

# Diels-Alder-Reaktionen des Cyclobuta[1,2:3,4]dicycloheptatetraens, eines [4]Radialens

Stephen Hashmi und Günter Szeimies\*

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlsstraße 23, W-8000 München 2

Eingegangen am 6. März 1992

**Key Words:** [4]Radialenes / Diels-Alder reaction / Cyclobuta[1,2:3,4]dicycloheptenes

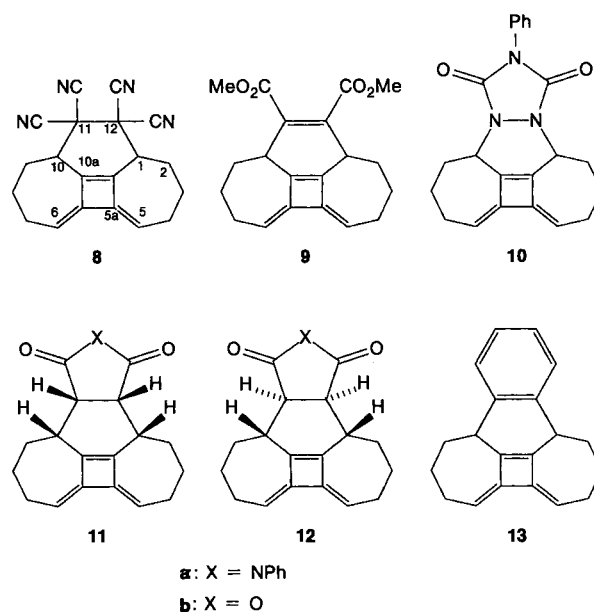
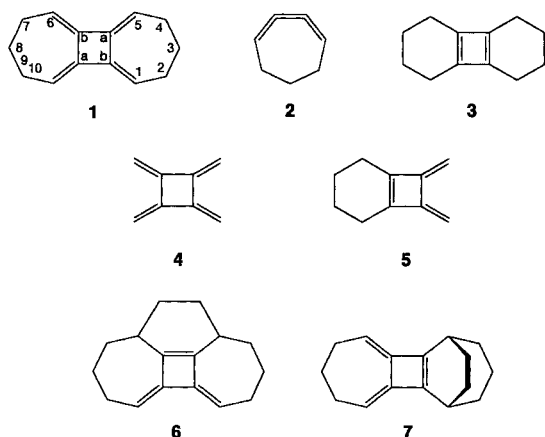
## Diels-Alder Reactions of Cyclobuta[1,2:3,4]dicycloheptatetraene, a [4]Radialene

[4]Radialene **1** selectively adds active dienophiles like tetracyanoethylene, dimethyl acetylenedicarboxylate, 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione, *N*-phenylmaleimide, maleic anhydride, and benzyne at C-1 and C-10 to give Diels-Alder adducts of type **6**.

dride, and benzyne at C-1 and C-10 to give Diels-Alder adducts of type **6**.

Wir haben vor kurzem über die Synthese des [4]Radialen-Derivats **1** berichtet, das durch Nickel(0)-katalysierte Dimerisierung von 1,2,3-Cycloheptatrien (**2**) leicht zugänglich geworden ist<sup>[1]</sup>. [4]Radialene sind interessante 1,3-Diene, deren Diels-Alder-Reaktionen über die Mono-Addition zu Bisaddukten des Typs **3** mit Cyclobutadien-Struktur führen könnten. Dieser Idee wurde von Griffin und Peterson<sup>[2]</sup> und später von Trabert und Hopf<sup>[3]</sup> an der Stammverbindung **4** nachgegangen, allerdings ohne Erfolg, da auch aktive Dienophile mit **4** nur 1:1-Addukte des Typs **5** ergaben. Octamethyl[4]radialen lieferte mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion zwar ein 1:2-Addukt, das jedoch keine Cyclobutadien-Teilstruktur besitzt<sup>[4]</sup>. Aufgrund dieser Resultate war es unwahrscheinlich, daß aus **1** Cyclobutadien-Derivate zugänglich würden. Zu klären war allerdings das Problem der Regiochemie: Führt die Monoaddition eines Dienophils an **1** zum Kohlenstoffgerüst **6** oder **7**? Die Unterscheidung der beiden Regioisomeren gelingt leicht und eindeutig mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, die für die sechs Methylen-C-Atome des Tetraens **1** im Addukt **6** drei, im Addukt **7** vier Signale zeigen sollten.

