257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1272–1274.
- [22] H. Higuchi, K. Tani, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 4027–4036.
- [23] a) R. Gleiter, J. Ritter, H. Irngartinger, *J. Lichtenthäler, Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2883–2886; b) *ibid.* **1991**, 32, 2887–2890; c) B. S. Thyagarajan, T. Traugott, T. Takahashi, *J. Indian Chem. Soc.* **1978**, 55, 1228–1231.
- [24] a) R. Gleiter, R. Merger, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7183–7186; b) *ibid.* **1990**, 31, 1845–1848.
- [25] M. Brudermüller, H. Musso, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 2255–2256; M. Brudermüller, H. Musso, A. Wagner, *ibid.* **1988**, 121, 2239–2244.
- [26] B. E. Looker, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1971**, 27, 2567–2571.
- [27] A. Nissen, H. A. Staab, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1191–1198.
- [28] N. Darby, C. U. Kim, J. A. Salaün, K. W. Shelton, S. Takada, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1516–1517; siehe auch H. N. C. Wong, F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 217–220; R. Singh, G. Just, *ibid.* **1990**, 31, 185–188.
- [29] A. Etournaud, H. Wyler, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 625–630; P. Deslongchamps, S. Lamothe, H. S. Lin, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2395–2398; D. Brillon, P. Deslongchamps, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1131–1134.
- [30] P. Magnus, R. T. Lewis, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6921–6923; K. Tomioka, H. Fujita, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 851–854.
- [31] P. Magnus, H. Annoura, J. Harling, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1709–1711.
- [32] E. Kloster-Jensen, G. A. Eliassen, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 587–588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 565–567.
- [33] H. Sakurai, Y. Nakadaira, A. Hosomi, Y. Eriyama, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3359–3360.
- [34] H. N. C. Wong, P. J. Garratt, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5604–5605.
- [35] C. F. Wilcox, Jr., K. A. Weber, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1088–1094.
- [36] I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 5105–5106; *Angew. Chem.* **1970**, 82, 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 464–465.
- [37] H. Meier, H. Petersen, *Synthesis* **1978**, 596–598.
- [38] H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn, H. Meier, *Synthesis* **1978**, 536–537.
- [39] a) R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 735–740; b) R. Gleiter, D. Kratz, V. Schehlmann, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2813–2816.
- [40] a) J. Dale, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1070–1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 1000–1021; b) J. Dale in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Dekker, New York, **1969**, S. 3–96.
- [41] E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 162–177; *Angew. Chem.* **1973**, 85, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 671.
- [42] M. Hirama, K. Fujiwara, K. Shigematu, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4120–4122.
- [43] P. A. Wender, J. A. McKinney, C. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5369–5370.
- [44] D. J. Cram, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2518–2524.
- [45] H. Sakurai, M. Kira, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1167, siehe auch [69].
- [46] R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 447–456.
- [47] R. Gleiter, S. Rittinger, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 365–369.
- [48] H. Irngartinger, J. Ritter, R. Gleiter, unveröffentlicht.
- [49] H. Irngartinger, R. Merger, R. Gleiter, unveröffentlicht.
- [50] E. Kloster-Jensen, C. Rømming, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1986**, 40, 604–605.
- [51] H. Irngartinger, A. E. Jungk, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 749–759.
- [52] M. J. Bennett, R. A. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 1123–1126.
- [53] G. A. Eliassen, E. Kloster-Jensen, C. Rømming, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1986**, 40, 574–582.
- [54] K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4866–4868.
- [55] H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 744–748.
- [56] H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1184–1202.
- [57] H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 751–760.
- [58] H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 761–772.
- [59] G. Bieri, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 1265–1283.
- [60] R. Gleiter, W. Schäfer, A. Flatow, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 372–374.
- [61] R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1461–1468.
- [62] V. Schehlmann, *Dissertation*, Heidelberg, **1990**; D. Kratz, *Dissertation*, Heidelberg, **1991**.
- [63] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047–1058; M. A. Bennett, H. P. Schwemlein, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1349–1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1296–1320.
- [64] R. B. King, A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3021–3025; R. B. King, *J. Ind. Chem. Soc.* **1977**, 55, 169–175.
- [65] R. B. King, M. N. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 67, 431–441.
