

122. Synthese einer Calicen-Vorstufe für *Retro-Diels-Alder-Reaktionen*¹⁾

von Michel Mühlebach²⁾ und Markus Neuenschwander*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH–3012 Bern

(17.V.94)

Synthesis of a Calicene Precursor for *Retro-Diels-Alder Reactions*

In view of *retro-Diels-Alder* reactions (*RDA* reactions), the calicene precursor **9** has been synthesized in a comparably simple four-step synthesis by dibromocarbene addition at dibenzobarrelene (**10**→**11**, 44%), halogen-lithium exchange followed by reaction with cyclopentenone (**11**→**12**, 91%) and H₂O as well as HBr elimination (**12**→**14**→**9**, 43%) (*Scheme 5*). First experiments with respect to the thermal behavior of **9** show that, although *RDA* reaction seems to be relatively easily occurring according to the results of 'Curie-Point' pyrolysis, only anthracene and no calicene **2** has been detected so far.

1. Einleitung. – Triäfulven (**1**) and Calicen (**2**) haben die Chemiker seit vielen Jahren fasziniert (*cf. Schema 3*). Während Triäfulven erstmals 1981 als Cycloaddukt nachgewiesen [4] und später bei tiefer Temperatur spektroskopisch untersucht werden konnte [5] [6], hat sich Calicen bisher der Isolierung oder dem spektroskopischen Nachweis entzogen. Dies ist deshalb recht überraschend, weil **2** zwei vollkonjugierte Ringe enthält, welche sich elektronisch gegenseitig unterstützen, was zu einer erhöhten π -Delokalisation in **2** führen sollte³⁾. Gleichzeitig wird jedoch der dipolare Charakter der Moleküle erhöht, was zu einer Begünstigung polarer Reaktionen führen könnte.

Bei den klassischen Calicen-Synthesen wird ein Fünfring-Nucleophil (Cyclopentadienid) mit einem Dreiring-Elektrophil (Cyclopropenylum-Kation) umgesetzt (*Scheme 1*). Falls das entstehende Cyclopropenyl-cyclopentadien keine Abgangsgruppen enthält, muss es einer oft schwer zu realisierenden Hydrid-Abstraktion mit anschliessender Deprotonierung unterworfen werden. Nach diesem Prinzip können z. B. 7,8-Bis(dialkyl-amino)calicen [9] und dessen am Fünfring substituierte Derivate sowie 7,8-Bis[(*tert*-butyl)thio]calicen [10]⁴⁾ hergestellt werden. Das bisher einfachste erhaltene und Heteroatomfreie 1,3-Di(*tert*-butyl)-7,8-dimethylcalicen [11] ist derart hochsubstituiert, dass Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Grundkörpers **2** kaum zulässig sind.

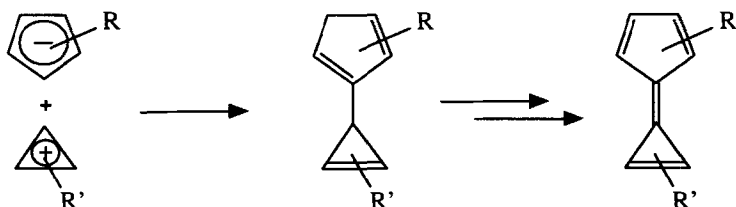
¹⁾ 65. Mitt. über Fulvene, Fulvalene; 64. Mitt.: [1], Kurzmitteilung: [2].

²⁾ Teil der Dissertation [3].

³⁾ Aufgrund des von uns aus ³*J*(H,H)-Werten für Pentafulvene und Pentafulvalene abgeleiteten Aromatizitätskriteriums [7] lässt sich für **2** eine Aromatizität von rund 30% abschätzen. *Ab-Initio*-Berechnungen [8] ergeben für **2** trotz der recht hohen Resonanz-Energie immer noch eine deutliche Bindungslängenalternanz. Sie stützen die Annahme, dass eine allfällige Rotation um die zentrale (C=C)-Bindung über einen verdrehten zwitterionischen Übergangszustand führt.

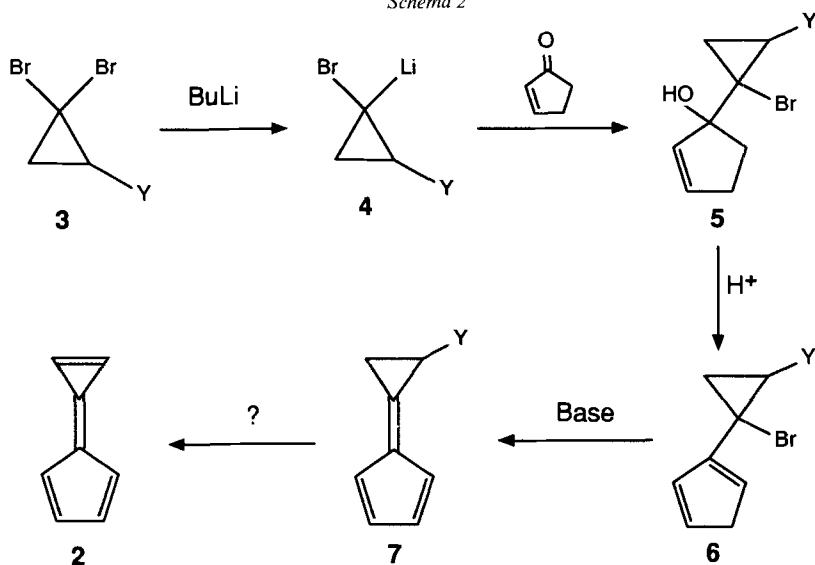
⁴⁾ Wir danken Herrn Prof. Z. Yoshida dafür, dass er uns die Dissertationen S. Araki [9] und S. Miki [10] zur Verfügung gestellt hat.

Schema 1



Da Li-Cyclopropyl-carbenoide **4** aus 1,1-Dibromocyclopropanen **3** bei -100° leicht zugänglich sind [12] und sich leicht mit zahlreichen Elektrophilen umsetzen lassen (vgl. u.a. [13–15]), lässt sich die Sequenz von *Schema 1* dann umpolen, wenn es gelingt, ein elektrophiles Cyclopentadien-Äquivalent einzusetzen. Nach unseren Ergebnissen können Li-Cyclopropylcarbenoide **4** mit Cyclopentenon tatsächlich im gewünschten Sinne zu Cyclopropyl-cyclopentenolen **5** umgesetzt werden [16]. Damit bietet sich die Sequenz von *Schema 2* zur Synthese von Calicen (**2**) an. Kritischer Schritt ist die säurekatalysierte Dehydatisierung **5**→**6**, welche vor allem bei Verbindungen **5** mit Elektronendonator-Gruppen Y zur Öffnung des Dreirings führt [16]. Bisher konnten nach diesem Plan nur wenige Dihydrocalicene hergestellt werden, und die geplante Elimination **7**→**2** war bisher noch nicht erfolgreich.

Schema 2

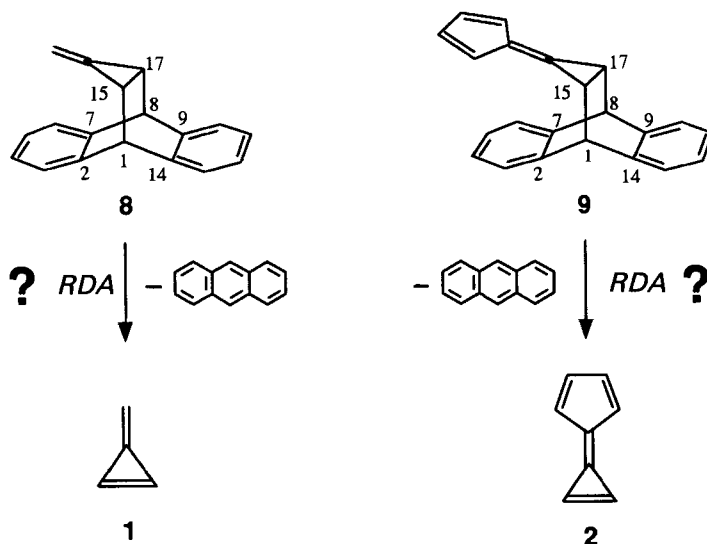


Wenn es gelingt, Dibromocarbon an 2,7;9,14-Dibenzobarrelen zu addieren, dann könnten die Verbindungen **8** und **9** (*Schema 3*) nach der in *Schema 2* skizzierten Sequenz zugänglich werden⁵⁾. Wir haben kürzlich gezeigt, dass **8** in einer ergiebigen dreistufigen Synthese nach diesem Plan synthetisiert werden kann [1]. Sowohl **8** wie **9** weisen reaktive