Die hohe Empfindlichkeit der Addukte gegen Luftsauerstoff führte zu teilweise drastischen Verlusten bei ihrer Reinisolierung.



$\alpha$ : X = NPh  
b: X = O

## Ergebnisse

Die Reaktion von **1** mit Tetracyanethylen, Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion lieferte die Addukte **8**, **9** und **10** in isolierten Ausbeuten von 62, 58 bzw. 17%. Die NMR-spektroskopische Untersuchungen der Rohmaterialien zeigte in allen Fällen praktisch quantitative Produktbildung.

*N*-Phenylmaleinimid und **1** ergaben eine 61proz. Ausbeute an *endo*-Addukt **11a**. Hinweise auf das *exo*-Addukt **12a** wurden nicht gefunden. Die Strukturzuordnung gründet sich auf ein <sup>1</sup>H-NMR-NOE-Differenzspektrum, bei denen die Frequenzen der Protonen 1-H (bzw. 10-H;  $\delta = 2.87$ ) und 12-H (bzw. 11-H;  $\delta = 3.48$ ) verwendet wurden. Intensitätszunahme wurde jeweils nur beim anderen der beiden Signale beobachtet. Die *endo-exo*-Selektivität war für die Addition von Maleinsäureanhydrid an **1** deutlich geringer als für die des *N*-Phenylmaleinimids. Man isolierte zu 57% ein 4:1-Gemisch zweier Addukte; wir vermuten, daß der Hauptkomponente die Struktur **11b** zukommt. Zu erwähnen bleibt noch, daß auch 1,2-Dehydrobenzol erfolgreich mit **1** zu reagieren vermag. Erzeugte man das Dehydrobenzol aus 1-Brom-2-fluorbenzol und Magnesium in Gegenwart von **1**, erhielt man zu 34% das Addukt **13**.

Welcher Faktor steuert die hohe Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion von **1**? Die Röntgenstrukturanalyse von **1** hatte ergeben, daß der Abstand C-1—C-5 mit 3.26 Å kleiner ist als der

Abstand C-1 – C-10, der zu 3.43 Å bestimmt wurde<sup>[1]</sup>. Der geringere C-1 – C-5-Abstand sollte die zum Gerüst 7 führende Diels-Alder-Reaktion bevorzugen<sup>[4]</sup>. Dem steht entgegen, daß das 1,3-Dien-System C-1 – C-10b – C-5a – C-5 ein *cis,cis*-disubstituiertes Dien darstellt. Dagegen weist die Teilstruktur C-1 – C-10b – C-10a – C-10 ein 1,4-*trans-trans*-disubstituiertes 1,3-Dien auf. Offensichtlich behindert die *cis*-Disubstitution die Diels-Alder-Addition stärker als die *trans*-Disubstitution, was für offenkettige Systeme bekannt ist<sup>[5]</sup>.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Diels-Alder-Reaktionen von **1** einen einfachen Zugang zu kondensierten Tetra- oder Pentacyclen vom Typ **8** bzw. **13** führen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

