

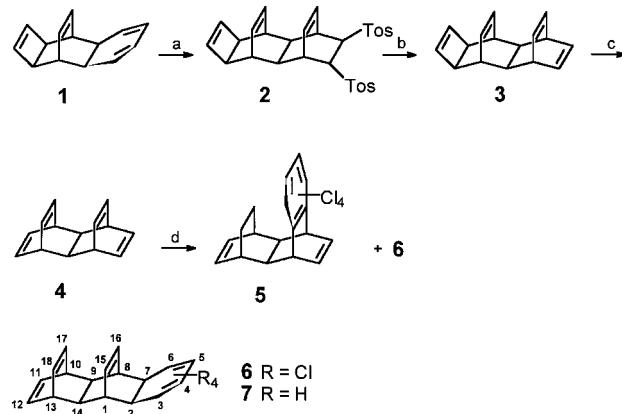
- auch: N. Darby, C. U. Kim, J. A. Salaun, K. W. Shelton, S. Takada, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1516.
- [6] P. Magnus, R. T. Lewis, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6921.
- [7] Die Geschwindigkeitskonstante für die Cycloaromatisierung von **1** beträgt bei  $71^{\circ}\text{C}$   $k = 1.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und die Halbwertszeit  $t_{1/2} = 2.10 \text{ h}$ ; die auf  $37^{\circ}\text{C}$  extrapolierte Geschwindigkeitskonstante wird als  $k = 1.85 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  angegeben: a) P. Magnus, S. Fortt, T. Pitnera, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4986; b) P. Magnus, P. Carter, J. Elliott, R. Lewis, J. Harling, T. Pitnera, W. E. Bauta, S. Fortt, *ibid.* **1992**, *114*, 2544.
- [8] Beim Endin **2** findet bei  $20^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 30 min eine vollständige Cycloaromatisierung statt.<sup>[6]</sup>
- [9] Beispiele für intramolekulare „Triggern“ bei Bicyclo[7.3.1]-Endiinen: a) J. N. Haseltine, S. J. Danishefsky, G. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7638; b) J. N. Haseltine, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2576; c) S. J. Danishefsky, M. D. Shair, *ibid.* **1996**, *61*, 16.
- [10] a) J. D. Spence, L. E. Lowrie, M. H. Nantz, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5499; b) J. D. Spence, J. K. Wyatt, D. M. Bender, D. K. Moss, M. H. Nantz, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4014.
- [11] N. C. Yang, R. A. Finnegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5845.
- [12] Die Selektivität der Epoxidierung nimmt auf 2:1 ab, wenn man mit dem entsprechenden C(7)-(tert-Butylidiphenylsilyloxy)methyl-Derivat von **5** unter identischen Bedingungen verfährt. Dies legt eine Abschirmung der Enonseite *syn* zu C(7) nahe.
- [13] W. Nagata, M. Yoshioka, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1913.
- [14] a) T. Imamoto, Y. Sugiura, N. Takiyama, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4233; b) für ein experimentelles Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Cerchlorid siehe: T. Imamoto in *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 1* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 231.
- [15] M. D. Shair, T. Yoon, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3755.
- [16] a) H. Hofmeister, K. Annen, H. Laurent, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 727; b) T. Nishikawa, S. Shibuya, S. Hosokawa, M. Isobe, *Synlett* **1994**, 485.
- [17] T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing, D. Rutschow, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 257.
- [18] Eine Probe von **3** wurde eine Woche bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt und anschließend analysiert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war gegenüber dem Spektrum von frisch gereinigtem **3** unverändert.
- [19] K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, C. Riemer, V. A. Estevez, W.-M. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7360.
- [20] Der für **3** berechnete *c-d*-Abstand beträgt  $3.39 \text{ \AA}$ , der für **1**<sup>[7]</sup> gemessene *c-d*-Abstand ebenfalls. Für die Berechnungen verwendeten wir das Programm PC Model 4.4 von Serena Software.
- [21] Der Einfluß einer Benzanellierung auf die Endiineinheit wurde beschrieben: K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, Y. P. Hong, S.-C. Tsay, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7944.
- [22] J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5367.
- [23] a) M. E. Maier, T. Brandstetter, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1435; b) M. E. Maier, D. Langenbacher, *Synlett* **1994**, 713.
- [24] Kristallstrukturanalyse: farblos, monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 7.784(2)$ ,  $b = 20.371(6)$ ,  $c = 9.891(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.10(2)^{\circ}$ ,  $V = 1562.2(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.307 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $T = 130(2) \text{ K}$ , vollständige Matrix-Verfeinerung gegen  $F^2$  (Siemens P4, SHELXTL 5, 2077 unabhängige Reflexe, davon 1407 mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1(F) = 7.46$ ,  $R_2(wF^2) = 21.8\%$ ,  $\text{GOF}(F^2) = 1.066$ . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100780“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [25] Die Differenzen  $\Delta\text{SEs}$  für die Cyclisierungen von **4** und **3** wurde zu  $2.79 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet. Die vollständigen theoretischen Berechnungen werden in einem anderen Beitrag mitgeteilt werden.