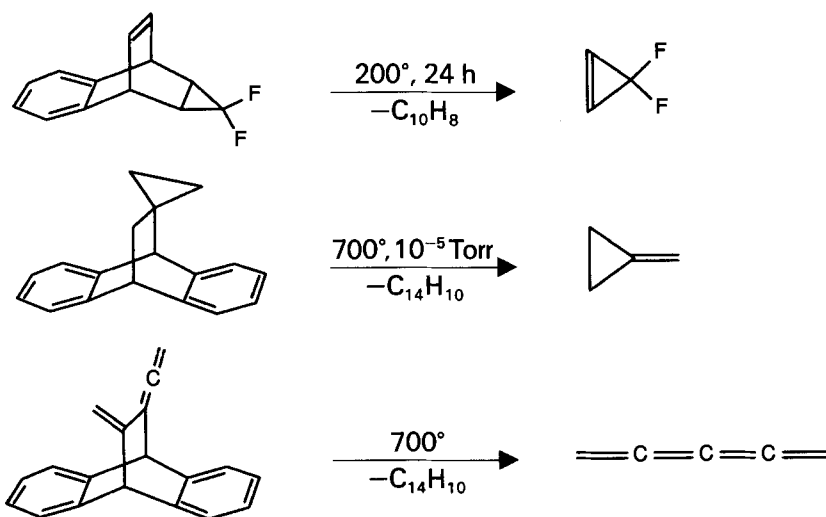
⁵⁾ Die Synthese von **8** ist wesentlich einfacher als diejenige von **9**, wird doch Cyclopentenon durch MeI ersetzt.

allylständige Bindungen C(1)–C(15) und C(8)–C(17) auf, welche grundsätzlich im Sinne einer *Retro-Diels-Alder-Reaktion* (RDA-Reaktion) nach *Schema 3* gebrochen werden können. Wenn wie hier im Cycloreversionsschritt neben dem gespannten Olefin benzoide Aromaten gebildet werden, so verbessert sich die Energiebilanz des Cycloreversionschrittes erheblich. Dieser Plan, den wir im folgenden erstmals auf die unbekannte Calicen-Vorstufe **9** anwenden, wurde bereits zur Synthese reaktiver und gespannter Moleküle wie Difluorocyclopropen [17], Methyliden-cyclopropan [18] oder Kumulenene [19] herangezogen (*Schema 4*).

Schema 3. Synthesepfad für Triäfulven (**1**) und Calicen (**2**)

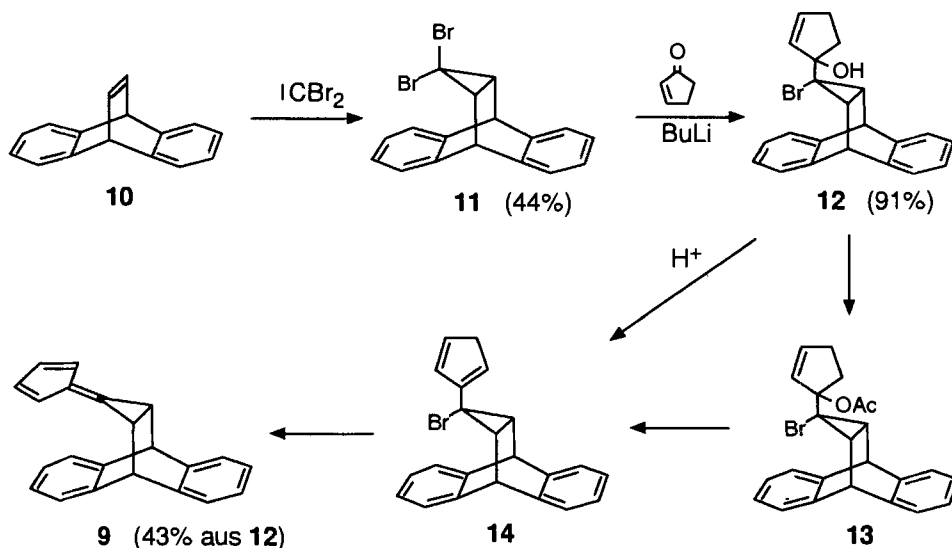


Schema 4. Beispiele von RDA-Reaktionen unter Abspaltung von Naphthalin und Anthracen [17–19]



2. Synthese der Calicen-Vorstufe 9. – Der Syntheseplan (*Schema 5*) sah vor, durch Dibromocyclopropan-Addition an Dibenzobarrelen (**10**) das überbrückte 1,1-Dibromocyclopropan **11** herzustellen. Dieser Schritt ist wegen der sterischen Abschirmung der olefinischen zentralen (C=C)-Bindung von **10** nicht unproblematisch, konnte von uns jedoch kürzlich nach einem modifizierten Phasentransfer-Verfahren nach *Makosza* und *Fedorynski* [20] mit 44% Ausbeute realisiert werden [1]. Sodann war in Anwendung unserer früheren Ergebnisse mit einfachen 1,1-Dibromocyclopropanen [16] vorgesehen, **11** mittels BuLi bei tiefer Temperatur ins Li-Cyclopropylcarbenoid umzuwandeln und *in situ* mit Cyclopentenon umzusetzen. Das anfallende Cyclopentenol **12** sollte entweder acyliert (**12**→**13**) und dann durch AcOH-Elimination ins Cyclopentadien **14** umgewandelt werden, andererseits schien auch eine direkte säurekatalysierte Dehydratisierung (**12**→**14**) aussichtsreich zu sein. Zur Realisierung der letzten Stufe (**14**→**9**) bot sich eine basische HBr-Elimination an.

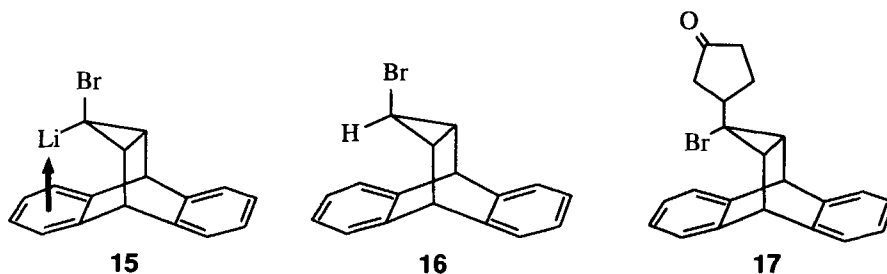
Schema 5. Realisierter Syntheseplan



Unsere Versuche zeigen, dass sich dieser Plan (*Schema 5*) weitgehend realisieren lässt; jedoch machen zahlreiche Schwierigkeiten eine sorgfältige Optimierung jeder der in *Schema 5* angegebenen Stufen notwendig. Versetzt man z. B. das überbrückte Dibromocyclopropan **11** in THF oder Me₂O bei –95° mit BuLi und gibt nach kurzem Ausreagieren bei –95° Cyclopentenon zu (*‘thermodynamische Kontrolle’*)⁶⁾, so isoliert man in fast quantitativer Reaktion das Protonierungsprodukt **16** des offensichtlich thermodynamisch begünstigten Li-Cyclopropylcarbenoids **15** [1]. Selbst unter *‘kinetischer Kontrolle’*)⁶⁾

⁶⁾ Bei *‘thermodynamischer Kontrolle’* wird das Dibromo-cyclopropan zunächst bei –100 bis –80° mittels BuLi metalliert (**11**→**15**) und nach einer gewissen Äquilibrierungszeit (–95°) mit dem Elektrophil umgesetzt. Bei *kinetischer Kontrolle* werden das Dibromo-cyclopropan und das Elektrophil in THF gelöst, auf –80 bis –100° abgekühlt und mit BuLi versetzt. Auf diese Weise wird das unter kinetischer Kontrolle gebildete Li-Cyclopropylcarbenoid bevorzugt durch das Elektrophil abgefangen.

reagiert ein (1:1)-Gemisch des Dibromo-cyclopropans **11** sowie von Cyclopentenon in THF vorzugsweise (53%) zu **16**; immerhin lässt sich der Anteil des gewünschten Bromhydrins **12** bereits auf 29% steigern, daneben werden geringe Anteile (4%) des *Michael*-Addukts **17** nachgewiesen⁷⁾. In Me₂O steigt die Ausbeute des gewünschten Produkts **12** bereits auf 40% an; daneben wird nicht etwa das Protonierungsprodukt **16**, sondern mit 58% Ausbeute das Edukt **11** isoliert. Im gleichen Lösungsmittel lässt sich die Ausbeute an Bromhydrin **12** bei Verwendung eines Überschusses an Cyclopentenon sowie an BuLi auf 91% steigern⁷⁾. (Vgl. Tab. 2 im *Exper. Teil*.)



