Cyclisierungsreaktionen mehrfach ungesättigter Systeme – Theorie und Experiment –

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Matthias Prall

aus Kassel

Göttingen 2002

D7

Referent: Prof. Dr. Peter R. Schreiner

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Christoph Schneider

Tag der mündlichen Prüfung: 20.06.2002

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Peter R. Schreiner in der Zeit von Juni 1998 bis Juni 2002 am Institut für organische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen angefertigt.

Ich möchte mich bei meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. Peter R. Schreiner herzlich für die interessante Themenstellung, die anregenden Diskussionen und die fortwährende Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit bedanken.

Meiner Familie

1 Einleitung 1

2 Teil I: Theoretische Berechnungen thermischer Umlagerungen 7

2.1 Grundlagen der Computer-Chemie 7

2.2 Wahl der Methode 14

2.3 Cope-ähnliche Umlagerungen 20

2.4 Cyclisierungen 33

2.4.1 Die Cyclisierung von Hex-3-en-1,5-diin: Was gibt es neben der "Bergman-Cyclisierung" ? 33

2.4.2 Die Cyclisierung von Hepta-1,2,4-trien-6-in: "Myers-Saito"-, "Schmittel"- und weitere Cyclisierungen 57

2.4.3 Die Cyclisierung von Hexa-1,3-dien-5-in ("Hopf-Cyclisierung") 71

2.4.4 Die Cyclisierung von Hexa-1,3,5-trien ("[$_\pi$6]-disrotatorische Cyclisierung") 85

2.4.5 Die Cyclisierung von Octa-1,2,4,6,7-pentaen 87

2.4.6 Die Cyclisierung von Hepta-1,2,4,6-tetraen 90

2.5 Schlußbetrachtung 92

3 Teil II: Experimente zur kationisch induzierten Cyclisierung 100

3.1 Grundlagen 100

3.2 Synthese der Cyclisierungs-Ausgangsverbindungen 107

3.3 Kationisch induzierte Additions- und Cyclisierungsreaktionen 116

3.4 Schlußbetrachtung 131

4 Zusammenfassung 135

5 Experimentalteil 137

6 Literaturverzeichnis 166

7 Anhang 177

7.1 Abbildungen der ^{1}H-NMR Spektren 177

7.2 Abbildungen der ^{13}C-NMR Spektren 185

7.3 Molekülverzeichnis 193

7.4 Abkürzungen und Akronyme 202

7.5 Publikationsliste 204

Danksagung 205

Lebenslauf 206

1 Einleitung

Reaktionen, die unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts und gleichzeitiger Verschiebung von Mehrfachbindungen ungesättigte Moleküle ineinander überführen können, sind sowohl in der präparativen Chemie als auch in der Pharmazie von herausragender Wichtigkeit. Bekannte Beispiele thermischer Umlagerungen aus der organischen Chemie sind die Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien-Derivaten **1**,[1,2] die Claisen-Umlagerungen von Allylvinylethern **2** zu Pent-4-enal-Derivaten **3**,[3-5] sowie die Diels-Alder-Reaktion zwischen Dien **4** und Dienophil **5** zu Cyclohexenen **6**[6-8] und die thermische, disrotatorische Cyclisierung von 1,3,5-Hexatrien **7** zu Cyclohexadien-Derivaten **8** (Abb. 1).[9-11]