## Tetrachlor-p-(*o,p*)-*o*-tribenzol als Baustein für Diels-Alder-Oligomere von Benzol und für ein laticyclisch konjugiertes Hexaen\*\*

Wolfram Grimme,\* Joachim Gossel und Johann Lex  
Professor Emanuel Vogel zum 70. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit berichteten wir über *p*-(*o,p*)-*o*-Tribenzol **7**, das *endo,endo*-Diels-Alder-Trimer von Benzol, und sahen höhere Oligomere dieses Typs voraus.<sup>[1]</sup> Versuche, das Tribenzol durch eine Diels-Alder-Reaktion zu dimerisieren, blieben jedoch bis zu seiner Stabilitätsgrenze von  $100^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 7.5 kbar erfolglos. Das Tribenzol mußte daher für die geplante Dimerisierung aktiviert werden, und wir berichten hier über 3,4,5,6-Tetrachlor-*p*-(*o,p*)-*o*-tribenzol **6**, das die Diels-Alder-Reaktion mit sich selbst unter inversem Elektronenbedarf<sup>[2]</sup> eingeht.

Die Addition von (*E*)-1,2-Ditosylethen<sup>[3]</sup> an den Tetracyclus **1**<sup>[1]</sup> liefert das Addukt **2**, das mit Natriumamalgam zum Pentacyclus **3** detosyliert wird (Schema 1). Danach wird der



Schema 1. a) (*E*)-1,2-Ditosylethen, EtOAc, Rückfluß, 24 h, 96%; b) Na(Hg) 2proz.,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , MeOH,  $25^{\circ}\text{C}$ , 16 h, 85%; c) 1,2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon-Dimer, Benzol,  $70^{\circ}\text{C}$ , 16 h, 95%; 2. Ether, Hg-Niederdruck-Brenner, 2 h, 49%; d) TCTD, Benzol,  $25^{\circ}\text{C}$ , 16 h, 95%.

Cyclobutenering durch Cycloaddition von 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon und anschließende Photoeliminierung von CO und 1,4-Dimethyl-2,3-diphenylbenzol abbaut.<sup>[4]</sup> Das erhaltene Sesquibicyclo[2.2.2]octadien **4**, das bereits auf anderem Wege hergestellt wurde,<sup>[5]</sup> addiert Tetrachlorthiophendioxid (TCTD)<sup>[6]</sup> bevorzugt an eine der laticyclisch konjugierten Doppelbindungen. Durch Eliminierung von  $\text{SO}_2$  und eine dyotrope Wasserstoffübertragung<sup>[7]</sup> entsteht bei Raumtemperatur das Aren **5**. Daneben wird im Verhältnis 1:3 das gewünschte Tetrachlortribenzol **6** gebildet.

