

# „Dimerisierungsprodukte“ von 1,2-Cyclooctadien?

Jörg Pietruszka<sup>a</sup>, Wilfried A. König<sup>\*a</sup>, Harald Maelger<sup>b</sup> und Jürgen Kopf<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg<sup>a</sup>,  
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13, F.R.G.

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg<sup>b</sup>,  
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13, F.R.G.

Eingegangen am 3. Juni 1992

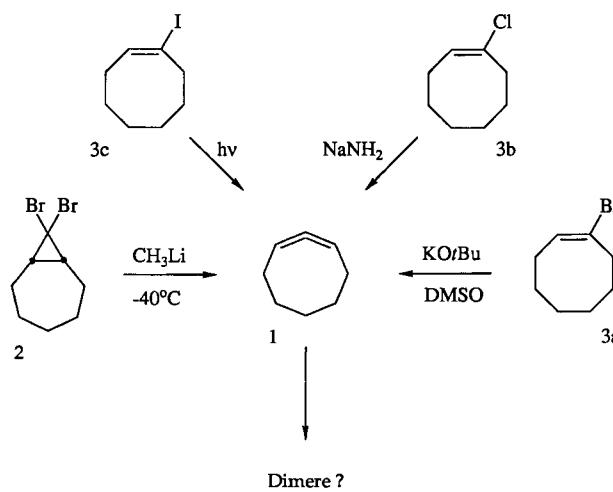
**Key Words:** 1,2-Cyclooctadiene / 1-Methyl-1,2-cyclooctadiene / Allene, dimerization / Carben, addition to cycloallenes / Gas chromatography, chiral

## “Dimerization Products” of 1,2-Cyclooctadiene?

The conversion of 8,8-dibromobicyclo[5.1.0]octane (2) with methylolithium is known to yield kinetically labile 1,2-cyclooctadiene (1). This strained cyclic allene readily dimerizes at ambient temperature. The 1-methyl derivative enjoys greater kinetic stability, but nevertheless only three [2 + 2]-cycloaddition products can be isolated after workup. Whereas the di-

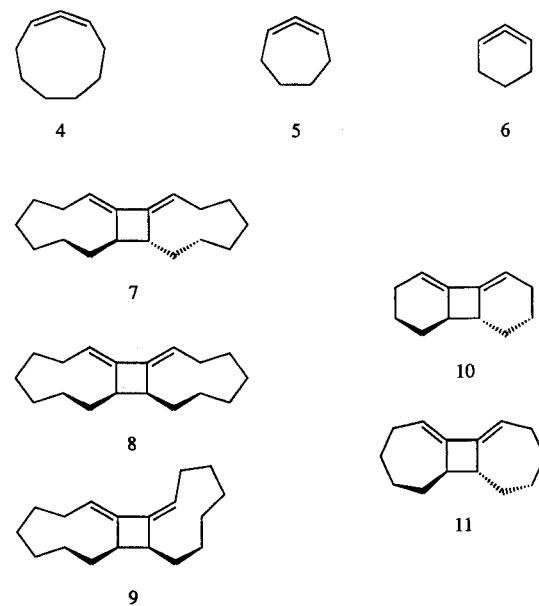
merization products **17**, **22**, **23**, **24** can be predicted from recent studies, the carbene adducts **15** and **16** were not yet reported. The stereochemistry of **17** and **22** is determined by X-ray structure analysis of their Diels-Alder adducts with tetracyanoethylene.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur gaschromatographischen Enantiomerentrennung von Allenen an modifizierten Cyclodextrinen<sup>[1]</sup> haben wir uns primär mit den cyclischen Allenen beschäftigt. Unser besonderes Interesse galt den gespannten Achtringsystemen. Dabei konnten wir den formalen, direkten Beweis der Chiralität von 1,2-Cyclooctadien (**1**) und seinen 1-Alkyl-Homologen erbringen. Obwohl seit langem bekannt ist, daß **1** – hergestellt aus 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octan (**2**) oder aus den 1-Halocyclooctenen **3a–c** – bereits bei tiefen Temperaturen dimerisiert, konnten die Dimerisierungsprodukte noch nicht eindeutig charakterisiert werden<sup>[2]</sup>.



Diese Tatsache ist umso erstaunlicher, als die Homologen 1,2-Cyclononadien (**4**), 1,2-Cycloheptadien (**5**) und 1,2-Cyclohexadien (**6**) zum Teil sehr eingehend untersucht wurden. So kann das bei Raumtemperatur stabile **4** thermisch zu den Dimeren **7**, **8**, **9** umgesetzt werden<sup>[3]</sup>. Es ist bekannt, daß

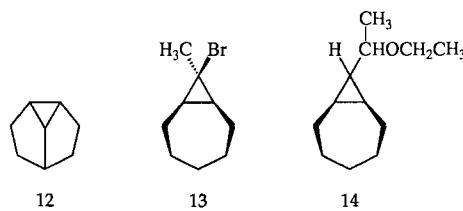
Kopf-Kopf-Dimere, wie sie auch hier gebildet werden, bei der [2 + 2]-Cycloaddition von Allenen bevorzugt entstehen. Auch das Cycloallen **6** dimerisiert auf diese Weise. Es wird hier ausschließlich das Cyclobutan-Derivat **10** mit *trans*-Anordnung der am Ring gebundenen Substituenten gefunden<sup>[4]</sup>. Weniger aussagekräftig sind die Ergebnisse zur Dimerisierung von **5**. Allerdings konnten Wittig et al. ein Gemisch aus zwei Produkten isolieren, wobei eines mit Sicherheit kein Kopf-Kopf-Dimeres war, weil eine Umsetzung mit einem Dienophil im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion nicht möglich war<sup>[5]</sup>. Durch Vergleich mit neueren Arbeiten über substituierte Siebenring-Allen-Dimere<sup>[6]</sup> ist die Stereochemie, wie sie für Verbindung **11** angegeben ist, als gesichert anzusehen.



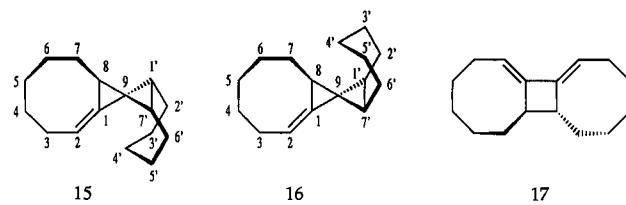
## Ergebnisse

### 1,2-Cyclooctadien (1)

Die vermutlich beste Methode zur Synthese von **1** ist die von Marquis und Gardner<sup>[2d]</sup> beschriebene Umsetzung von **2** mit Methylolithium. Tatsächlich kann auf diesem Weg 1,2-Cyclooctadien (**1**) direkt in kalter, verdünnter Lösung untersucht werden. Die Ergebnisse unserer GC-GC/MS-Messungen bestätigen nicht nur die gefundenen Nebenprodukte Tricyclo[5.1.0.0<sup>4,8</sup>]octan (**12**), 8-Brom-*trans*-8-methylbicyclo[5.1.0]octan (**13**) und 8-(1'-Ethoxyethyl)bicyclo[5.1.0]octan (**14**), sondern geben zusätzlich Aufschluß über die Dimeren (bzw. über die Produkte mit  $M = 216$  g/mol).