Die Struktur der Zwischenstufe **12** wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten festgelegt. Von besonderem Interesse sind die ¹H-NMR-Spektren, wo alle paarweise auftretenden H-Atome wegen des neu eingeführten Chiralitätszentrums im Fünfring diastereotop sind. Deshalb lassen sich die H-Atome der C₄-Brücke im Gegensatz zu **11** und **10**, wo ein AA'XX'-Spektrum vorliegt, angenähert nach 1. Ordnung analysieren (Fig. 1). So absorbieren H–C(1)/H–C(8) je als *d*(*J* = 4.59 Hz) bei 4,60 und 4,55 ppm, und H–C(15) und H–C(17) erzeugen den *AB*-Teil eines sauberen *ABXY*-Spektrums bei 1,82 und 1,58 ppm mit *J*(*AB*) = 10,20 Hz. Ebenso lassen sich die Vinyl-H-Atome des Cyclopentenol-Segments je als *dt* bei 6,00 (H–C(2')) und 5,44 ppm (H–C(3')) lokalisieren, ihre Zuordnung folgt nach Festlegung von C(2') und C(3') im ¹³C-NMR-Spektrum durch (¹³C, ¹H)-Verschiebungskorrelation.

Der schwierigste Schritt der geplanten Reaktionssequenz (Schema 5) besteht in der Elimination von H₂O aus dem Cyclopentenol **12** sowie der nachfolgenden Elimination von HBr (**14**→**9**). Nach unseren Erfahrungen mit 1-(1-Bromocycloprop-1-yl)cyclopent-2-en-1-ol [16] [21] sowie Ergebnissen von Miller [22] erfolgt die Elimination von H₂O aus dem tertiären Allyl-alkohol **12** am besten katalytisch mittels TsOH. Tatsächlich führt die säurekatalytische Dehydratisierung von **12** in Benzol (Raumtemperatur, 3 h) zum Cyclopropyl-cyclopentadien **14**, welches wegen seiner Instabilität⁸⁾ am besten ohne Reinigung ins Fulven **9** übergeführt wird. Die Elimination von HBr **14**→**9** ist wegen der Acidität des Cyclopentadiens leicht möglich und lässt sich bereits durch Chromatogra-

⁷⁾ Diese überraschende Abhängigkeit der Ausbeute von **12** von den Reaktionsbedingungen ist zumindest z. T. darauf zurückzuführen, dass das unter kinetischer Kontrolle aus **11** gebildete Li-Cyclopropylcarbenoid vor der relativ schnellen Inversion zu **15** durch Cyclopentenon abgefangen wird. Andererseits ist **11** in Me₂O teilweise unlöslich (weisse Suspension), so dass BuLi nun Cyclopentenon deprotonieren kann, weshalb in Me₂O neben dem Produkt **12** auch das Edukt **11** nachgewiesen wird.

⁸⁾ Verbindung **14** ist thermisch instabil, lässt sich jedoch NMR-spektroskopisch nachweisen (vgl. *Exper. Teil*).

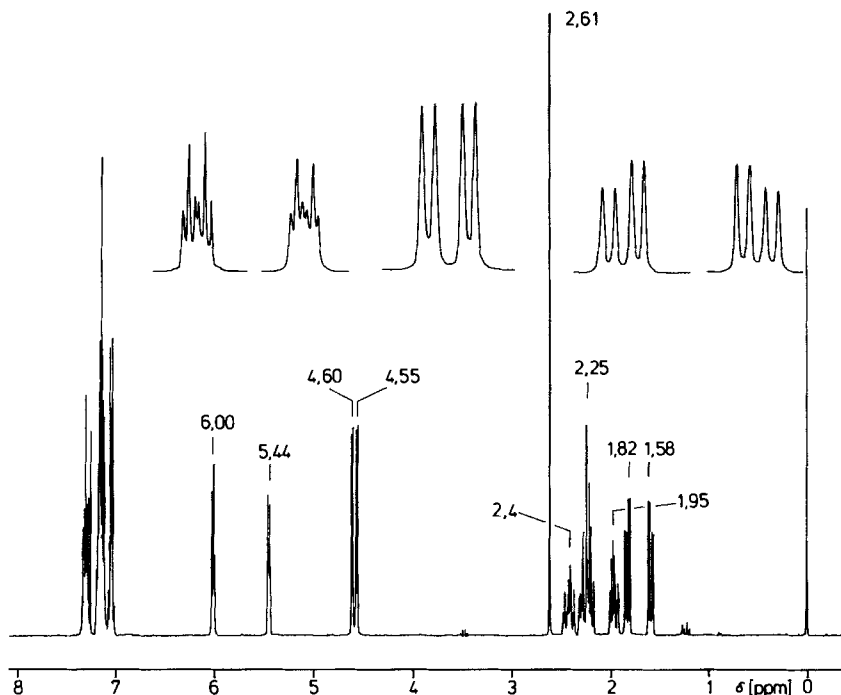
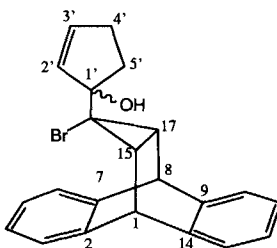


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum des Cyclopentenols **12** (300 MHz, CDCl_3)



12

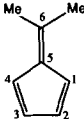
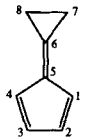
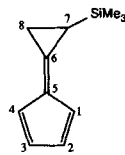
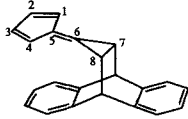
phie über basisches Al_2O_3 realisieren. Das Fulven **9**, welches bestenfalls in 43% Ausbeute isoliert wird, kann dabei leicht als gelbe Zone identifiziert werden.

Als Alternative zur Sequenz **12**→**14**→**9** bietet sich eine Acylierung **12**→**13** an. Zahlreiche Vorversuche unter klassischen Acylierungsbedingungen [23] zeigten (in Übereinstimmung mit früheren Versuchen [16]), dass die Acylierung mittels Ac_2O in Pyridin nicht möglich ist. Dagegen gelingt die Umsetzung **12**→**13** in Gegenwart von 4-(Dialkylamino)pyridinen (z. B. von 4-Pyrrolidinopyridin) als effiziente Acylierungskatalysatoren [24]. Bei der nachfolgenden Reinigung des Rohprodukts von **13** über Al_2O_3 bildet sich auf der Säule eine gelbe Zone, und die spektroskopischen Daten des Produkts zeigen, dass mit ca. 40–45% Ausbeute die Zielverbindung **9** entstanden ist. Damit bietet sich der Weg

12→13→9 vor allem für solche Fälle an, wo bei der säurekatalysierten Dehydratisierung **12→14** Dreiring-Öffnungen eintreten [16].