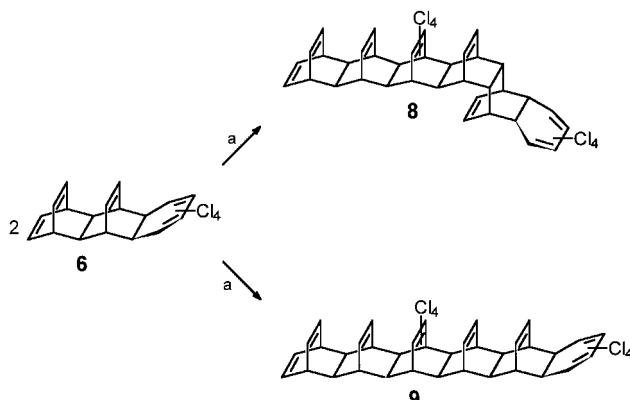
**6** zerfällt bei  $110.8^{\circ}\text{C}$  mit der Halbwertszeit  $t_{1/2} = 52 \text{ min}$ . zu Benzol und Tetrachlorbenzol. Die Reaktion verläuft ähnlich

[\*] Prof. Dr. W. Grimme, Dr. J. Gossel, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-50939 Köln  
Telefax: Int. + 221/4705057  
E-mail: grimme@uni-koeln.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

schnell wie die des unsubstituierten Tribenzols **7** ( $t_{1/2} = 80$  min) und stützt unsere frühere Annahme,<sup>[1]</sup> daß primär die über die *p*-Positionen gebundene Benzoleinheit austritt. Beim Zerfall von **6** in Squalan im Differentialalkalorimeter (DSC7; Perkin-Elmer), das mit  $40\text{ K min}^{-1}$  aufgeheizt wurde, registrierte man im Bereich von  $140\text{--}200^\circ\text{C}$  die Reaktionswärme  $\Delta H = -23.3\text{ kcal mol}^{-1}$ . Da bei dieser Temperatur die Verdampfungswärme von zwei Moläquivalenten Benzol verbraucht wird, beträgt die Zerfallsenthalpie von **6**  $\Delta H_r = -23.3 - 2 \times 7.7 = -38.7\text{ kcal mol}^{-1}$ . Eine Kraftfeldrechnung<sup>[8]</sup> ergab  $\Delta H_r = -41.7\text{ kcal mol}^{-1}$ , worin die Dehydrierungswärme von 1,2,3,4-Tetrachlorcyclohexa-1,3-dien mit ca.  $4.5\text{ kcal mol}^{-1}$  berücksichtigt wurde.<sup>[9]</sup>

Zur Dimerisierung wurde **6** in Benzol 24 h unter einem Druck von 7.4 kbar auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt (Schema 2). Die anschließende Chromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan) liefert



Schema 2. a) Benzol,  $70^\circ\text{C}$ , 24 h, 7.4 kbar.

te nichtumgesetztes **6** (40 %) und nach Wechsel des Laufmittels zu  $\text{CCl}_4$  ein Gemisch niedriger Oligomere (40 %). Der vollständige Zerfall dieser Fraktion nach 72 h bei  $110^\circ\text{C}$  zu Benzol und Tetrachlorbenzol im Verhältnis 2:1 belegt, daß es sich ausschließlich um Diels-Alder-Oligomere handelt. Durch Mitteldruckchromatographie (LiChroprep Si 60, 15–25  $\mu\text{m}$ , Benzol/Cyclohexan 1/10, 5 bar) konnte aus dem Gemisch das gewinkelte Octachlorhexabenzol **8** (9 %) und das lineare all-*endo*-Isomer **9** (5 %) isoliert werden. Charakteristisch für das gewinkelte Hexabenzol **8** sind zwei  $^1\text{H-NMR}$ -Signale oberhalb  $\delta = 6.2$  für Protonen an zwei nicht laticyclisch konjugierten Doppelbindungen sowie ein Singulett bei hohem Feld ( $\delta = 1.59$ ) für zwei *endo*-ständige Protonen an der abgewinkelten Ringverknüpfung (Tabelle 1). Die ausgedehntere laticyclische Konjugation in **9** zeigt sich im UV-Spektrum durch eine unstrukturierte Bande bei 260–300 nm, die vom hypsochromen Teil der Tetrachlorcyclohexadien-Absorption überlagert wird.

Die Cycloreversion beider Hexabenzole beginnt bei  $110^\circ\text{C}$  mit der sukzessiven Abspaltung zweier *p*-gebundener Benzoleinheiten und führt nach 48 h zum vollständigen Zerfall in Benzol und Tetrachlorbenzol. Im Fall des linearen Hexabenzols **9** konnten nach kurzen Reaktionszeiten das Octachlorpentabenzol **10** und das Octachlortetraabenzo**11** isoliert werden (Schema 3).