So konnte gezeigt werden, daß drei Isomere (**15**, **16**, **17**) entstehen, die zudem alle chiral sind. Letzteres geht eindeutig aus der gaschromatographischen Analyse an unterschiedlichen chiralen stationären Phasen hervor (Abb. 1). Einzelne Dimere können an selektiv derivatisierten Cyclodextrinen zum Teil deutlich besser getrennt werden als hier abgebildet. Dabei ist auffällig, daß die Trennfaktoren von **15** und **16** sich häufig sehr stark von dem von **17** unterscheiden. Aufgrund der Chiralität aller drei Dimeren muß eine Analogie zu den Neunring-Dimeren ausgeschlossen werden, da Verbindung **8** eine *meso*-Form ist. Verfolgt man die Kinetik der Dimerisierung in verdünnter Lösung nach Abbruch der Bildungsreaktion von **1**, so stellt man eine Abnahme der Konzentration von **1** bei gleichzeitiger Zunahme von **17** fest. Dagegen verändert sich der Anteil von **15** und **16** nicht. Alle diese gaschromatographischen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß sich die zuerst eluierten Dimeren **15** und **16** strukturell deutlich von **17** unterscheiden.



Bereits 1968 hatten Criegee und Reinhardt<sup>[7]</sup> berichtet, daß ein „Dimerengemisch“ – erhalten durch Umsetzung von **3b** mit Kalium-*tert*-butylat – durch 1,4-Addition von Wasserstoff mit Natrium in flüssigem Ammoniak (Birch-Reduktion) ausschließlich racemisches Tricyclo[8.6.0.0<sup>2,9</sup>]hexadec-1-en (**18**) bildet, nicht jedoch die entsprechende *meso*-Form. Die nach der Carben-Methode synthetisierte Verbindung **17** wird ebenfalls in diesem Sinne hydriert. Das isolierte Produkt erwies sich als chiral. Wiederum konnte durch den erfolgreichen Einsatz der enantioselektiven Gas-chromatographie die Chiralität einer Verbindung direkt

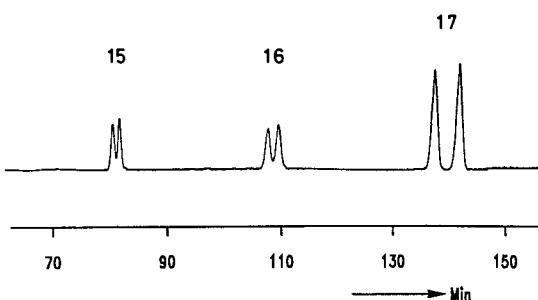


Abb. 1. Gaschromatographische Enantiomerentrennung von **15**, **16**, **17** an Hexakis(*per-O*-pentylyl)- $\alpha$ -cyclodextrin (1:1 in OV 1701, 25-m-Fused-Silica-Kapillare) bei 115°C

nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **18** überein. Offensichtlich ist **18** aus *trans*-Tricyclo[8.6.0.0<sup>2,9</sup>]hexadeca-1(16),2-dien (**17**) entstanden.

Den endgültigen Beweis lieferte die Diels-Alder-Reaktion des Dimerengemisches mit Tetracyanethylen (TCNE). Dieses Dienophil hatte sich als besonders geeignet erwiesen, da es im Gegensatz zu Maleinsäureanhydrid lediglich ein Monoaddukt liefert, daß heißt, es findet hier keine Ringöffnung der Cyclobuten-Einheit zu einem Butadien statt. Letzteres stände erneut für die Addition eines Dienophils zur Verfügung<sup>[2c]</sup>. Dabei würde gleichzeitig die stereochemische Information im Vierring verloren gehen. Neben nicht umgesetztem **15** und **16** erhalten wir ein kristallines Produkt **19**, dessen Kristallstruktur<sup>[8]</sup> in Abb. 2 aufgezeigt ist.

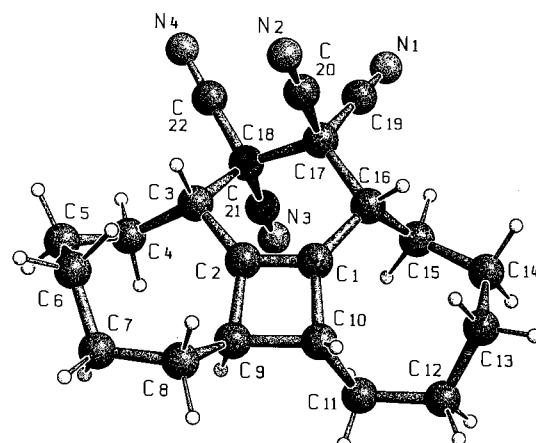
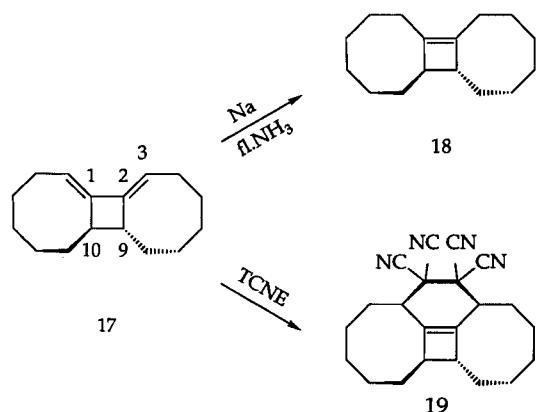


Abb. 2. Struktur von **19** im Kristall<sup>[8]</sup> mit der Benennung der Atome wie im experimentellen Teil verwendet, aber abweichend vom systematischen Namen

Die Alkyl-Ketten an der Cyclobuten-Einheit im Tetraacyclus **19** sind *trans*-ständig. Wiederum muß das Dimer **17** als Edukt gelten. Das Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen für Sechring- und Siebenring-Dimere. Auch hier wurden die *trans*-Kopf-Kopf-Dimere (**10** – **11**), nicht jedoch die *cis*-(*meso*)-Formen gefunden.

Die Verbindungen **15** und **16** konnten nicht durch selektive Reaktionen identifiziert werden. Offensichtlich handelt es sich hier nicht um Dimere mit konjugierten Doppelbindungen. Zur weiteren Identifizierung wurden die Produkte iso-



liert. Die Verbindungen erwiesen sich als luftempfindlich und säurelabil. Es gelang jedoch eine säulenchromatographische Trennung (Kieselgel/AgNO<sub>3</sub>, Pentan), die nachfolgende intensive NMR-Untersuchungen ermöglichte. Besonders hilfreich waren die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 1). Die Verbindungen **15** und **16** besitzen beide sechzehn unterschiedliche Kohlenstoff-Atome, wobei lediglich zwei olefinische Signale auf genau eine Doppelbindung hinweisen. Tatsächlich beweisen auch die Integrale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Verhältnis von nur einem olefinischen Proton gegenüber dreiundzwanzig weiteren Wasserstoff-Atomen. Das gleichzeitige Auftreten von drei tertiären und einem quartären Kohlenstoff-Atom ist nicht mit einem der herkömmlichen Dimerisierungsprodukte vereinbar (Kopf-Kopf-/Kopf-Schwanz-, *cis/trans*-Cyclobutan- oder (*E/Z*)-Olefins-Isomere). Weiteren Aufschluß über die Struktur gibt die <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplung der tertiären Kohlenstoff-Atome. Während im Vierring des Tricyclus **17** die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 135 Hz beträgt, ist diese für Verbindungen **15** und **16** deutlich größer (148–158 Hz). Derartig große Kopplungskonstanten sind bei gesättigten Kohlenwasserstoffen typisch für Cyclopropan-Ringe (Cyclopropan: <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> =