1. *2,3,4,7,8,9-Hexahydrocyclobuta[1,2:3,4]dicyclohepten* (Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclohepta-5,5b,10,10b-tetraen) (**1**) und *Tetracyanethylen*: Zu 389 mg (2.11 mmol) **1** in 50 ml Dichlormethan gab man unter Eisbadkühlung und unter Stickstoff 270 mg (2.11 mmol) frisch sublimiertes Tetracyanethylen und rührte die braunschwarze Lösung noch 1 h bei 0°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der schwarze Rückstand über Kieselgel chromatographiert. Man eluierte mit 200 ml Chloroform 410 mg (62%) *1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-1,10-ethanocyclobuta[1,2:3,4]dicyclohepten-11,11,12,12-tetracarboxitril* (**8**) als farblose Blättchen (aus wenig Dichlormethan) vom Schmp. 197–199°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2930 cm<sup>-1</sup>, 2875, 2828, 2255, 1725, 1635, 1450, 1429, 1348, 1153, 1093, 1037, 1017, 936, 908, 898, 856, 812, 738, 704. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 255 nm (3.905). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.38–1.90 (m, 4H, 3-, 8-H<sub>2</sub>), 2.03–2.63 (m, 8H, 2-, 4-, 7-, 9-H<sub>2</sub>), 3.28–3.60 (m, 2H, 1-, 10-H), 5.41 (m, 2H, 5-, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.05 (t, C-3, -8), 29.17, 31.02 (2 t, C-2, -9 und C-4, -7 in unbekannter Folge), 44.10 (s, C-11, -12), 45.89 (d, C-1, -10), 109.62, 111.07 (2 s, je 2 CN), 112.95 (d, C-5, -6), 138.06, 146.78 (2 s, C-5a, -5b und C-10a, -10b in unbekannter Folge). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 312 (25) [M<sup>+</sup>], 185 (12), 184 (100), 183 (6), 169 (9), 156 (6), 155 (7), 141 (11), 128 (9), 115 (6).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (312.4) Ber. C 76.90 H 5.16 N 17.94  
Gef. C 76.99 H 5.14 N 17.93  
Ber. 312.137 Gef. 312.126 (MS)

2. **1** und *Acetylendicarbonsäure-dimethylester*: 209 mg (1.13 mmol) **1** und 161 mg (1.13 mmol) Acetylendicarbonsäure wurden in einem 10-mm-NMR-Röhrchen in 2.5 ml CDCl<sub>3</sub> unter Stickstoff 14 d bei 20°C gehalten. Die <sup>13</sup>C-NMR-Analyse zeigte, daß fast alles eingesetzte **1** verschwunden war. Zusätzlich waren nur Signale von *1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-1,10-ethanocyclobuta[1,2:3,4]dicyclohepten-11,12-dicarbonsäure-dimethylester* (**9**) zu erkennen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bis 40°C (Bad)/0.001 Torr und Umkristallisieren des Rückstands aus wenig Dichlormethan unter Stickstoff erhielt man 213 mg (58%) **9** als farblose Kristalle vom Schmp. 105–109°C. **9** veränderte sich rasch bei Luftzutritt. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2928 cm<sup>-1</sup>, 2879, 2824, 1728, 1653, 1636, 1436, 1345, 1329, 1270, 1225, 1200, 1148, 1099, 1069, 1052, 1010, 819, 712. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm (3.857). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.13–2.50 (m, 12H, 2-, 3-, 4-, 7-, 8-, 9-H<sub>2</sub>), 3.24–3.46 (m, 2H, 1-, 10-H), 3.75 (s, 6H, Me), 5.20 (m, 2H, 5-, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.24 (t, C-3, -8), 30.05, 31.39 (2 t, C-2, -9 und C-4, -7 in unbekannter Folge), 41.29 (d, C-1, -10), 51.86 (q, Me), 108.89 (d, C-5, -6), 138.27, 140.45 (2 s, C-5a, -5b und C-10a, -10b in unbekannter Folge), 150.27 (s, C-1, -2), 168.14 (s, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 326 (52) [M<sup>+</sup>], 295 (25), 294 (47), 293 (16), 292 (28), 267