Die bevorzugte Dimerisierung des Tribenzols **6** zum gewinkelten Hexabenzol **8** zeigt, daß von den beiden Doppel-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **5**, **6**, **8**–**15** ( $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei  $300\text{ MHz}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei  $75.5\text{ MHz}$  in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard).

**5:** Schmp.  $207^\circ\text{C}$  (Hexan);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.55, 6.21, 4.21, 2.35, 1.93, 0.74$  ( $\text{CH}_2$ ), 0.52 ( $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 142.9, 137.6, 128.7, 128.4, 42.2, 42.1, 33.7, 19.6$ ; UV/Vis (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 244$  (8000, sh), 225 nm (34500)

**6:** Schmp.  $145^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.41$  (m, 2 H, 11,12-H), 5.86 (m, 2 H, 17,18-H), 5.82 (m, 2 H, 15,16-H), 3.41 (br.s, 2 H, 10,13-H), 3.10 (br.s, 2 H, 1,8-H), 3.05 (s, 2 H, 2,7-H), 1.95 (s, 2 H, 9,14-H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 137.0$  (C-4,12), 132.3 (C-3,6), 131.5 (C-17,18), 123.3 (C-4,5), 50.3 (C-2,7), 41.7 (C-10,13), 41.5 (C-9,14), 39.8 (C-1,8); UV/Vis (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 320$  (2500), 305 (4900), 298 (4600), 281 (3100), 268 nm (2500)

**8:** Schmp.  $>300^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.38, 6.30, 5.97, 5.76, 5.46, 3.35, 3.18, 3.09, 2.86, 2.85, 2.11, 1.98, 1.89, 1.59$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 137.3, 133.3, 132.1, 131.8, 130.7, 125.9, 123.5, 74.4, 56.7, 50.9, 50.5, 43.5, 42.7, 41.6, 37.5, 35.4$ ; UV/Vis (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 323$  (2100), 307 (4000), 295 (3950), 278 (3100), 269 nm (2150); MS (FAB):  $m/z$  (%) = 742 (8) [ $M^{+}$ ], 707 (4) [ $M^{+} - \text{Cl}$ ]

**9:** Schmp.  $>300^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.37, 5.78, 5.73, 5.52, 5.43, 3.34, 3.12, 3.04, 2.92, 2.84, 2.29, 2.23, 2.02, 1.88$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 137.2, 133.3, 132.3, 131.7, 128.8, 128.2, 124.8, 123.4, 74.0, 56.3, 55.8, 50.1, 43.6, 42.2, 41.5, 38.9, 37.5, 37.2$ ; UV/Vis (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 323$  (2200), 307 (4000), 295 (3900), 278 (3700), 369 nm (3250); MS (FAB):  $m/z$  (%) = 742 (6) [ $M^{+}$ ], 707 (4) [ $M^{+} - \text{Cl}$ ]

**10:** Schmp.  $>300^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.43, 6.07, 5.78, 5.50, 3.85, 3.10, 2.95, 2.28, 2.26, 1.99$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 137.4, 132.4, 131.8, 128.9, 124.8, 123.5, 74.6, 56.4, 55.8, 50.1, 42.3, 42.0, 38.9, 37.2$ ; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 663 [ $M^{+}$ ], 625 [ $M^{+} - \text{HCl}$ ]

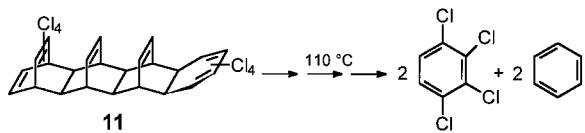
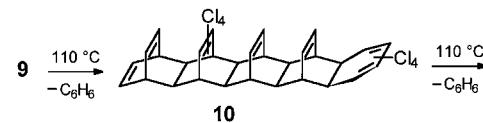
**11:** Schmp.  $280^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.32, 5.82, 5.56, 3.15, 3.09, 2.86, 1.98, 1.93$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 137.9, 132.4, 128.6, 128.3, 124.9, 123.8, 74.6, 56.5, 50.1, 42.3, 38.7, 37.1$

**12** (zwei Isomere bezüglich der Ausrichtung des Liganden tfacac): Schmp.  $225^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.30, 5.61$  (tfacac), 4.82, 4.32, 3.05, 2.99, 2.88, 2.12 ( $\text{CH}_3$ ), 2.05 ( $\text{CH}_3$ ), 1.38