3. Strukturfestlegung der Calicen-Vorstufe 9. – Die Struktur von **9** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten sowie aus dem Vergleich mit ausgewählten Pentafulvenen und 7,8-Dihydrocalicenen (Tab. 1). So zeigen die Absorptionsbanden des UV-Spektrums das Pentafulven-Strukturelement an, das durch die charakteristischen ^{13}C -Signal-Lagen der Fünfring-C-Atome (C(1)/C(4) und C(2)/C(3)) absorbieren in typischen Bereichen bei rund 123 bzw. 132 ppm bestätigt wird. Wie bei anderen Dihydrocalicenen (Tab. 1) ist im IR-Spektrum die Frequenz der Cyclopropyliden-C,C-Streckschwingung deutlich erhöht. Besonders instruktiv ist das Hochfeld- ^1H -NMR-Spektrum, in welchem die Fünfring-H-Atome ein charakteristisches $AA'XX'$ -Spektrum bei 6,31 und 6,02 ppm erzeugen. Dabei ist das Signal bei 6,31 ppm aufgrund von Fernkopplungen mit den H-Atomen des

Tab. 1. Spektroskopische Daten ausgewählter Pentafulvene und 7,8-Dihydrocalicene

Verbindung ^{a)}				
UV: λ_{max} (ε)		248 ^{b)} 256 263 272,5 (16750) 273 364	268 ^{c)} 271 274 285 349 (260)	227 (22750) ^{d)} 268 (20030) 272 (20140) 358 (304)
IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ [cm ⁻¹]	1624 <i>m-s</i>	1770	1734 <i>m</i>	1734 <i>m</i>
^1H -NMR: δ [ppm]				
(CDCl ₃)				
H–C(1)/H–C(4)	6,50	} 6,32/6,48 ^{e)}	} 6,37/6,41; 6,55 ^{e)}	6,02
H–C(2)/H–C(3)	6,38			6,31
H–C(7)	2,14	1,40	1,11	2,42
H–C(8)	–	1,40	1,29; 1,58	2,42
^{13}C -NMR: δ [ppm]				
(CDCl ₃)				
C(1)/C(4)	120,4		123,13/123,26	123,06
C(2)/C(3)	130,4		130,45/131,22	131,84
C(5)	142,7		} 134,23/144,97 ^{e)}	137,93/145,07 ^{e)}
C(6)	148,7			
C(7)	22,7		7,06	24,18
C(8)	–		5,64	24,18
Lit.	[25] [26]	[27]	[16]	^{f)}

^{a)} Numerierung analog zu Pentafulvenen.

^{b)} Cyclohexan.

^{c)} Pentan.

^{d)} MeCN.

^{e)} Zuordnung unsicher.

^{f)} Diese Mitteilung.

Dreirings verwischt, was eine zweifelsfreie Zuordnung zu $\text{H}-\text{C}(2)/\text{H}-\text{C}(3)^9$ ermöglicht [28]. Wegen des Anisotropie-Effekts des *syn*-ständigen Benzol-Rings des Dihydroanthracen-Strukturelements erfahren $\text{H}-\text{C}(1)/\text{H}-\text{C}(4)^9$ wie erwartet eine deutliche Hochfeld-Verschiebung um rund 0,5 ppm nach 6,02 ppm (Tab. 2): Das AA' -Teilspektrum bei 6,02 ppm erlaubt eine Analyse des Spinsystems der Fünfring-Protonen. Die nach Simulation und Iteration ermittelten Fünfring-Kopplungskonstanten⁹) von 5,18 ($J(1,2) = J(3,4)$), 1,41 ($J(1,3) = J(2,4)$), 2,00 ($J(1,4)$) und 2,00 Hz ($J(2,3)$) sind mit denjenigen von 6,6-Pentamethylenfulven [25] nahezu identisch¹⁰), womit das Dihydrocalicen-Strukturelement von **9** endgültig gesichert wird.

Im Hinblick auf das Fragmentierungsverhalten von **9** ist sein Massenspektrum (Fig. 2) von besonderem Interesse, obwohl sich natürlich aus der MS-Bruchstückbildung keine zwingenden Rückschlüsse auf das thermische Verhalten ziehen lassen. Tatsächlich sind neben dem intensiven M^+ der Masse 280 Ionen der Masse 178 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) und 102 (C_8H_6) zu erkennen, was anzeigt, dass die gewünschte *RDA*-Reaktion zumindest unter MS-Bedingungen abläuft. Ferner nehmen die Ionen der Masse 102 und 178 mit zunehmender Temperatur des Einlass-Systems des Massenspektrometers auf Kosten des Molekül-Ions zu. Ferner lehren *DADI-MIKES*-Versuche, dass beide Ionen weder aus dem Molekül-Ion noch aus anderen Fragmentionen stammen, also wahrscheinlich selbst Molekül-Ionen sind.

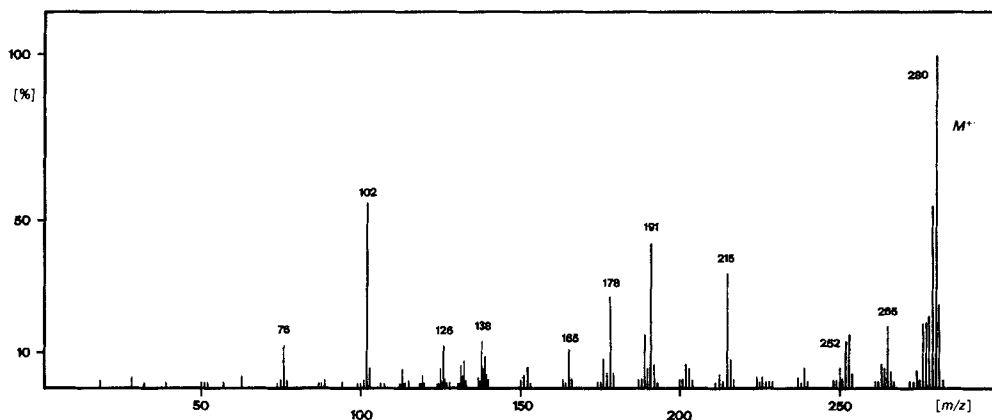


Fig. 2. Massenspektrum (70 eV, 65°, Direkteinlass) der Calicen-Vorstufe **9**

4. Erste Versuche zur Pyrolyse der Calicen-Vorstufe **9.** – Schon bei der (GC/MS)-Analyse macht sich die ausgeprägte thermische Instabilität von **9** bemerkbar: Das GC zeigt nur einen schwachen Pik von **9**, während fast ausschliesslich die Pike von Anthracen (M^+ 178) und Dibenzobarrelen **10** (M^+ 204) auftreten¹¹). Es ist anzunehmen, dass sich die

⁹) Zu Vergleichszwecken wird die Numerierung von Pentafulvenen gewählt.

¹⁰) Fünfring-Kopplungskonstanten von 6,6-Pentamethylenfulven [25]: $J(1,2) = J(3,4) = 5,19$; $J(1,3) = J(2,4) = 1,40$; $J(1,4) = 2,03$; $J(2,3) = 2,03$ Hz.

¹¹) Auch ein Dimer von Calicen (**2**) würde ein M^+ der Masse 204 aufweisen, doch ist das MS des GC-Piks demjenigen von Dibenzobarrelen sehr ähnlich.

Calicen-Vorstufe **9** entweder bei der hohen Temperatur des GC-Einspritzblocks (220°) oder auf der GC-Säule zersetzt, was im Hinblick auf die geplante *RDA*-Reaktion (vgl. *Schema 3*) durchaus erwünscht ist.

4.1. *Curie-Punkt-Pyrolyse* von **9** [29]. Auch bei der *Curie-Punkt-Pyrolyse* von **9** bei 300° und 10 s Pyrolyse-Dauer kann Antracen als Hauptpik festgestellt werden. Bei Erhöhung der Pyrolyse-Temperatur auf 500° bzw. auf 700° ändert sich das GC-Bild nicht wesentlich, nur nimmt die Intensität eines Piks mit M^{+} 204 zu. Bei 900° und 10 s Pyrolyse-Dauer entsteht die grösste Produktverteilung, und das GC der erhaltenen Fragmente ist in *Fig. 3* wiedergegeben. *Fig. 3* zeigt das intensive Signal von Anthracen, womit das eine der nach *Schema 3* erwarteten Produkte der *RDA*-Reaktion nachgewiesen werden kann. Als weitere Hauptkomponente fällt der Pik mit M^{+} 204 auf. Dieser Pik kommt auch schon bei der *Curie-Punkt-Pyrolyse* der Triafulven-Vorstufe **8** vor [1] [3], und aufgrund seiner Retentionszeit und seines MS wird er Dibenzobarrelen **10** zugeordnet. Dagegen zeigt die (GC/MS)-Analyse, dass das Edukt **9** nur noch sehr schwach vertreten ist. Für weitere Pike von thermischen Folgeprodukten von **9** lassen sich durch Vergleich des MS mit denjenigen von MS-Datenbanken Strukturvorschläge machen. Der Pik mit M^{+} 92 könnte dabei Toluol entsprechen, der Pik mit M^{+} 116 Inden oder