(40), 266 (100), 251 (16), 239 (20), 235 (32), 234 (10), 208 (30), 207 (74), 206 (16), 205 (14), 193 (12), 192 (15), 180 (18), 179 (33), 178 (30), 167 (12), 166 (15), 165 (41), 154 (19), 153 (18), 152 (26), 119 (13), 84 (13).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 75.25 H 6.87  
Ber. 326.151 Gef. 326.152 (MS)

3. **1** und *4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion*: 317 mg (1.72 mmol) **1** wurde im 10-mm-NMR-Röhrchen in 2.5 ml CDCl<sub>3</sub> unter Stickstoff bei –78°C (Bad) mit 301 mg (1.72 mmol) frisch sublimiertem 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion versetzt und die Lösung innerhalb von 45 min auf 20°C gebracht, wobei die Farbe von Tiefrot nach Rotbraun wechselte. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Lösung zeigte neben Signalen von **1** in geringer Intensität nur solche von *1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-N-phenyl-1,10-azocyclobuta[1,2:3,4]dicyclohepten-11,12-dicarboximid* (**10**). Die Reinigung von **10** erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel durch Elution zuerst mit Pentan (Abtrennen von **1**), dann mit Chloroform, nach dessen Entfernen i. Vak. 105 mg (17%) **10** als farblose Kristalle zurückblieben, die sich ab 206°C zersetzten. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2931 cm<sup>-1</sup>, 2879, 1761, 1708, 1635, 1599, 1502, 1456, 1437, 1420, 1293, 1262, 1240, 1178, 1136, 759, 742, 690, 641. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 260 nm (3.779). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.25–3.13 (m, 12H, 2-, 3-, 4-, 7-, 8-, 9-H<sub>2</sub>), 4.50–4.81 (m, 2H, 1-, 10-H), 5.35 (m, 2H, 5-, 6-H), 7.25–7.59 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.44 (m, C-3, -5), 29.71, 30.80 (2 m, C-2, -9 und C-4, -7 in unbekannter Folge), 58.22 (d, C-1, -10), 110.80 (d, C-5, -6), 125.40 (2 C), 127.76 (1 C), 128.85 (2 C) (3 d, Aromaten-C), 131.33 (s, Aromaten-C), 138.00, 147.48 (2 s, C-5a, -5b und C-10a, -10b in unbekannter Folge), 151.32 (s, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 359 (22) [M<sup>+</sup>], 185 (14), 184 (100), 183 (31), 182 (34), 169 (10), 155 (10), 141 (15), 128 (11), 119 (11), 91 (10).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (359.4) Ber. C 73.52 H 5.89 N 11.69  
Gef. C 72.58 H 5.29 N 11.70  
Ber. 359.164 Gef. 359.166 (MS)