**13:** Schmp.  $285^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.67$  (tfacac), 4.45, 3.08, 2.88, 2.16 ( $\text{CH}_3$ ), 1.52

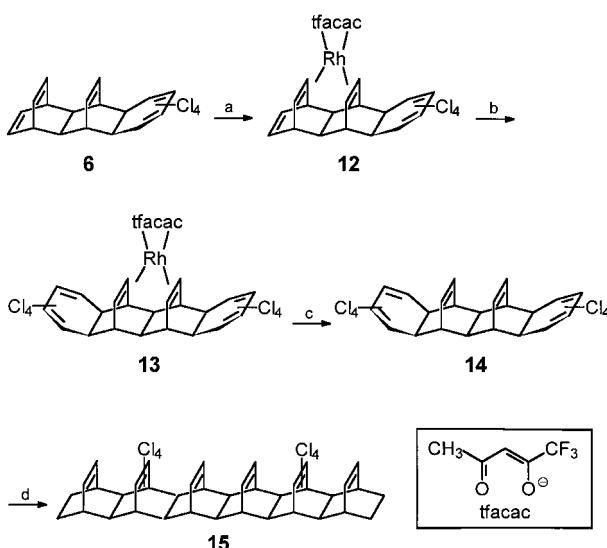
**14:** Schmp.  $191^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.88, 3.19, 3.15, 2.12$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 131.6, 131.2, 123.6, 49.8, 40.3, 38.8$

**15:** Schmp.  $>300^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.92, 5.44, 2.93, 2.88, 2.28, 2.25, 1.87, 1.43$  ( $\text{CH}_2$ ), 1.14 ( $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 130.3, 129.0, 124.6, 74.3, 55.9, 54.2, 44.2, 37.2, 31.4, 25.42$ ; UV/Vis (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 260$  nm (1500, sh); MS (FAB):  $m/z$  = 774 [ $M^{+}$ ]



Schema 3. Zerfall von **9** beim Erhitzen.

bindungen an seinem bicyclischen Ende die laticyclisch konjugierte schneller an ein elektronenarmes Dien addiert. Diese Doppelbindung reagiert auch nahezu ausschließlich mit TCTD, und es bedarf ihrer Maskierung, um die Reaktion zur anderen Doppelbindung zu lenken. Hierzu bietet sich Dicarbonyl trifluoracetetyl acetonatorrhodium,  $[\text{Rh}(\text{tfacac})(\text{CO})_2]$ ,<sup>[10]</sup> an, da es in  $\text{CHCl}_3$  mit den beiden laticyclisch konjugierten Doppelbindungen von **6** den Diolefinkomplex **12** bildet (Schema 4). Das maskierte Tribenzol **12** addiert TCTD in



Schema 4. a)  $[\text{Rh}(\text{tfacac})(\text{CO})_2]$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 16 h, 62%; b) TCTD, Hexan,  $60^\circ\text{C}$ , 17 h, 59%; c)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{wäbr. NaCN}$  10proz., 3 min, 72%; d) 10 Äquiv. Dihydrobarrelen,  $\text{THF}$ ,  $75^\circ\text{C}$ , 96 h, 7.5 kbar, 57%.

Hexan bei  $60^\circ\text{C}$  an die freie Doppelbindung und liefert unter Abspaltung von  $\text{SO}_2$  den Komplex **13**, aus dem mit wäßrigem NaCN der Ligand **14** freigesetzt wird. Bei der Diels-Alder-Reaktion des zweifachen Dien **14** mit Dihydrobarrelen werden die gleichen Strukturelemente wie bei der Oligomerisierung des Tribenzols **6** genutzt, jedoch bricht hier die Reaktion auf beiden Seiten nach dem ersten Schritt ab. Das entstandene Hexaen **15** aus sechs *endo*-kondensierten Bicyclo[2.2.2]octen-Einheiten zeigt im UV-Spektrum eine breite Schulter bei  $240\text{--}290\text{ nm}$  ( $\epsilon = 1500$ ). Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> einer aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisierten Probe ergab, daß die Basisatome des Kohlenstoffgerüstes auf einem Kreisbogen mit dem Radius  $9.57\text{ \AA}$  liegen und einen Winkel von  $89^\circ$  umspannen (Abb. 1). Ein Molekül Dichlormethan ist im Schwerpunkt des Kreisausschnittes eingelagert.