Tab. 1. <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen von **15**, **16**, **17** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; zur Zuordnung der Signale standen – neben DEPT- und off-resonance-entkoppelten Spektren – auch <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-Korrelationen zur Verfügung

<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
128.31; s (C-1)	131.49; s (C-1)	143.84; s (C-1/2)
111.93; d (C-2)	110.25; d (C-2)	116.15; d (C-3/16)
33.36; t (C-4')	33.37; t (C-7)	48.91; d (C-9/10)
32.79; t (C-7)	33.19; t (C-4')	36.43; t (C-4/15)
32.75; t (C-3)	32.55; t (C-3)	27.21; t
29.92; t (C-3'/5')	30.22; t (C-3'/5')	27.09; t
29.92; t (C-5'/3') <sup>[a]</sup>	29.99; t (C-6)	26.87; t
29.28; t (C-6)	29.78; t (C-5'/3')	26.25; t
29.21; t (C-2'/6')	29.05; t (C-5)	
29.15; t (C-5)	29.01; t (C-2'/6')	
29.11; t (C-6'/2')	29.01; t (C-6'/2') <sup>[a]</sup>	
28.07; s (C-9)	27.93; s (C-9)	
27.22; d (C-1'7')	27.01; d (C-1'7')	
25.22; t (C-4)	26.58; d (C-7'/1')	
24.08; d (C7'/1')	25.59; t (C-4)	
21.07; d (C-8)	19.50; d (C-8)	

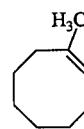
<sup>[a]</sup> Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale überlagern sich, können aber durch <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-Korrelation zugeordnet werden.

161 Hz). Die Korrelationsspektren (<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H- und <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-COSY) zeigen darüber hinaus, daß zwei voneinander unabhängige Ringsysteme vorliegen.

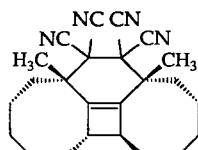
Auf Grund des beschrittenen Reaktionsweges über die Carben-Route können für **15** und **16** Spiro-Strukturen vorgeschlagen werden, wobei die Zuordnungen zu **15** („*syn*“) sowie **16** („*anti*“) durch NOE-Experimente belegt werden können. Durch Einstrahlung auf das olefinische Proton konnte bei **16** ausschließlich ein Effekt auf die benachbarten allylischen Wasserstoff-Atome festgestellt werden, während bei **15** zusätzlich eine Nachbarschaft zu einem Wasserstoff-Atom an C-4' nachgewiesen wurde. Dieses ist nur möglich, wenn der Siebenring in Wannenform vorliegt und zur Olefin-Einheit hin orientiert ist.

### 1-Methyl-1,2-cyclooctadien (20)

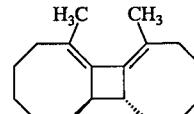
1-Alkyl-1,2-cyclooctadiene sind aus sterischen Gründen kinetisch stabiler als die unsubstituierte Stammverbindung **1**. Das 1-*tert*-Butyl-Derivat ist jedoch das einzige bei Raumtemperatur stabile Achtring-Allen<sup>[9]</sup>. Dagegen dimerisiert 1-Methyl-1,2-cyclooctadien (**20**) mit einer Halbwertszeit von 10–15 min<sup>[10]</sup>, ist damit aber deutlich stabiler als Cycloallen **1**. Die Dimerisierungsprodukte wurden von uns ebenfalls gaschromatographisch und mittels GC/MS untersucht. Erneut konnten drei chirale Verbindungen mit *M* = 244 g/mol im Verhältnis 30:15:1 nachgewiesen werden. Die Trenneigenschaften an unterschiedlich substituierten Cyclodextrin-Derivaten sind untereinander sehr ähnlich. Da sich zudem das Dimerenverhältnis schon bei Raumtemperatur ändert (nach thermischer Behandlung sogar auf 90:24:1 in der Reihenfolge ihrer Elution von der GC-Säule), liegt die Vermutung nahe, daß drei isomere Verbindungen vorliegen, die nicht nur luftempfindlich und säurelabil sind, sondern auch interkonvertieren. Offensichtlich besitzt das erste Dimer thermodynamisch die höchste Stabilität.



Diese Tatsache dürfte auch erklären, warum bei der Umsetzung des Dimerengemisches mit Tetracyanethylen in siegendem Benzol lediglich ein Diels-Alder-Addukt gebildet wird. Die Kristallstruktur<sup>[8]</sup> des Produktes **21** ist in Abb. 3 wiedergegeben. Wiederum wird die *trans*-Anordnung der Protonen im Cyclobutan-Ring deutlich. Beide Methyl-Gruppen befinden sich am Brückenkopf des Cyclohexen-Ringes, so daß nur Dimer **22** das Edukt sein kann.



21



22

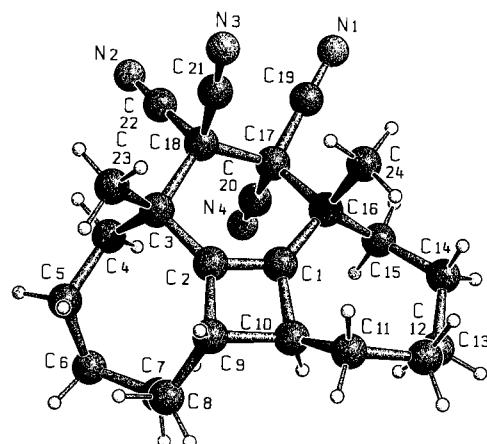
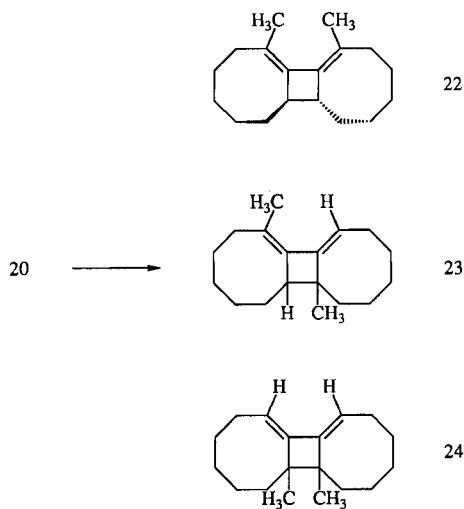


Abb. 3. Struktur von **21** im Kristall<sup>[8]</sup> mit der Benennung der Atome wie im Experimentellen Teil verwendet, aber abweichend vom systematischen Namen

Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel/ $\text{AgNO}_3$ , Pentan) der Dimeren ließ eine NMR-Untersuchung der beiden Hauptprodukte zu. Die Ergebnisse sind im Einklang mit den Strukturen **22** und **23**, wobei die Stereochemie des Vierringes von **23** nicht geklärt werden konnte. Die Struktur **24** darf für das dritte Dimer als wahrscheinlich gelten, konnte aber auf Grund der geringen Substanzmenge nicht bewiesen werden. Die Substituentenhäufung im Cyclobutan-Ring kann die erhöhte Labilität erklären.