4. **1** und *N-Phenylmaleinimid*: 283 mg (1.54 mmol) **1** versetzte man im 10-mm-NMR-Röhrchen in 2.5 ml CDCl<sub>3</sub> bei –50°C mit 266 mg (1.54 mmol) *N*-Phenylmaleinimid. Nach 2 d bei Raumtemp. waren im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Probe nur Signale von *endo-1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-N-phenyl-1,10-ethanocyclobuta[1,2:3,4]dicyclohepten-cis-11,12-dicarboximid* (**11a**) zu beobachten. Beim Abkühlen der Lösung auf –40°C kristallisierten 336 mg (61%) farbloses **11a** vom Schmp. 183–186°C (Zers.). Ein <sup>1</sup>H-NMR-Differenz-NOE-Experiment mit den eingestrahltten Frequenzen bei  $\delta$  = 2.87 und 3.48 führte zu einer Signalverstärkung beim jeweils anderen der beiden Signale; im restlichen Spektrum war kein Effekt zu beobachten. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2915 cm<sup>-1</sup>, 2863, 2822, 1773, 1712, 1653, 1637, 1598, 1500, 1455, 1428, 1381, 1342, 1189, 1162, 691. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 255 nm (3.895). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.40–1.49, 1.72–1.81 (2 m, je 2H, 3-, 8-H<sub>2</sub>), 2.11–2.28, 2.41–2.45 (2 m, 8H, 2-, 4-, 7-, 9-H<sub>2</sub>), 2.87 (m, 2H, 1-, 10-H), 3.48 (m, 2H, 11-, 12-H), 5.23 (m, 2H, 5-, 6-H), 7.17–7.45 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 27.14 (t, C-3, -8), 29.81, 31.85 (2 t, C-2, -9 und C-4, -7 in unbekannter Folge), 35.76 (d, C-11, -12), 44.52 (d, C-1, -10), 109.54 (d, C-5, -6), 126.47 (2 C), 128.40 (1 C), 129.01 (2 C) (3 d, Aromaten-C), 131.83 (s, Aromaten-C), 140.83, 152.07 (2 s, C-5a und -5b und C-10a, -10b in unbekannter Folge), 175.89 (s, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 357 (39) [M<sup>+</sup>], 185 (16), 184 (100), 183 (15), 169 (14), 167 (10), 155 (13), 153 (12), 149 (12), 141 (20), 129 (11), 128 (15), 115 (11), 111 (13), 109 (11), 97 (18), 95 (16), 91 (15), 85 (12), 83 (19), 81 (15), 77 (11), 71 (18), 69 (23), 67 (12).

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub> Ber. 357.173 Gef. 357.174 (MS)

5. **1** und Maleinsäureanhydrid: 187 mg (1.01 mmol) **1** in 2.5 ml  $\text{CDCl}_3$  versetzte man im 10-mm-NMR-Röhrchen bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 99.5 mg (1.01 mmol) Maleinsäureanhydrid. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigte neben den Signalen von *endo*-1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-1,10-ethanocyclobuta[1,2:3,4]dicyclohepten-11,12-dicarbonsäureanhydrid (**11b**) als Hauptprodukt auch solche, die versuchsweise *exo*-1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-1,10-ethanocyclobuta[1,2:3,4]dicyclohepten-11,12-dicarbonsäureanhydrid (**12b**) zugewiesen wurden. Das Verhältnis **11b**:**12b** betrug annähernd 4:1. Bei  $-40^\circ\text{C}$  kristallisierten aus der Lösung 163 mg (57%) farbloses **11b** mit Schmp.  $155\text{--}158^\circ\text{C}$  (Zers.) aus.

**11b**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2915\text{ cm}^{-1}$ , 2822, 1851, 1779, 1636, 1451, 1345, 1244, 1217, 1073, 998, 983, 964, 929, 719. — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 255 nm (3.849). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40\text{--}1.50$ , 1.65–1.74 (2 m, je 2H, 3-, 8- $\text{H}_2$ ), 2.10–2.38, 2.39–2.48 (2 m, 8H, 2-, 4-, 7-, 9- $\text{H}_2$ ), 2.84 (m, 2H, 1-, 10-H), 3.59 (m, 2H, 11-, 12-H), 5.26 (m, 2H, 5-, 6-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.74$  (t, C-3, -8), 29.51, 31.72 (2 m, C-2, -9 und C-4, -7 in unbekannter Folge), 34.88 (d, C-11, -12), 45.11 (d, C-1, -10), 110.27 (d, C-5, -6), 140.48, 151.52 (2 s, C-5a, -5b und C-10a, -10b in unbekannter Folge), 170.35 (s, CO). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 282 (42) [ $\text{M}^+$ ], 185 (15), 184 (100), 183 (18), 169 (15), 167 (11), 165 (15), 155 (13), 153 (12), 152 (12), 141 (20), 128 (14), 115 (11).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (282.3) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.86 H 6.78  
Ber. 282.126 Gef. 282.126 (MS)

**12b**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.02$  (t, C-3, -8), 31.72 (verdeckt vom entsprechenden Signal von **11b**), 33.54 (2 t, C-3, -9 und C-4, -7 in unbekannter Folge), 37.09 (d, C-11, -12), 46.91 (d, C-1, -10), 109.88 (d, C-5, -6), 140.03, 151.68 (2 s, C-5, -5a und C-10a, -10b in unbekannter Folge), 172.59 (s, CO).