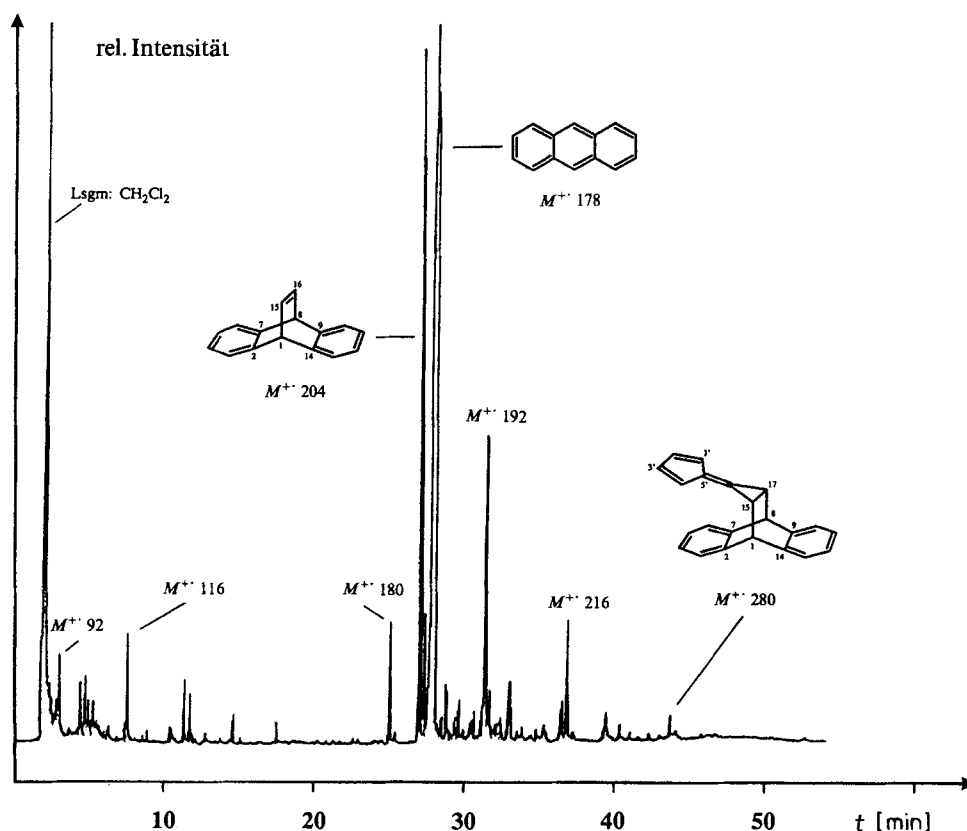


Fig. 3. GC des durch *Curie-Punkt-Pyrolyse* (900°, 10 s) von **9** erhaltenen Produktgemischs

1-Phenylprop-1-in zukommen. Das MS des Piks mit M^+ 180 ist demjenigen von Dihydroanthracen sehr ähnlich, während der Pik mit M^+ 192 einem Methylantracen oder Methylphenanthren und der Pik mit M^+ 216 einem Methylpyren entsprechen könnte¹²).

4.2. *Erste Versuche zur Gasphasenpyrolyse von 9*. Erste Versuche zur Gasphasenpyrolyse von **9** waren bisher nur wenig erfolgreich. Erhitzt man **9** in einer Sublimationsapparatur im Hochvakuum auf ca. 110°, so kann am Kühlfinger mit schlechten Ausbeuten ein dünner gelber Film von **9** aufgefangen werden. Wird die Temperatur allmählich auf 200° erhöht, so zersetzt sich **9** in der Vorlage rasch unter Dunkelfärbung, ohne dass sich die gewünschte RDA-Reaktion beobachten lässt.

Zur Durchführung der Gasphasenpyrolyse verwendeten wir auch eine früher beschriebene Pyrolyse-Apparatur [30], wobei versucht wurde, das Edukt **9** in einem Rundkolben durch Erhitzen im Hochvakuum auf 100–200° in die Gasphase zu bringen, in einem mit Quarzsplittern gefüllten Quarzrohr bei 200, 250° und 400° zu pyrolysieren und an einem Kühlfinger zu kondensieren. Da sich die Calicen-Vorstufe **9** jedoch als thermisch instabiler und zudem weniger flüchtig erwies als die Triofulven-Vorstufe **8** [1], konnte am Kühlfinger nur eine dünne Schicht des Pyrolyse-Produkts kondensiert werden, das sich laut DC und ¹H-NMR-Spektrum als Anthracen erwies.

Trotz der aufgrund der Resultate der Curie-Punkt-Pyrolyse zu erwartenden leichten thermischen Fragmentierung der Calicen-Vorstufe **9** ist es bisher nicht gelungen, einfache experimentelle Bedingungen zur Gasphasenpyrolyse auszuarbeiten. Hauptursache dürfte die vergleichsweise schnelle und unkontrollierte Zersetzung der Vorstufe **9** beim Erhitzen in Substanz sein. Die Versuche sollen unter den Bedingungen der *Solution Spray Flash Vacuum Pyrolysis* [31] fortgesetzt werden, bei welcher das Edukt als Spray in die Gasphase eingebracht wird.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-31217.91) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Vgl. [1].

Synthese der Calicen-Vorstufe 9 (Schema 5). – 16,16-Dibromopentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (**11**): [1].

1-(syn-16-Bromopentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-anti-16-yl)cyclopent-2-en-1-ol (**12**). a) *THF als Lsgm.* In einem ausgeheizten 100-ml-Dreihals-Rundkolben mit kühlabem 10-ml-Tropftrichter, Tieftemp.-Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 5,0 g (13,29 mmol) **11** und 1,2 ml (1,18 g; 14,32 mmol (= 1,08 mol-equiv.)) Cyclopent-2-en-1-ol in 26,6 ml abs. THF vorgelegt. Nach dem Abkühlen der klaren Lsg. auf –95° (Kühlmittel CH₂Cl₂/N₂) werden mittels Tropftrichter innerhalb von 1,5 h 8,75 ml einer 1,55M (13,56 mmol (1,02 mol-equiv.)) BuLi-Lsg. in Hexan (gekühlt auf –70° mit CO₂/Aceton) so zugetropft, dass die Temp. –88° nicht übersteigt. Bei Zugabe der ersten Tropfen BuLi färbt sich das Gemisch orange. Danach wird 2 h bei –95° weitergerührt und in 1 h auf RT. erwärmt. Die klare gelb-orange Lsg. wird auf 100 ml Et₂O/200 ml H₂O gegossen (an der Phasengrenze bilden sich gelbliche Polymere), und die gelbe H₂O-Phase nach Zugabe von NaCl zur Phasentrennung 2mal mit 50 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten farblosen org. Phasen werden mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert, i. RV. bei –20°/0,1 Torr eingengt und i. HV. getrocknet. Das weisse bis blassgelbe, klebrige Rohprodukt wird in wenig CH₂Cl₂ (~ 8 ml) gelöst und über 70 g desaktiviertes

¹²) Man beachte, dass wegen der Pyrolyse-Bedingungen (900°) bei der Zersetzung von **9** zahlreiche isomere Aromaten entstehen können, deren Massenspektren sich nur wenig unterscheiden.

Kieselgel zuerst mit 60 ml Pentan und 100 ml Pentan/Et₂O 10:1 chromatographiert. Als erste Fraktion werden 2,57 g Protonierungsprodukt anti-16-Bromopentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (**16**) als blässgelber noch verunreinigter Feststoff isoliert. Verbindung **16** wird mit Pentan gewaschen und i. HV. getrocknet: 2,11 g (53%) weisser Feststoff **16**. Schmp. und spektroskopische Daten vgl. [1] und [3]. Es folgen mittlere Fraktionen, die nur sehr wenig Substanz enthalten. Mit 60 ml Pentan/Et₂O 10:3 als Fließmittel können anschliessend 223,4 mg (4%) Michael-Addukt **17** als feinteiliger weisser Feststoff mit Schmp. 172–173,5° (Zers.) erhalten werden (*R_f* ca. 0,32, Kieselgel, Pentan/Et₂O 10:3). Weiteres Eluieren mit 300 ml Pentan/Et₂O 1:1 ergibt nach dem Eindampfen bei –20°/0,1 Torr i. RV. und Trocknen i. HV.: 1,483 g (29%) **12** als schneeweissen Feststoff mit charakteristischem Geruch (*R_f* ca. 0,16). **12** ist in Pentan schlecht, in Et₂O schlecht, in EtOH mässig und in CH₂Cl₂ gut löslich. Für anal. Zwecke kann das Produkt mit einem kalten Gemisch Pentan/Et₂O 10:1 gewaschen, dann aus Pentan/Et₂O 1:1 unter Zugabe von wenig MeOH umkristallisiert werden (Rückfluss/–30°): Feine weisse sternförmige Nadeln **12** mit Schmp. 129–133° (Zers.). Optimierung der Ausbeute vgl. Tab. 2.