## Diskussion

Thermische Dimerisierungen von Allenen sind seit langem bekannt. Vom mechanistischen Standpunkt ist diese Reaktion bemerkenswert, weil sie häufig mit hoher Selektivität abläuft. Generell muß eine Diradikal-Zwischenstufe angenommen werden<sup>[11]</sup>. Die Bindungsbildung erfolgt über das zentrale Kohlenstoff-Atom; eine Dimerisierung über die terminalen Kohlenstoff-Atome würde zum energiereicherem Divinyl-Radikal führen. Die planaren Tetramethylenethan-Diradikale **25** und **26** können sowohl konrotatorisch als auch disrotatorisch aus zwei Allen-Einheiten erhalten werden. Der Ringschluß zum Bismethylencyclobutan erfolgt

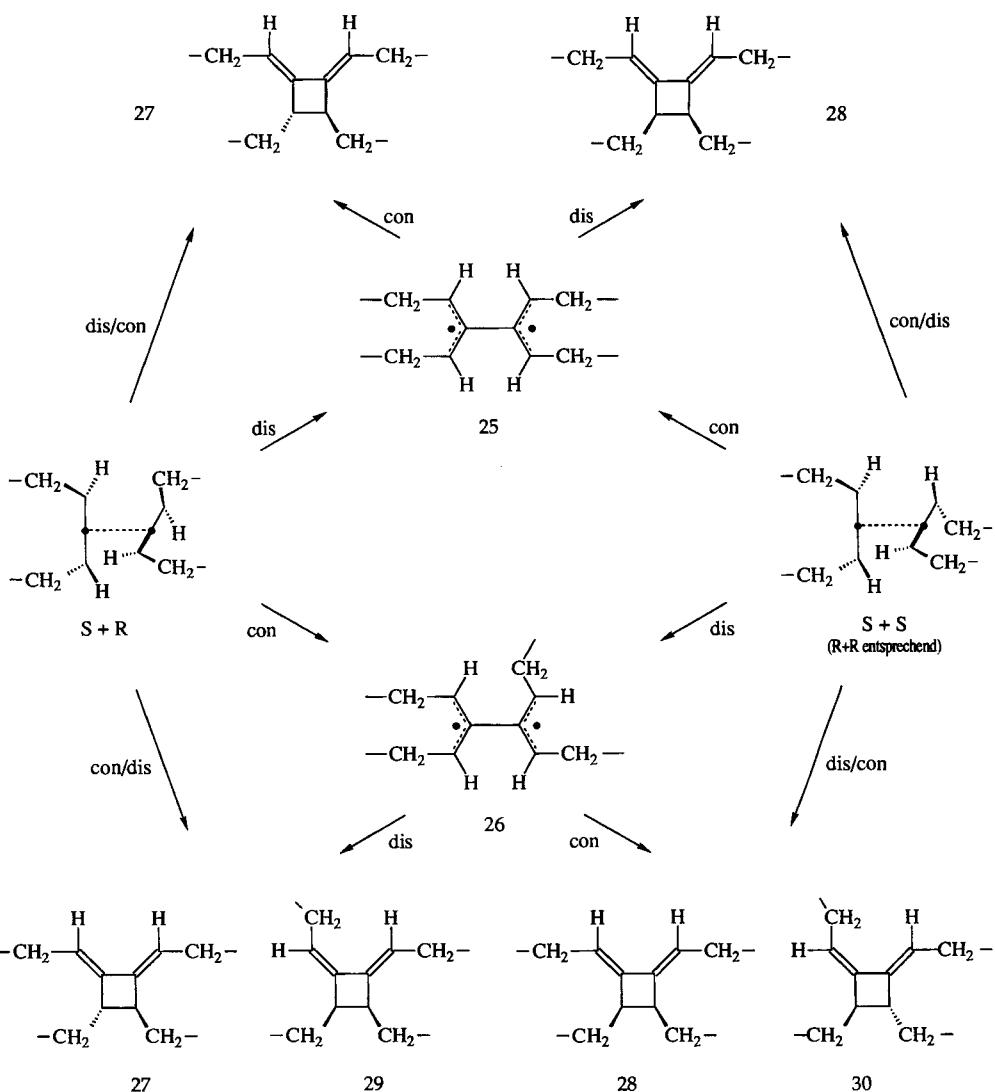
daraufhin im umgekehrten Sinne. Das Diradikal **25** kann disrotatorisch aus einer (*R*)- und einer (*S*)-Einheit gebildet werden, um anschließend konrotatorisch zu **27** zu re kombinierten. Alternativ erfolgt die Bildung von **25** konrotatorisch aus zwei (*R*)- oder zwei (*S*)-Allen, und Dimere vom Typ **28** sind die Reaktionsprodukte. Entsprechend lässt sich erklären, daß die Dimeren **27** und **29** disrotatorisch, **28** und **30** jedoch konrotatorisch aus **26** entstehen. Bei diesem unsymmetrischen Diradikal treten zwei Produkte auf, da auch zwei Rekombinationsmöglichkeiten vorhanden sind. Der Ringschluß zu (*Z,Z*)-disubstituierten Dienen wird hier nicht betrachtet; die Produkte entstehen offensichtlich bei der Dimerisierung von Cycloallenen nicht.

Im Falle der [2 + 2]-Cycloaddition von 1,2-Cyclonadien (**4**) scheint ein disrotatorischer Ringschluß vorzuliegen, da die Stereochemie im Vierring von **9** mit der der Verbindung **29** übereinstimmt. Bemerkenswerterweise entspricht das Resultat auch der Vorhersage, die man auf Grund der Woodward-Hoffmann-Regeln für konzertierte Reaktionen treffen würde. Der konrotatorische Ringschluß, der im allgemeinen für Allen-Dimerisierungen bevorzugt diskutiert wird, kann hier nicht stattgefunden haben.

Die gespannten Cycloallene **1**, **5** und **6** liefern lediglich ein Dimeres vom Typ **27**. Hier ist der konrotatorische Ringschluß, wie er für **25** diskutiert wurde, wahrscheinlich. Das Diradikal **26** sollte bei diesen Allenen nicht auftreten (oder spontan zu **25** isomerisieren), weil hier die erhöhte Ringspannung die Ausbildung des transoiden Allyl-Radikals verhindern sollte. In diesem Sinne sind auch die Ergebnisse für die 1-Methyl-Verbindungen zu interpretieren. Aus sterischen Gründen nimmt die Bildungsgeschwindigkeit und die Produktstabilität in der Reihenfolge **22** > **23** > **24** ab. Die Substituentenhäufung im Vierring wirkt destabilisierend. Die mechanistischen Überlegungen lassen die Vermutung zu, daß auch in **23** und **24** die Substituenten zueinander *trans*-ständig sind.

Die Verbindungen **15** und **16** sind nicht als [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte zu verstehen. Damit ist auch gleichzeitig die eingangs gestellte Frage beantwortet; es handelt sich hier nicht um Dimerisierungsprodukte von 1,2-Cylooctadien. Es läßt sich zeigen, daß beide Produkte spezifisch für diesen Reaktionsweg sind, da sie nicht entstehen, wenn man **1** aus **3a** synthetisiert<sup>[13]</sup>. Die Bildungsreaktion ist leicht zu erklären.