- [66] A. Efraty, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 691–744.
- [67] R. B. King, I. Haiduc, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4044–4046.
- [68] R. B. King, I. Haiduc, C. W. Eavenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2508–2516.
- [69] a) H. Sakurai, K. Hiram, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *Chem. Lett.* **1988**, 485–486; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6880–6881.

- [70] F. D. Mango, J. H. Schachtschneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1030–1031.
- [71] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1907–1912.
- [72] L. P. McDonnell Bushnell, E. R. Evitt, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 445–456.
- [73] K. Yasufuku, A. Hamada, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4363–4372.
- [74] Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 89–94.
- [75] Y. Wakatsuki, S. Miya, S. Ikuta, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 35–37, zit. Lit.
- [76] R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 195–198.
- [77] R. Gleiter, D. Kratz, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5893–5896.
- [78] M. L. Ziegler, B. Nuber, unveröffentlicht.
- [79] G. Pflästerer, unveröffentlicht.
- [80] R. Gleiter, D. Kratz, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6175–6178.
- [81] R. Gleiter, R. Merger, unveröffentlicht.
- [82] R. Gleiter, B. Treptow, unveröffentlicht.
- [83] S. Rittinger, *Dissertation*, Heidelberg, **1990**.
- [84] R. Gleiter, M. Karcher, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 805–806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 763–764.
- [85] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 161–162, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 129–130, 130; *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 33–65; G. Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2437–2446.
- [86] R. Gleiter, V. Schehlmann, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2893–2896.
- [87] D. F. Harvey, B. M. Johnson, C. S. King, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* **1989**, *1*, 15–18.
- [88] R. Gleiter, V. Schehlmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1450–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1426–1427.
- [89] C. M. Adams, E. M. Holt, *Organometallics* **1990**, *9*, 980–986.
- [90] R. Gleiter, D. Kratz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 304–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 276–279.
- [91] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 439–440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 409–410; G. Ville, K. P. C. Vollhardt, M. J. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5267–5269; *Organometallics* **1984**, *3*, 1177–1187.
- [92] R. Gleiter, D. Kratz, M. L. Ziegler, B. Nuber, unveröffentlicht.
- [93] R. Gleiter, M. Karcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 851–852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 840–841.
- [94] H. M. Frey, H. D. Martin, M. Hekman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 204–205; R. S. Case, M. J. S. Dewar, S. Kirschner, R. Pettit, W. Sleight, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7581–7582.
- [95] R. Gleiter, G. Pflästerer, unveröffentlicht.
- [96] R. Criegee, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 703–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 519–527; H. Iwamura, K. Morio, H. Kihara, *Chem. Lett.* **1973**, 457–460.
- [97] Bei der Photolyse von *syn*- und *anti*-Perfluorooctamethyltricyclo[4.2.0.0^{2,5}]-octa-3,7-dien entsteht Perfluorooctamethylcuban: L. F. Pelosi, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4311–4312.
- [98] E. Osawa, K. Aigami, Y. Inamoto, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2621–2626.
- [99] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–853.
- [100] R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 28–34.
- [101] a) E. Osawa, J. M. Rudzinski, Y.-M. Xun, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 333–344; b) R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, W. Koch, unveröffentlicht.
- [102] W. Schäfer, Böhringer, Mannheim, Privatmitteilung.
- [103] W. Schäfer, H. Hellmann, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 566–573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 518–525.
- [104] J. B. Koster, G. J. Timmermans, H. van Bekkum, *Synthesis* **1971**, 139–140.
- [105] H. Hogeveen, D. M. Kok in *Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups, Supplement C, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1983**, S. 981–1013, zit. Lit.
- [106] R. Gleiter, B. Treptow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1452–1454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1427–1429.
- [107] Y. Sekine, M. Brown, V. Bockelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3126–3127; H. Hopf in *Cyclophanes, Vol. II* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic, New York, **1983**, S. 521–572.
- [108] A. J. Hubert, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 13–14; R. D. Stephens, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2260–2262; J. A. Gladysz, J. G. Fulcher, S. J. Lee, A. B. Bocarsley, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *39*, 3421–3424.
- [109] G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 836–838; *ibid.* **1988**, *110*, 7764–7772.