Tab. 2. Optimierung der Ausbeute an Cyclopentenol **12** bei kinetischer Kontrolle⁶⁾ (THF bzw. Me₂O, –95°)

Nr.	11 [mmol]	Cyclopentenon [mol-equiv.]	BuLi [mol-equiv.]	Lsgm. ([ml])	12 [%]
1	13,29	1,1	1,0	THF (26,6)	29
2	2,75	1,1	1,0	Me ₂ O (10)	40
3	1,34	2,7	2,1	Me ₂ O (15)	89
4	2,70	2,66	1,7	Me ₂ O (30)	91

b) Me₂O als Lsgm. In einem ausgeheizten 50-ml-Dreihals-Rundkolben mit Septum, Tieftemp.-Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 1,014 g (2,70 mmol) **11** vorgelegt und auf –80° abgekühlt. Me₂O wird zunächst aus einer Gasbombe in ein Schlenk-Gefäss über LiAlH₄ bei –50° einkondensiert (CO₂/i-PrOH) und während 15 min unter N₂ gerührt. Dann entfernt man das Kühlbad und destilliert ~ 30 ml Me₂O (Sdp. –25°) direkt, via Teflon-Schlauch und Sovirel-Verschlüsse, in den gekühlten Reaktionskolben. Um eine möglichst feinteilige Suspension zu erhalten, wird kurz auf –30° erwärmt und anschliessend unter Rühren erneut auf –95° abgekühlt. Mittels Spritze werden zuerst 0,6 ml (588 mg, 7,16 mmol (2,66 mol-equiv.)) Cyclopent-2-en-1-on zugegeben, dann innerhalb von 60 min 2,92 ml einer 1,57M (4,58 mmol (1,7 mol-equiv.)) BuLi-Lsg. in Hexan so zugetropft, dass die Temp. –88° nicht übersteigt. Das Gemisch verfärbt sich sofort orange, wobei eine Suspension vorhanden bleibt. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei –95° gerührt. Die orange-braune kalte Suspension wird langsam auf 50 ml Et₂O/50 ml H₂O + Eis gegossen (→gelb). Man lässt das Me₂O verdunsten, trennt die Phasen und extrahiert die gelb-orange H₂O-Phase 2mal mit 30 ml Et₂O. Die vereinigten farblosen org. Phasen werden 2mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert, i. RV. bei –20°/0,5 Torr eingengt und i. HV. getrocknet: 1,0 g (98%) rohes reines **12** als weisser Feststoff, der laut ¹H-NMR (300 MHz) nur leicht mit Polymeren und mit BuBr verunreinigt ist. Umkristallisation aus Pentan/Et₂O 1:1 unter Zugabe von wenig MeOH (Rückfluss/–30°) ergibt 930,8 mg (91%) **12** als schneeweissen Feststoff.

Daten von **12**: UV (MeCN): 217 (18 620), 269 (11 70), 275 (13 70). IR (KBr): 3580–3300w (br.) darin 3555s, 3065w, 3040w–m, 3015w–m, 2965w–m, 2940m, 2910w–m, 2880w, 2850w, 2840w, 1950w, 1910w, 1620w, 1480w–m, 1458m–s, 1446w–m, 1428w, 1376w, 1353w–m, 1320w, 1310w, 1300w, 1280w, 1230w, 1219w–m, 1191w–m, 1169w, 1151w–m, 1120w–m, 1107w, 1062m, 1021w–m, 1011m, 952w–m, 929w–m, 921w–m, 819w–m, 790w–m, 757m–s, 744m–s, 730w–m, 680w, 640w, 625w, 573m–s, 491w, 423w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)¹³⁾: 7,29 (m, 2 H); 7,20–7,09 (m, 4 H); 7,04 (m, 2 H); 6,00 (dt, *J* = 5,70; 2,3, 1 H); 5,44 (dt, *J* = 5,70; 2,1, 1 H); 4,60 (d, *J* = 4,59, 1 H); 4,55 (d, *J* = 4,59, 1 H); 2,61 (s, 1 H); 2,49–2,34 (m, 1 H); 2,33–2,15 (m, 2 H); 2,01–1,89 (m, 1 H); 1,82 (dd, *J* = 10,20; 4,59, 1 H); 1,58 (dd, *J* = 10,20; 4,59, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)¹³⁾: 146,83 (s); 146,77 (s); 140,94 (s); 140,86 (s); 137,90 (d); 131,55 (d); 126,55 (d); 126,45 (d); 125,74 (d); 125,53 (d); 125,39 (d); 125,34 (d); 123,68 (d); 123,59 (d); 90,94 (s); 65,12 (s); 45,60 (d); 45,35 (d); 38,48 (t); 30,52 (d); 30,49 (d); 30,46 (t). MS: 381/380/378 (3/9/9, *M*⁺), 363/362/361/360 (7/22/6/19), 300/299/298 (14/58/39), 283 (6), 282 (41), 281 (100), 280 (24), 279 (20), 278 (7), 277 (5), 276 (4), 271 (6), 269 (3), 267 (9), 266 (33), 265 (34), 264 (6), 263 (5), 255 (3), 254 (8), 253 (27), 252 (20), 241 (9), 240 (9), 239 (13), 233 (12), 231 (6), 229 (5), 228 (4), 226 (3), 219 (5), 218 (9), 217 (30), 216 (63), 215 (77), 214 (7), 213 (12), 206 (3), 205 (15), 204 (13), 203 (26), 202 (27), 200 (6), 194 (4), 192 (10), 191 (49), 190 (7), 189 (25), 180 (4), 179 (22),

¹³⁾ Zur Vermeidung von Säurespuren muss CDCl₃ über Alox bas. I filtriert werden.

178 (90), 177 (5), 176 (5), 165 (9), 152 (4), 126 (4), 121 (5), 120 (3), 107 (3), 94 (5), 93 (3), 91 (5), 83 (28), 82 (3), 55 (5), 18 (18)¹⁴). Anal. ber. für C₂₂H₁₉BrO (379,31); C 69,67, H 5,05, Br 21,07; gef.: C 69,57, H 5,13, Br 21,00.

Daten von 3-(syn-16-Bromopentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-anti-16-yl)-cyclopentan-1-on (17). IR (KBr): 3070w-m, 3050w, 3030w-m, 3020w-m, 2960m, 2900w-m, 2890w-m, 1961w, 1921w, 1884w, 1840w, 1813w, 1755s, 1748s, 1708w-m, 1483m, 1460s, 1403m, 1374w-m, 1342m, 1300w-m, 1279m, 1255m, 1237m, 1218w-m, 1199w-m, 1161m-s, 1149m-s, 1131m-s, 1115m-s, 1100m, 1079w-m, 1068m, 1022w-m, 977w-m, 948w-m, 930m, 872w-m, 858w-m, 835w-m, 821m, 790m, 756s, 723w-m, 681m, 639w-m, 602w-m, 570s, 536w, 510w, 448w, 463w, 415w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,31 (m, 2 H); 7,19 (m, 1 H); 7,14 (m, 1 H); 7,11–7,02 (m, 4 H); 4,70 (d, *J* = 3,86, 1 H); 4,66 (d, *J* = 3,86, 1 H); 2,32–2,10 (m, 4 H); 1,92–1,47 (m, 4 H); 0,08 (m, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 218,01 (s); 145,37 (s); 145,36 (s); 141,61 (s); 141,57 (s); 126,93 (d); 126,61 (d); 125,67 (d); 125,66 (d); 123,82 (d); 123,77 (d); 123,71 (d); 60,04 (s); 45,03 (d); 43,71 (t); 38,06 (t); 36,31 (d); 35,72 (d); 34,54 (d); 28,21 (t). MS: 381/380/379/378 (7/28/6/29, *M*⁺), 300/299 (17/65), 281 (5), 280 (3), 279 (14), 255 (4), 253 (4), 243 (5), 242 (13), 241 (22), 240 (7), 239 (11), 229 (9), 228 (13), 227 (5), 226 (6), 218 (18), 217 (100), 216 (24), 215 (55), 214 (3), 213 (5), 204 (5), 203 (19), 202 (22), 200 (3), 193 (3), 192 (10), 191 (51), 190 (10), 189 (18), 179 (15), 178 (71), 177 (4), 176 (6), 168 (3), 167 (31), 165 (12), 163 (4), 153 (4), 152 (4), 151 (5), 150 (9), 149 (61), 147 (3), 140 (3), 139 (6), 138 (3), 137 (9), 136 (3), 135 (5), 133 (3), 127 (4), 126 (3), 125 (11), 124 (5), 123 (13), 122 (5), 121 (12), 120 (4), 119 (5), 115 (4), 114 (5), 113 (14), 112 (7), 111 (17), 110 (6), 109 (13), 108 (3), 107 (5), 105 (6), 101 (4), 99 (6), 98 (4), 97 (21), 96 (9), 95 (17), 94 (3), 93 (7), 91 (10), 86 (5), 85 (15), 84 (7), 83 (78), 82 (7), 81 (18), 80 (5), 79 (17), 77 (6), 71 (29), 70 (12), 69 (20), 67 (9), 65 (3), 57 (33), 56 (8), 55 (53), 43 (13), 41 (9)¹⁴). Anal. ber. für C₂₂H₁₉BrO (379,31): C 69,67, H 5,05, Br 21,07; gef.: C 69,68, H 5,17, Br 20,71.