Dem Bicyclus **2** werden durch Einwirkung von Methylolithium in zwei Schritten die beiden Brom-Atome „entrisen“. Dabei entsteht das Carben **31**, das sich an eine Doppelbindung des bereits gebildeten Cycloallens **1** anlagert. Es treten zwei Diastereomerenpaare auf (**15** und **16**). Die Existenz von **31** scheint unbestritten, zumal die gefundenen C—H-Insertionsprodukte **12** und **14** eindeutig auf diese Zwischenstufe zurückzuführen sind. Außerdem ist das Carben in der Lage, an Mehrfachbildungen zu addieren. Das hatten bereits Marquis und Gardner<sup>[2d]</sup> am Beispiel der Addition an (*Z*)-2-Buten gezeigt. Entsprechende Reaktionen sind auch an Allenen beobachtet worden. Umso erstaunlicher ist es, daß die Bildung von **15** und **16** noch nicht vorausgesagt wurde. Andererseits treten vergleichbare Pro-



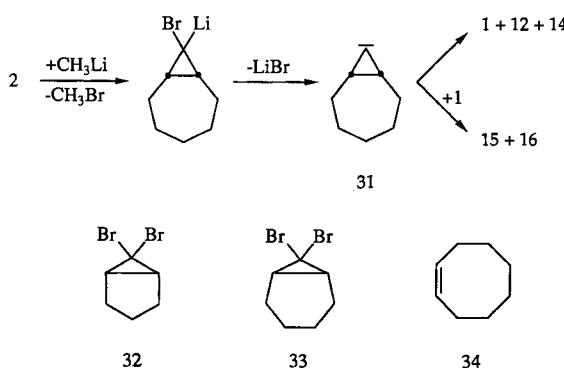
dukte bei anderen Cycloallenen nicht auf. Das Carben von 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan (**32**) ist extrem gespannt<sup>[14]</sup>, 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]-heptan (**33**) liefert ein Carben, das aus sterischen Gründen bevorzugt intramolekular in eine C—H-Bindung insertiert; 1,2-Cyclononadien (**4**) und höhere Cycloallene werden ohne derartige Nebenprodukte gebildet. Selbst für die Eintopfvariante nach Untch et al.<sup>[15]</sup>, bei der das Allen **4** in überschüssigem (*Z*)-Cycloocten (**34**) gebildet wird, wurde über kein Additionsprodukt berichtet.

Entscheidend scheint die relative Stabilität des Carbens zu sein. Während die Energiebarriere bei der Umwandlung

zu großgliedrigen, stabilen Cycloallenen gering ist, sollte bei Achtring-Allenen nicht nur das Zielmolekül energiereich sein, sondern auch der Übergangszustand hoch liegen, weil er gespannt ist. Folglich werden die Konkurrenzreaktionen zur Ringöffnung des Cyclopropylidens – Insertion und Addition – bevorzugt. Alkyl-Substituenten stabilisieren das Allen, so daß die Bildungsreaktion beschleunigt und die Nebenreaktionen zurückgedrängt werden. Damit läßt sich erklären, warum die zu **15** und **16** analogen Verbindungen bei der Dimerisierung von 1-Methyl-1,2-cyclooctadien (**20**) nicht auftreten.

Das qualitative Ergebnis der Umsetzung von **2** zu **1** sollte geklärt sein. Mechanistische Überlegungen zum Auftreten von **15**, **16** und **17** konnten vorgeschlagen werden. Obwohl die Dimerisierung von Allenen seit langem bekannt ist, werden in jüngster Zeit erneut verstärkt Anstrengungen unternommen, diese Reaktion näher zu untersuchen und auch für praktische Anwendungen zu nutzen<sup>[16]</sup>. Weitere Arbeiten müssen folgen, um das Verständnis der Umsetzung zu vertiefen.

Wir danken Prof. A. Krebs, Universität Hamburg, und Prof. F. G. Klärner, Universität Bochum, für anregende Diskussionen, Dr. V. Sinnwell für die Durchführung der NMR-Experimente, der Deut-



schen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung und der Stadt Hamburg für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums für J. P.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen erfolgten unter  $N_2$ . Zur Reinigung der Lösungsmittel wurden Standardmethoden herangezogen. —  $^1H$ -,  $^{13}C$ -NMR: WM-400 (Bruker), CDCl<sub>3</sub> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Lösungsmittel und interner Standard; zur Zuordnung der NMR-Signale wurden in der Regel DEPT-,  $^1H$ -H-COSY- und  $^1H$ - $^{13}C$ -COSY-Messungen durchgeführt. — GC/MS: VG 70-250S (VG-Analytical, Manchester UK). Die gaschromatographische Trennung erfolgte mit einer 20-m-Kapillare (OV1) in einem Gaschromatographen der Fa. Hewlett-Packard (HP5890). Exakte Massenbestimmungen durch GC/MS erfolgten bei einer Auflösung von ca. 6000 im Magnet-Scan-Betrieb. Gaschromatographische Enantiomerentrennungen erfolgten mit 25-m-Fused-Silica-Kapillaren (Trägergas H<sub>2</sub>, 55 kPa) mit Hexakis(*per-O*-pentyl)- $\alpha$ -cyclodextrin als stationärer Phase (1:1 mit OV1701). Es wurden Geräte der Fa. Carlo Erba (Model 2150Ac und HRGC 5300 Mega) mit Splitinjektor und Flammenionisationsdetektor verwendet. Die Chromatogramme wurden mit einem Merck-Hitachi-Integrator D-2500 aufgezeichnet und ausgewertet.

*Umsetzung von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octan (2) zu 1,2-Cyclooctadien (1):* Zu 2.72 g (10.0 mmol) 2 in 8 ml Hexan werden 8.00 ml (13.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether bei  $-40^\circ\text{C}$  innerhalb von 15 min getropft. Die gaschromatographische Untersuchung einer entnommenen Probe zeigt, daß neben 15% 1 auch insgesamt 56% der drei Isomeren 15, 16 und 17 im Verhältnis 20:24:31 entstanden sind. Nach weiteren 15 min wird das Kühlbad entfernt, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mit *tert*-Butyl(methyl)ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingeengt.

*Reingewinnung der ( $\pm$ )-Spirobicyclo[6.1.0]non-1-en-9,8'-bicyclo[5.1.0]octane] 15 und 16 sowie von (9 $\alpha$ ,10 $\beta$ )-( $\pm$ )-Tricyclo[8.6.0.0<sup>2,9</sup>]hexadeca-1(16),2-dien (17):* Nach Abdestillieren der leichtflüchtigen Komponenten im Ölumpenvakuum ( $100^\circ\text{C}/1$  Torr) wurde eine Säulenfiltration [Kieselgel: Petrolether (Siedebereich 60–70°C)] zur Abtrennung von polymerem Material durchgeführt. Gaschromatographisch wurde neben Spuren von Trimeren ausschließlich 15, 16 und 17 im Verhältnis 12:15:72 nachgewiesen. Es resultierten 0.45 g (42%) Rohprodukt. Das Isomerengemisch wurde säulenchromatographisch (60 g Kieselgel/3 g AgNO<sub>3</sub>, Laufmittel gekühltes Pentan) getrennt. Die reinsten Fraktionen [15, 17: >95%; 16: ca. 85% (gemäß  $^1H$ -NMR)] wurden zu NMR-Untersuchungen herangezogen ( $^{13}C$ -NMR-Daten: Vergleiche Tab. 1).