6. **1** und 1,2-Dehydrobenzol: Zu 312 mg (1.69 mmol) **1** und 154 mg (6.33 mmol) Magnesiumspänen in 10 ml Ether tropfte man bei  $30^\circ\text{C}$  eine Lösung von 296 mg (1.69 mmol) 1-Brom-2-fluorbenzol in 3.0 ml Ether. Man erhitzte die Mischung anschließend unter Rüh-

ren 90 min unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit wäßriger 2 N Ammoniaklösung und dreimaligem Ausschütteln der wäßrigen Phase mit jeweils 10 ml Ether extrahierte man die organischen Anteile dreimal mit je 10 ml Wasser. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. trennte man aus dem Rückstand unverbrauchtes **1** durch fraktionierende Sublimation bei  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr ab. Bei  $120^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr erhielt man 149 mg (34%) 1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-1,10-o-benzenocyclobuta[1,2:3,4]dicyclohepten (**13**) als farblose Kristallmasse vom Schmp.  $103\text{--}105^\circ\text{C}$ , die gemäß NMR-Spektrum mit geringen Mengen einer weiteren Substanz unbekannter Konstitution verunreinigt war. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3017\text{ cm}^{-1}$ , 2920, 2850, 2821, 1653, 1646, 1447, 1429, 800, 761, 742, 726, 631. — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 256 nm (3.981), 333 (2.597), 369 (2.216). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33\text{--}1.41$ , 1.70–1.80 (2 m, je 2H, 3-, 8- $\text{H}_2$ ), 2.13–2.23, 2.47–2.53, 2.59–2.66 (3 m, 8H, 2-, 4-, 7-, 9- $\text{H}_2$ ), 3.55–3.62 (m, 2H, 1-, 10-H), 5.20 (m, 2H, 5-, 6-H), 7.15–7.18, 7.33–7.35 (2 m, je 2H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.28$  (t, C-3, -8), 31.81, 31.82 (2 t, C-2, -9 und C-4, -7 in unbekannter Folge), 41.60 (d, C-1, -10), 108.02 (d, C-5, -6), 126.09, 126.93 (2 d, Aromaten-C), 139.62 (s, C-11, -12), 141.39, 153.49 (2 s, C-5a, -5b und C-10a, -10b in unbekannter Folge). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 260 (100) [ $\text{M}^+$ ], 259 (23), 233 (30), 232 (78), 231 (59), 229 (18), 219 (32), 218 (28), 217 (61), 216 (29), 215 (53), 205 (33), 204 (47), 203 (63), 202 (63), 191 (34), 189 (28), 184 (20), 178 (29), 165 (33).  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  Ber. 260.156 Gef. 260.158 (MS)

[1] S. Hashmi, K. Polborn, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2399–2401.

[2] G. W. Griffin, L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2268–2273.

[3] L. Trabert, H. Hopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1786–1800.

[4] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185–206.

[5] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 779–807.

[109/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 123052-76-6 / **8**: 141090-09-7 / **9**: 141090-10-7 / **10**: 141096-11-1 / **11a**: 141090-12-2 / **11b**: 141196-82-9 / **12b**: 141090-13-3 / **13**: 141090-14-4 /  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ : 670-54-2 /  $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv$

$\text{CCO}_2\text{Me}$ : 762-42-5 /  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{-o-F}$ : 1072-85-1 / 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion: 4233-33-4 / *N*-Phenylmaleinimid: 941-69-5 / Maleinsäureanhydrid: 108-31-6 / 1,2-Dehydrobenzol: 462-80-6