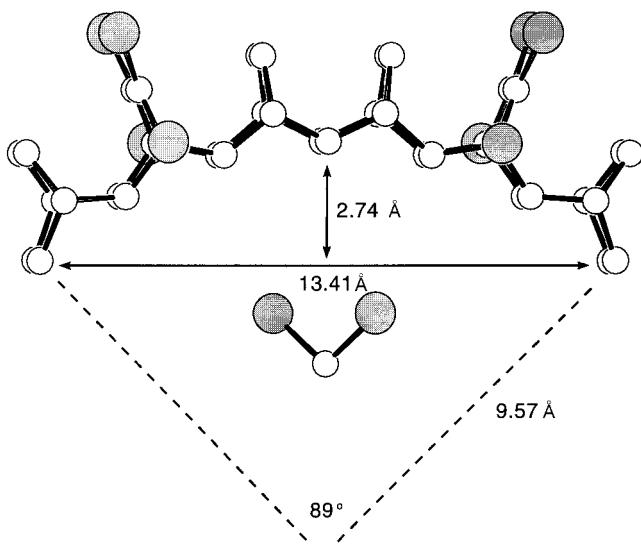


Abb. 1. Molekülstruktur von **15** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen nicht abgebildet.

Die Struktur von **15** spricht dafür, daß mit der oben beschriebenen Strategie zum Aufbau von all-*endo*-kondensierten Bicyclo[2.2.2]octenen die Synthese eines Ringes mit 24 all-*endo*-kondensierten Bicyclen aus 4 difunktionellen Dienen **14** und 4 Rh-maskierten Dienophilen **4** möglich sein könnte. Die geschlossene laticyclische Konjugation entlang seiner Peripherie wäre eine neue interessante Topologie für ein  $\pi$ -Elektronensystem. Der gleiche Makrocyclus sollte im Prinzip auch durch achtfache Oligomerisierung aus dem Tribenzol **6** zugänglich sein, doch resultieren hier, wie die bevorzugte Bildung von **8** zeigt, in erster Linie abgewinkelte Produkte.

Eingegangen am 18. Juli 1997 [Z10696]

**Stichwörter:** Arene • Cycloadditionen • Dominoreaktionen • Thermochemie •  $\pi$ -Wechselwirkungen

- [1] W. Grimme, G. Reinhardt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 617–618.
- [2] J. Sauer, H. Wiest, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 269.
- [3] O. De Lucchi, V. Lucchini, L. Pasquato, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 596–604.
- [4] W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. J. Twieg, W. T. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 887–889.
- [5] J. P. Melder, F. Wahl, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chimia* **1987**, *41*, 426–428.
- [6] M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 856–867.
- [7] K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4646–4653.
- [8] Kraftfeld MMX aus PCMODEL 4 (MM2 +  $\pi$ -VSCF-Routine, beide von N. L. Allinger), Serena Software, Bloomington, IL, USA.
- [9] W. Grimme, K. Pohl, J. Wortmann, D. Frowein, *Liebigs Ann.* **1996**, 1905–1916.
- [10] F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3156–3160.
- [11] Kristallstrukturdaten von **15**:  $C_{38}H_{34}Cl_8 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M = 859.18$ , Kristallabmessungen:  $0.2 \times 0.1 \times 0.1$  mm, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 17.994(4)$ ,  $b = 16.901(4)$ ,  $c = 14.006(3)$  Å,  $\beta = 118.91(2)^\circ$ ,  $V = 3729(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.531$  g cm $^{-3}$ ;  $F(000) = 1760$ ;  $\mu_{\text{Mo}} = 0.778$  cm $^{-1}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 27.04^\circ$ ; 3089 gemessene, 3089 unabhängige, 1297 beobachtete Reflexe ( $F_o > 2\sigma > F_c$ );  $R_1 = 0.0617$ ,  $wR_2 = 0.1722$ . Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren). Verwendete Programme: zur Strukturbestimmung MolEN (Nonius), zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Berechnet wurde auf Computern des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100595“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).