*Spektroskopische Daten von 15:*  $^1H$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.98 (m, 1H, 7-H<sub>a</sub>), 1.06–1.15 (m, 1H, 5-H<sub>a</sub>), 1.24–1.36 (m, 1H, 4-H<sub>a</sub>, NOE zu 2-H), 1.37–1.54 (m, 5H, 6-H<sub>a</sub>, 2'-H<sub>a</sub>, 3'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>a</sub>, 6'-H<sub>a</sub>), 1.55–1.63 (m, 1H, 1'-H oder 7'-H), 1.65–1.71 (m, 1H, 7'-H oder 1'-H), 1.71–1.78 (m, 1H, 8-H), 1.75–1.92 (m, 4H, 4-H<sub>a</sub>, 6-H<sub>b</sub>, 3'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>b</sub>), 1.95–2.24 (m, 7H, 3-H<sub>b</sub>, 4-H<sub>b</sub>, 5-H<sub>b</sub>, 7-H<sub>b</sub>, 2'-H<sub>b</sub>, 4'-H<sub>b</sub>, 6'-H<sub>b</sub>), 2.54 (m, 1H, 3-H<sub>b</sub>), 5.86 (m, 1H, 2-H). — MS (70 eV); m/z (%): 216 (13) [M<sup>+</sup>].

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub> Ber. 216.1878 Gef. 216.1857 (MS)

*Spektroskopische Daten von 16:*  $^1H$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.95–1.15 (m, 2H, 5-H<sub>a</sub>, 7-H<sub>a</sub>), 1.21–1.36 (m, 3H, 2'-H<sub>a</sub>, 4'-H<sub>a</sub>, 6'-H<sub>a</sub>), 1.38–1.55 (m, 4H, 6-H<sub>a</sub>, 1'-H oder 7'-H, 3'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>a</sub>), 1.55–1.64

J. Pietruszka, W. A. König, H. Maelger, J. Kopf

(m, 1H, 7'-H oder 1'-H), 1.71–1.92 (m, 5H, 4-H<sub>a</sub>, 6-H<sub>b</sub>, 8-H, 2'-H<sub>b</sub>, 6'-H<sub>b</sub>), 1.96–2.30 (m, 7H, 3-H<sub>a</sub>, 4-H<sub>b</sub>, 5-H<sub>b</sub>, 7-H<sub>b</sub>, 2'-H<sub>b</sub>, 4'-H<sub>b</sub>, 6'-H<sub>b</sub>), 2.52 (m, 1H, 3-H<sub>b</sub>), 5.78 (m, 1H, 2-H). — MS (70 eV); m/z (%): 216 (10) [M<sup>+</sup>].

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub> Ber. 216.1878 Gef. 216.1898 (MS)

*Spektroskopische Daten von 17:*  $^1H$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.26–1.71 (m, 10H, 5-H<sub>a</sub>, 5-H<sub>b</sub>, 6-H<sub>a</sub>, 7-H<sub>a</sub>, 8-H<sub>a</sub>, 11-H<sub>a</sub>, 12-H<sub>a</sub>, 13-H<sub>a</sub>, 14-H<sub>a</sub>, 14-H<sub>b</sub>), 1.78–1.91 (m, 4H, 6-H<sub>b</sub>, 7-H<sub>b</sub>, 12-H<sub>b</sub>, 13-H<sub>b</sub>), 1.96–2.13 (m, 4H, 4-H<sub>a</sub>, 8-H<sub>b</sub>, 15-H<sub>a</sub>, 11-H<sub>b</sub>), 2.33 (m, 2H, 4-H<sub>b</sub>, 15-H<sub>b</sub>), 2.53 (m, 2H, 9-H, 10-H), 5.82 (m, 2H, 3-H, 16-H). — MS (70 eV); m/z (%): 216 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub> Ber. 216.1878 Gef. 216.1861 (MS)

Die Darstellung von 20 und die Isolierung von (9 $\alpha$ ,10 $\beta$ )-( $\pm$ )-3,16-Dimethyltricyclo[8.6.0.0<sup>2,9</sup>]hexadeca-1(16),2-dien (22) und 3,10-Dimethyltricyclo[8.6.0.0<sup>2,9</sup>]hexadeca-1(16),2-dien (23) erfolgten analog. Aus 1.98 g (7.00 mmol) 8,8-Dibrom-1-methylbicyclo[5.1.0]octan (2) wurden 0.75 g (88%) des Dimerengemisches erhalten.

*Spektroskopische Daten von 22:*  $^1H$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.20–1.32 (m, 2H, 7-H<sub>a</sub>, 12-H<sub>a</sub>), 1.44 (m, 2H, 8-H<sub>a</sub>, 11-H<sub>a</sub>), 1.50–1.60 (m, 4H, 5-H<sub>a</sub>, 6-H<sub>a</sub>, 13-H<sub>a</sub>, 14-H<sub>a</sub>), 1.68 (m, 2H, 5-H<sub>b</sub>, 14-H<sub>b</sub>), 1.77–1.88 (m, 4H, 6-H<sub>b</sub>, 7-H<sub>b</sub>, 12-H<sub>b</sub>, 13-H<sub>b</sub>), 1.91 (m, 2H, 4-H<sub>a</sub>, 15-H<sub>a</sub>), 1.95–2.03 (m, 2H, 8-H<sub>b</sub>, 11-H<sub>b</sub>), 2.00 (s, 6H, 2 × CH<sub>3</sub>), 2.40 (m, 2H, 9-H, 10-H), 2.58 (m, 2H, 4-H<sub>b</sub>, 15-H<sub>b</sub>). —  $^{13}C$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 20.24 (q, 2 × CH<sub>3</sub>); 24.50, 25.26, 27.25, 31.67, 35.91 [5 t, C-4(15), –5(14), –6(13), –7(12), –8(11)]; 47.80 [d, C-9(10)]; 123.62 [s, C-3(16)], 137.80 [s, C-1(2)]. — MS (70 eV); m/z (%): 244 (100%) [M<sup>+</sup>].

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub> Ber. 244.2191 Gef. 244.2182 (MS)

*Spektroskopische Daten von 23:*  $^1H$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.03–1.66 (m, 16H, 8 × CH<sub>2</sub>), 1.08 [s, 3H, CH<sub>3</sub>-(C-10)], 1.67 [s, 3H, CH<sub>3</sub>-(C-3)], 1.65–1.72 (m, 1H, 4-H<sub>a</sub>), 1.87–1.95 (m, 1H, 15-H<sub>a</sub>), 2.09–2.19 (m, 2H, 15-H<sub>b</sub>, 9-H), 2.28 (m, 1H, 4-H<sub>b</sub>), 5.45 (dd,  $J_{16,15a/b}$  = 7 Hz,  $J_{16,15b/a}$  = 10 Hz, 1H, 16-H). —  $^{13}C$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 17.50 (q, 10-CH<sub>3</sub>); 18.95 (q, 3-CH<sub>3</sub>); 22.76, 25.09, 2 × 26.37, 27.07, 29.80, 32.82, 44.82 (t, 8 × CH<sub>2</sub>); 24.95 (t, C-15); 32.82 (t, C-4); 46.04 (s, C-10); 52.27 (d, C-9); 118.77 (d, C-16); 128.75 (s, C-3); 137.02 (s, C-2); 150.44 (s, C-1). — MS (70 eV); m/z (%): 244 (100%) [M<sup>+</sup>].