16-(Cyclopenta-1,3-dien-5-yliden)pentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (9). a) *Durch säurekatalytische Dehydratisierung von 12.* In einem ausgeheizten 250-ml-Dreihals-Rundkolben mit Septum und Inertgas-Überleitung werden 3,0 g (7,91 mmol) **12** in 150 ml Benzol (*p.a.*) mit 300 mg (1,58 mmol (0,2 mol-equiv.)) TsOH·H₂O versetzt und unter N₂ 3 h bei RT. gerührt. Nach 1,5–2 h trübt sich die blassgelbe Lsg. (H₂O-Elimination). Das Gemisch wird i.RV. bei 10°/90 Torr eingengt, bis nur noch 10–15 ml einer blass gelb-braunen milchigen Lsg. zurückbleiben und unter leichtem Ar-Überdruck mittels Teflon-Schlauch auf eine Chromatographiesäule mit 150 g Aluminium-oxid (basisch I) gegeben. Man chromatographiert unter N₂ bei 10° zuerst mit Pentan, bis die gelbe Zone ein Drittel gelaufen ist, dann mit Pentan/CH₂Cl₂ 1:1, wobei HBr eliminiert wird. Die gelbe Fraktion wird bei –20° gesammelt, i.RV. bei –20°/0,1 Torr eingedampft und i.HV. bei –10° getrocknet: 957,2 mg (43%) gelbes **9** als feiner Feststoff. Verbindung **9** ist unter Ar bei –70° (Kühlschrank) haltbar; bei RT. tritt unter Braun-Färbung rasch Zersetzung ein. Fulven **9** ist in Pentan unlöslich, in Et₂O schwer löslich und in Benzol, CH₂Cl₂ gut löslich. Die Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen ohne messbaren Schmp. Ab 100° verfärbt sich **9** orange-braun, ab 140° braun und bei 200° schwarz. UV (MeCN): 227 (22 754), 268 (20 034), 272 (20 139), 358 (304). IR (KBr): 3100w, 3070w-m, 3040w, 3018w-m, 3000w-m, 2965w-m, 2945w-m, 2920w-m, 2850w, 1941w, 1908w, 1630w, 1734m, 1474m-s, 1463m-s, 1458m-s, 1369m, 1329w-m, 1298w-m, 1260w-m, 1212w-m, 1196w-m, 1181w, 1168w-m, 1152w-m, 1148w-m, 1113w, 1075w-m, 1026m, 990w, 969m, 930m, 925m, 905w, 878m, 805w-m, 784w-m, 768s, 750s, 740s, 719w-m, 669m, 639w-m, 611m-s, 575w-m, 562s, 450w, 435w-m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)¹³: 7,36 (m, 2 H); 7,12 (m, 2 H); 7,06 (m, 2 H); 6,91 (m, 2 H); 6,31 (m, 2 H); 6,02 (m, 2 H); 4,72 (m, 2 H); 2,42 (m, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)¹³: 145,07 (s); 145,03 (s); 141,12 (s); 137,93 (s); 131,84 (d); 125,78 (d); 125,67 (d); 124,06 (d); 123,50 (d); 123,06 (d); 45,71 (d); 24,18 (d). MS: 282/281/280 (3/25/100, *M*⁺), 279 (55), 278 (22), 277 (19), 276 (19), 274 (5), 266 (5), 265 (18), 264 (6), 263 (7), 254 (3), 253 (16), 252 (14), 250 (6), 239 (5), 216 (8), 215 (34), 213 (3), 203 (6), 202 (7), 192 (7), 191 (43), 190 (6), 189 (16), 179 (5), 178 (27), 177 (5), 176 (8), 165 (11), 152 (6), 151 (3), 139,5 (3), 139 (9), 138,5 (6), 138 (14), 137 (3), 132,5 (8), 132 (5), 131,5 (7), 126 (13), 125 (6), 120 (3), 113 (6), 103 (6), 102 (56), 76 (13), 63 (3). Anal. ber. für C₂₂H₁₆ (280,37): C 94,25, H 5,75; gef.: C 92,65, H 5,94.

b) *Durch Acylierung und Elimination* (Alternativer Syntheseweg von **9** vgl. Schema 5). In einem ausgeheizten 25-ml-Zweihals-Rundkolben mit Septum und Inertgas-Überleitung werden 500 mg (1,32 mmol) **12** in 0,37 ml (2,65 mmol (2,01 mol-equiv.)) NEt₃ (*puriss p.a.*) und 5 ml CH₂Cl₂ (*puriss p.a.*) gelöst. Dazu werden rasch 0,25 ml (270 mg, 2,64 mmol (2,01 mol-equiv.)) Ac₂O sowie 20 mg (0,13 mmol (0,10 mol-equiv.)) des Acylierungskatalysators 4-Pyrrolidinopyridin gegeben. Das zuerst fast farblose Gemisch verfärbt sich gelblich, dann langsam braun und wird unter N₂ während 2 Tagen bei RT. gerührt. Der Verbrauch von **12** wird mittels DC verfolgt (Besprühen der Platte mit einer Lsg. von 2,2-Diphenyl-1-pikryl-hydrazyl in CHCl₃). Das braune Gemisch wird mit 50 ml Et₂O verdünnt (→brauner Ausfall) und sukzessive mit 2*N* HCl (1 ×), NaHCO₃ (1 ×) und mit einer ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert, i.RV. bei RT./300 Torr eingengt und kurz i.HV. getrocknet: rohes

¹⁴) Weitere spektroskopische Daten und Abbildungen der Spektren vgl. [3].

braunes Öl, das schäumt und einen braun-beigen Feststoff **13** als Acylierungsprodukt ergibt. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,35–6,99 (*m*, 8 H); 6,09 (*m*, 1 H); 5,88 (*m*, 1 H); 4,65 (*d*, $J = 4,7$, 1 H); 4,54 (*d*, $J = 4,7$, 1 H); 2,50–2,03 (*m*, 6 H); 1,98 (*s*, 3 H).

Das braune Rohprodukt wird in wenig Pentan/ Et_2O 1:1 gelöst und über 40 g Aluminium-oxid (neutral) mit 200 ml Pentan/ Et_2O 10:2 chromatographiert. Die gelbe Fraktion wird bei RT. aufgefangen, i. RV. bei RT./200 Torr eingedampft und kurz i. HV. getrocknet: 168 mg (45%) noch nicht NMR-reines **9** als gelber Feststoff.