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub> Ber. 244.2191 Gef. 244.2194 (MS)

*Umsetzung von 15, 16 und 17 mit Tetracyanethylen:* 420 mg (1.95 mmol) des Isomerengemisches werden mit 500 mg (3.90 mmol) Tetracyanethylen 6 h in siedendem Benzol umgesetzt. Die Lösung wird im Vakuum eingeeengt und das Produkt säulenchromatographisch [10 g Kieselgel, Laufmittel Toluol/Petrolether (Siedebereich 60–70°C) (1:1)] von 15, 16 und überschüssigem Tetracyanethylen abgetrennt. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform wurden 220 mg (33%) 19 mit Schmp. 132–134°C isoliert.

*Spektroskopische Daten von (3 $\alpha$ ,9 $\alpha$ ,12 $\alpha$ ,18 $\beta$ )-( $\pm$ )-10,10,11,11-Tetracyanotetracyclo[10.6.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,18</sup>]octadec-1-en (19):*  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.28–1.46 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 1.57–2.15 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 2.40 [m, 1H, 8- (oder 11)-H<sub>a/b</sub>], 2.63 (m, 2H, 3-H, 15-H), 3.15 (m, 2H, 9-, 10-H). —  $^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.82, 23.84, 24.93, 25.57, 25.95, 26.39, 27.38, 28.28, 28.87, 31.26 (10 t, 10 × CH<sub>2</sub>); 40.63, 44.31 (2 d, C-9, -10); 42.70, 45.07 (2 s, C-17, -18); 48.62, 49.02 (2 d, C-3, -16); 109.60, 110.11, 111.09, 111.19 (4 s, C-19, -20, -21, -22); 138.70, 141.86 (s, C-1, -2). — MS (70 eV); m/z (%): 344 (28) [M<sup>+</sup>].

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> (344.4) Ber. C 76.71 H 7.02 N 16.27  
Gef. C 76.75 H 6.99 N 16.30

*Röntgenstrukturanalyse von 19:* C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>;  $M_r$  = 344.46;  $a$  = 937.0(4),  $b$  = 1056.9(5),  $c$  = 990.0(5) pm;  $\beta$  = 108.91(4) $^\circ$ ;  $V$  = 927.5(8) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;  $Z$  = 2;  $\rho$ (ber.) = 1.233; Raumgruppe: P2<sub>1</sub> (Nr. 4,

Int. Tab.); Diffraktometer: Hilger & Watts (Y290); Mo-K $\alpha$ -Strahlung; Graphit-Monochromator; Kristallgröße:  $0.1 \times 0.7 \times 1.2$  mm $^3$ ;  $2\Theta/\omega$ -Scan,  $2\Theta_{\max} = 50^\circ$ ; 2256 unabhängige Reflexe, davon 1864 signifikant [ $F > 4\sigma(F)$ ]; Lösung: Direkte Methoden (SHELXTL PLUS); Verfeinerung: „Full-Matrix-Least-Squares“; keine Absorptionskorrektur wegen des kleinen linearen Absorptionskoeffizienten ( $\mu = 0.7$  cm $^{-1}$ ); Atomlagen der Wasserstoffatome aus der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und einen Zyklus verfeinert; Reflex/Parameter-Verhältnis: 7.9;  $R = 5.3\%$ ;  $R_w = 5.4\%$ ; Atomanordnung: Abb. 1; Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren ( $U_{eq}$ ): Tab. 2.

Tab. 2. Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von **19**;  $U_{eq}$  wurde berechnet als  $1/3 [\sum_i \sum_j U_i U_j a_i^* a_j(a_i a_j)]$  [pm $^2 \cdot 10^{-1}$ ]

	x	y	z	$U_{eq}$
N(1)	0.3408(3)	0.6404	0.5452(4)	0.069(1)
N(2)	0.5931(3)	0.9279(4)	0.7846(3)	0.071(1)
N(3)	0.7228(4)	0.4511(4)	0.5950(3)	0.074(1)
N(4)	0.6001(4)	0.5955(4)	0.9320(4)	0.073(1)
C(1)	0.8177(3)	0.8063(4)	0.5584(3)	0.043(1)
C(2)	0.9080(3)	0.7711(4)	0.6825(3)	0.044(1)
C(3)	0.8690(3)	0.7150(4)	0.8025(3)	0.045(1)
C(4)	0.9872(4)	0.6214(4)	0.8872(4)	0.063(1)
C(5)	1.1087(4)	0.6856(6)	1.0082(4)	0.080(1)
C(6)	1.1714(4)	0.8102(6)	0.9789(4)	0.070(1)
C(7)	1.2595(3)	0.8133(5)	0.8774(4)	0.068(1)
C(8)	1.1756(3)	0.8672(4)	0.7327(4)	0.061(1)
C(9)	1.0493(3)	0.7843(4)	0.6437(3)	0.051(1)
C(10)	0.9438(3)	0.8301(4)	0.4971(3)	0.050(1)
C(11)	0.9450(4)	0.7524(5)	0.3703(4)	0.058(1)
C(12)	0.8477(4)	0.8030(5)	0.2271(4)	0.067(1)
C(13)	0.7021(4)	0.8670(5)	0.2208(4)	0.070(1)
C(14)	0.5771(4)	0.7838(5)	0.2318(3)	0.068(1)
C(15)	0.6009(4)	0.7110(5)	0.3701(3)	0.057(1)
C(16)	0.6516(3)	0.7957(4)	0.5008(3)	0.046(1)
C(17)	0.6002(3)	0.7521(4)	0.6293(3)	0.045(1)
C(18)	0.7112(3)	0.6557(4)	0.7338(3)	0.046(1)
C(19)	0.4506(3)	0.6929(4)	0.5810(3)	0.051(1)
C(20)	0.5940(3)	0.8642(4)	0.7158(3)	0.049(1)
C(21)	0.7197(3)	0.5408(4)	0.6538(4)	0.052(1)
C(22)	0.6485(4)	0.6208(4)	0.8467(4)	0.054(1)

Die Umsetzung des Dimerengemisches **22**, **23** und **24** [200 mg (0.82 mmol)] mit 209 mg (1.63 mmol) Tetracyanethylen verlief analog. Es konnten 97.0 mg (32%) der kristallinen Verbindung **21** (Schmp. 154–155°C) isoliert werden.

*Spektroskopische Daten von (3 $\alpha$ ,9 $\alpha$ ,12 $\alpha$ ,18 $\beta$ )-(±)-10,10,11,11-Tetracyan-9,12-dimethyltetracyclo[10.6.0<sup>2,9,0<sup>3,18</sup>]<sup>1,12</sup>]octadec-1-en (**21**):</sup>*  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.09–1.92 (m, 19 H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.02–2.10 [m, 1 H, 4- (oder 15)-H<sub>a/b</sub>], 2.39–2.45 [m, 1 H, 10- (oder 9)-H], 2.53–2.57 [m, 1 H, 9- (oder 10)-H]. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.27, 19.30, 23.61, 24.74, 24.83, 24.90, 25.68, 27.89 (8 t, CH<sub>2</sub>); 20.68, 24.51 (2 q, CH<sub>3</sub>); 37.31, 37.50 (t, C-4, -15); 44.62, 47.00 (d, C-9, -10); 110.69, 110.81, 111.19, 112.56 (s, C-19, -20, -21, -22); 140.98, 144.01 (s, C-1, -2). — MS (70 eV); m/z (%): 373 (4) [M $^+$ ].

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> (372.5) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04  
Gef. C 77.34 H 7.66 N 14.93

*Röntgenstrukturanalyse von **21**:* C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>; M<sub>r</sub> = 372.52;  $a = 973.3(2)$ ,  $b = 1593.5(3)$ ,  $c = 1286.9(5)$  pm;  $\beta = 90.17(2)^\circ$ ;  $V =$

Tab. 3. Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von **21**;  $U_{eq}$  wurde berechnet als  $1/3 [\sum_i \sum_j U_i U_j a_i^* a_j(a_i a_j)]$  [pm $^2 \cdot 10^{-1}$ ]

	x	y	z	$U_{eq}$
N(1)	0.5792(3)	0.6174(1)	0.2856(2)	0.073(1)
N(2)	0.5217(3)	0.8217(1)	0.4596(2)	0.075(1)
N(3)	0.4364(3)	0.5909(1)	0.5714(2)	0.080(1)
N(4)	0.300(3)	0.7991(1)	0.2115(2)	0.070(1)
C(1)	0.1023(2)	0.6324(1)	0.3609(1)	0.035(1)
C(2)	0.0891(2)	0.6867(1)	0.4371(1)	0.035(1)
C(3)	0.1942(3)	0.7379(1)	0.4907(1)	0.038(1)
C(4)	0.1799(3)	0.8318(1)	0.4668(2)	0.051(1)
C(5)	0.0442(3)	0.8717(1)	0.4990(3)	0.060(1)
C(6)	-0.0570(3)	0.8885(2)	0.4132(3)	0.071(1)
C(7)	-0.1142(4)	0.8124(2)	0.3602(3)	0.075(1)
C(8)	-0.1633(3)	0.7449(2)	0.4340(3)	0.070(1)
C(9)	-0.0650(3)	0.6734(1)	0.4469(2)	0.047(1)
C(10)	-0.0481(3)	0.6160(1)	0.3507(2)	0.044(1)
C(11)	-0.1001(3)	0.5275(1)	0.3531(2)	0.055(1)
C(12)	-0.0882(4)	0.4800(2)	0.2532(3)	0.082(1)
C(13)	-0.0256(3)	0.5205(2)	0.1584(2)	0.064(1)
C(14)	0.1287(3)	0.5209(1)	0.1493(2)	0.063(1)
C(15)	0.2099(3)	0.5946(1)	0.1913(1)	0.052(1)
C(16)	0.2269(3)	0.6012(1)	0.3094(1)	0.036(1)
C(17)	0.3365(3)	0.6710(1)	0.3330(1)	0.038(1)
C(18)	0.3381(3)	0.7044(1)	0.4491(1)	0.040(1)
C(19)	0.4740(3)	0.6410(1)	0.3073(2)	0.049(1)
C(20)	0.3130(3)	0.7437(1)	0.2648(2)	0.045(1)
C(21)	0.3915(3)	0.6381(1)	0.5166(2)	0.049(1)
C(22)	0.4415(3)	0.7710(1)	0.4551(2)	0.050(1)
C(23)	0.1877(3)	0.7247(2)	0.6074(2)	0.056(1)
C(24)	0.2727(3)	0.5172(1)	0.3540(2)	0.052(1)

1996(1) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho(\text{ber.}) = 1.239$ ; Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14, Int. Tab.); Diffraktometer: Hilger & Watts (Y290); Mo-K $\alpha$ -Strahlung; Graphit-Monochromator; Kristallgröße:  $0.4 \times 0.4 \times 0.5$  mm<sup>3</sup>;  $2\Theta/\omega$ -Scan;  $2\Theta_{\max} = 50^\circ$ ; 2530 unabhängige Reflexe, davon 2455 signifikant [ $F > 4\sigma(F)$ ]; Lösung: Direkte Methoden (SHELXTL PLUS); Verfeinerung: „Full-Matrix-Least-Squares“; keine Absorptionskorrektur wegen des kleinen linearen Absorptionskoeffizienten ( $\mu = 0.7$  cm $^{-1}$ ); Atomlagen der Wasserstoffatome an C-9 und C-10 aus der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und einen Zyklus verfeinert; restliche Atomlagen der Wasserstoffatome berechnet und isotrop berücksichtigt; Reflex/Parameter-Verhältnis: 9.4;  $R = 6.5\%$ ;  $R_w = 6.0\%$ ; Atomanordnung: Abb. 2; Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren ( $U_{eq}$ ): Tab. 3.

[<sup>1</sup>] [<sup>1a</sup>] J. Pietruszka, D. H. Hochmuth, B. Gehrcke, D. Icheln, T. Runge, W. A. König, *Tetrahedron Asymm.* **1992**, *3*, 661–670.  
— [<sup>1b</sup>] W. A. König, *Gas Chromatographic Enantiomer Separation with Modified Cyclodextrins*, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1992.

[<sup>2</sup>] [<sup>2a</sup>] W. J. Ball, S. R. Landor, *Proc. Chem. Soc., London* **1961**, 143–144. — [<sup>2b</sup>] W. J. Ball, S. R. Landor, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2298–2304. — [<sup>2c</sup>] G. Wittig, H.-L. Dorsch, J. Meske-Schüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *711*, 55–64. — [<sup>2d</sup>] E. T. Marquis, P. D. Gardner, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2793–2798.

[<sup>3</sup>] W. R. Moore, R. D. Bach, T. M. Ozretich, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5918–5919.

[<sup>4</sup>] W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5469–5474.

[<sup>5</sup>] G. Wittig, J. Meske-Schüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *711*, 76–81.

- [<sup>6a</sup>] K. G. Taylor, W. E. Hobbs, M. S. Clark, J. Chaney, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2436–2443. — [<sup>6b</sup>] H. Jelinek-Fink, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2569–2575.
- [<sup>7</sup>] R. Criegee, H. G. Reinhardt, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 102–112.
- [<sup>8</sup>] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56448, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [<sup>9</sup>] J. D. Price, R. P. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4679–4682.
- [<sup>10</sup>] R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.
- [<sup>11</sup>] H. Hopf in *The Chemistry of Allenes*. Vol. II (Hrsg.: S. R. Landor), Academic Press, London, **1982**, S. 525.
- [<sup>12</sup>] L. Ghosez, M. J. O'Donell in *Pericyclic Reactions of Cumulenes*. Vol. II (Hrsg.: A. P. Marchand, R. E. Lehr), Academic Press, New York, **1977**, S. 110 und zitierte Literatur.
- [<sup>13</sup>] Hier entstehen ebenfalls drei Dimere, wobei **17** das Hauptprodukt ist. Die anderen beiden Isomeren konnten bisher nicht identifiziert werden, sind aber eindeutig von **15** und **16** verschieden.
- [<sup>14</sup>] Das Auftreten eines Carbens wird in diesem Falle in Frage gestellt, vergleiche Lit. [<sup>14</sup>].
- [<sup>15</sup>] K. G. Untch, D. J. Martin, N. T. Castellucci, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3572.
- [<sup>16</sup>] [<sup>16a</sup>] H. Hopf, O. Kretschmer, L. Ernst, L. Witte, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 875–879. — [<sup>16b</sup>] A. Godt, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 149–156.

[237/92]

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 7124-40-5 / **2**: 143331-62-8 / **15**: 143395-09-9 / **16**: 143331-63-9 / **17**: 143331-64-0 / **19**: 143394-46-1 / **20**: 143331-65-1 / **21**: 143331-68-4 / **22**: 143331-66-2 / **23**: 143331-67-3