Curie-Punkt-Pyrolyse der Calicen-Vorstufe 9. – Verbindung **9** wurde zu analytischen Zwecken einer Curie-Punkt-Pyrolyse unterworfen. Etwa 1 mg Substanz wird dabei kurzfristig (*ca.* in 10–100 ms) auf 900° erhitzt¹⁵⁾, die Pyrolyse-Zeit beträgt 10 s. Die Pyrolyse-Produkte werden danach mittels GC/MS getrennt und analysiert (GC/MS)-Gerät: *Varian MAT-44S*; GC-Säule; 25 m *SE-54*-Kapillarsäule, Innendurchmesser 0,28 mm, Trägergas: 0,8 atü He; GC-Temp.-Programm: 1 min isotherm bei 60°, dann mit 6°/min aufheizen bis 270° und 10 min isotherm bei 270°; MS: 70 eV, Massenbereich: 33–330 *m/z*, Scandauer; 1,6 s¹⁶⁾. Das GC (Fig. 3) enthält acht wichtige Piks mit t_R von *ca.* 3,1 min ($M^+ 92$), 7,8 min ($M^+ 116$), 25,0 min ($M^+ 180$), 27,0 min ($M^+ 204$), 27,3 min ($M^+ 206$), 28,0 min ($M^+ 178$), 31,5 min ($M^+ 192$) und 36,8 min ($M^+ 216$). Der Pik mit $t_R = 27$ min ($M^+ 204$) hat ähnliche (*m/z*)-Werte und MS-Intensitäten wie Dibenzobarrelen **10** ($M^+ 204$)¹⁷⁾, der Hauptpik mit t_R 28 min ($M^+ 178$) entspricht laut MS Anthracen ($M^+ 178$) und der schwache Pik mit t_R 43,7 min ($M^+ 280$) dem Edukt **9**. Alle anderen Piks sind nicht identifizierte, thermische Folgeprodukte. Im niedermolekularen Bereich, wo Calicen **2** (C_8H_6) erwartet wird, gibt es keinen Pik mit M^+ von 102.

Gasphasenpyrolyse der Calicen-Vorstufe 9. – a) *Vorversuche in einer Sublimationsapparatur.* Eine Lsg. von *ca.* 50 mg (0,18 mmol) **9** in wenig CH_2Cl_2 wird i. RV. bei –10°/0,1 Torr langsam eingedampft, so dass sich ein feiner dünner gelber Film an der Wand des Sublimationskolbens bildet. Letzte Lsgm.-Spuren werden durch Trocknen i. HV. (10^{-5} Torr) während 30 min entfernt. Dann wird das gelbe **9** zuerst bei $110^\circ/10^{-5}$ Torr während 1,25 h pyrolysiert, wobei ein blassgelber Film als Festsubstanz auf dem Kühlfinger (–78°, $\text{CO}_2/\text{Aceton}$) kondensiert. Die Vorlage verfärbt sich gelb-orange. Durch DC (Kieselgel, Pentan/ CH_2Cl_2 10:1) und $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz) wird das Kondensat als sublimiertes Edukt **9** identifiziert; die geschätzte Ausbeute ist aber schlecht (< 10 mg). Der Kühlfinger wird ausgewechselt, und nun wird während 15 min bei $250^\circ/10^{-5}$ Torr pyrolysiert. Die Vorlage verfärbt sich rasch dunkelbraun. Am Kühlfinger kondensiert nur wenig blassgelbes Material, das erneut als Edukt **9** identifiziert wird. Im braun-schwarzen Rückstand kann mittels DC (Pentan/ CH_2Cl_2 10:1) Anthracen nachgewiesen werden, das aber nur in Spuren vorhanden ist (im $^1\text{H-NMR}$ nicht sichtbar).

b) *Typische Arbeitsvorschrift.* In einem ausgeheizten 25-ml-Rundkolben werden *ca.* 90 mg (0,32 mmol) **9** lösungsmittelfrei als feiner gelber Film vorgelegt. Die früher beschriebene Pyrolyse-Apparatur [1] wird aufgebaut, unter vermindertem Druck ausgeheizt und unter Ar abgekühlt. Der Rundkolben wird direkt an das durch den Pyrolyse-Ofen führende und halb mit Quarzsplittern gefüllte Quarzrohr angeschlossen. Nach Anlegen eines HV. von 2×10^{-5} Torr werden Kühlfinger und Kühlfalle mit flüssigem N_2 gefüllt, bevor die Probe langsam mit dem Kugelrohrföfen auf 100° bis 200° aufgeheizt und bei 250° Ofentemp.¹⁸⁾ pyrolysiert wird. Auf dem Kühlfinger kondensiert nur sehr wenig blassgelbes Material in dünner Schicht. Nach 3 h belüftet man mit N_2 und kondensiert mittels Spritze 0,4 ml CDCl_3 (oder CD_2Cl_2) durch den Einlass auf dem Kühlfinger. Nach dem Aufwärmen fließt die farblose NMR-Lsg. dem Kühlfinger entlang und tropft direkt, *via* Übergangsstück und *Teflon*-Dichtung, in ein auf –78° ($\text{CO}_2/\text{i-PrOH}$) gekühltes NMR-Röhrchen. Im $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) ist Anthracen schwach erkennbar, was durch DC mit Referenz in drei verschiedenen Elutionsmitteln bestätigt wird (Kieselgel, Pentan, Pentan/ CH_2Cl_2 10:1, Pentan/ Et_2O 50:1; typischer fluoreszierender Substanzfleck). NMR-Signale von Calicen oder von entsprechenden Folgeprodukten sind nicht erkennbar. Im braun-schwarzen Rückstand des Sublimationskolbens können mittels DC und $^1\text{H-NMR}$ ebenfalls Spuren von Anthracen nachgewiesen werden.

¹⁵⁾ Es wurden Pyrolyse-Temp. von 300, 500, 700 und 900° angewendet. Bei 900° entsteht die grösste Produktverteilung (vgl. Fig. 3).

¹⁶⁾ Die 'Interface'-Temp. zwischen GC und MS, sowie die Temp. der Ionenquelle sind auf 230° gesetzt.

¹⁷⁾ Dieser Pik kommt in der Curie-Punkt-Pyrolyse der Triäfulven-Vorstufe **8** auch vor. Die relative Lage (t_R bezüglich Anthracen) und die MS stimmen sehr gut überein. Es handelt sich dabei vermutlich um eine gemeinsame Substruktur von **8** und **9**, nämlich Dibenzobarrelen (**10**). Dies wird durch (GC/MS)-Analyse eines als Referenz dienenden (Anthracen/Dibenzobarrelen)-Gemisches bestätigt.

¹⁸⁾ Es wurden Pyrolyse-Temp. von 200, 250 und 400° angewendet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Mühlebach, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2089.
- [2] M. Mühlebach, M. Neuenschwander, *Chimia* **1992**, *46*, 382.
- [3] M. Mühlebach, Dissertation, Universität Bern, April 1992.
- [4] A. Weber, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 788; *ibid. Int. Ed.* **1981**, *20*, 774; A. Weber, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 29.
- [5] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserley, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698.
- [6] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3699.
- [7] M. Neuenschwander, P. Bönzli, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1823.
- [8] B. A. Hess, L. J. Schaad, C. S. Ewig, P. Carsky, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 53.
- [9] Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1059; S. Araki, Ph. D. Thesis, University of Kyoto, 1978.
- [10] S. Miki, Ph. D. thesis, University of Kyoto, 1978.
- [11] H. Prinzbach, H. Knöfel, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 281.
- [12] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 557; *ibid. Int. Ed.* **1972**, *11*, 479; L. Skattebol, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2961.
- [13] K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 949; K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 3288.
- [14] A. Schmidt, G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2561; M. Braun, R. Dammann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2368.
- [15] D. Seyferth, R. L. Lambert, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C53; R. L. Lambert, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9246; V. Sander, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3879.
- [16] A. Weber, R. Galli, G. Sabbioni, U. Stämpfli, St. Walther, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 41.
- [17] C. W. Jefford, M. Acar, A. Delay, J. Mareda, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1913.
- [18] M. C. Lasne, J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, II-340.
- [19] J. L. Ripoll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 235; J. L. Ripoll, A. Thullier, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1333.
- [20] M. Makosza, M. Fedorynski, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 305.
- [21] G. Sabbioni, A. Weber, R. Galli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1981**, *35*, 95.
- [22] R. D. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 277.
- [23] T. W. Greene, 'Protective Groups in Organic Synthesis', Wiley, New York, 1981.
- [24] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602.
- [25] P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1052.
- [26] H. Schaltegger, M. Neuenschwander, *Chimia* **1962**, *16*, 231.
- [27] R. D. Miller, D. Kaufmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 496.
- [28] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 847.
- [29] N. Oguri, P. Kim, *Int. Laboratory* **1989**, *58*; C. Merklein, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 836.
- [30] J. Krebs, D. Guggisberg, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 835; J. Krebs, Dissertation, Bern, 1985.
- [31] Y. Rubin, S. S. Lin, C. B. Knobler, J. Anthony, A. M. Boldi, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6943.