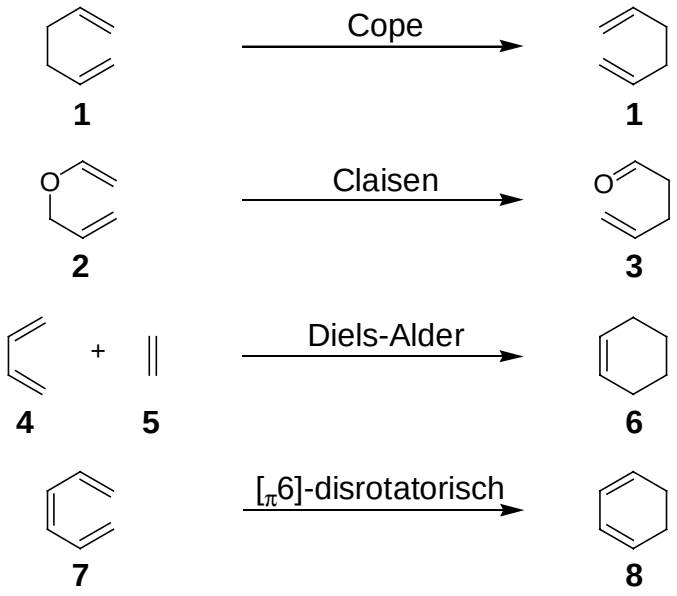


Abbildung 1. Verschiedene Umlagerungen von ungesättigten Verbindungen

In den letzten Jahren fanden auch thermische Cyclisierungen, die Produkte mit ungepaarten Elektronen liefern, Eingang in die organische Synthese. Insbesondere sind hier die Bergman-Cyclisierung von Hex-3-en-1,5-diin-Derivaten **9** ("Endiine") zu 1,4-Didehydrobenzolen **10** ("Bergman-Produkte")[12-15] und die Myers-Saito-Cyclisierung von Hepta-1,2,4-trien-6-in-Derivaten **11** ("Eninallene") zu α,3-Didehydrotoluolen **12** ("Myers-Saito-Produkte") zu nennen (Abb. 2).[16-19] Obwohl die Reaktionen in Abbildung 1 und Abbildung 2 auf den ersten Blick nichts miteinander zu tun haben, liegt ihnen doch ein gleiches Prinzip zu Grunde. Bei genauerer Betrachtung handelt es sich bei der Bergman- und Myers-Saito-Cyclisierung formal um nichts anderes als Abwandlungen der Cope-Umlagerung mit ungesättigterem Charakter.

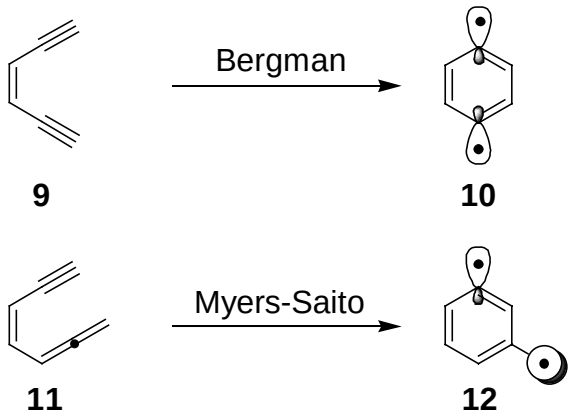


Abbildung 2. Bergman- und Myers-Saito-Cyclisierung

Die Bergman- und Myers-Saito-Cyclisierungen sind vor allem in der Naturstoffsynthese von Bedeutung, seit bekannt ist, daß die DNA-schädigenden Eigenschaften einiger Antitumor-Antibiotika, wie z.B. Calicheamicin γ^{I}_{1} **13**, Dynemicin **14** und Neocarzinostatin **15**, auf die Cyclisierung und die damit einhergehende Biradikalbildung solcher Endiin- und Eninkumulen-Untereinheiten zurückzuführen sind (Abb. 3).[20-25]

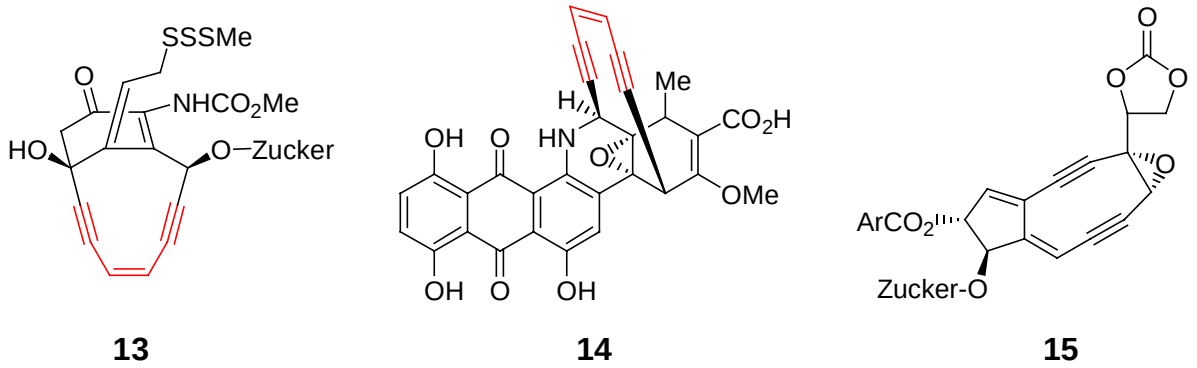


Abbildung 3. Calicheamicin γ^{I}_{1} **13**, Dynemicin **14** und Neocarzinostatin **15**

Die normalerweise endotherm verlaufende Bergman-Cyclisierung[26] wird in diesen Molekülen durch Erhöhung der Ringspannung ausgelöst. Durch einen intramolekularen Angriff wird die Struktur von **13** soweit verändert, daß die Reaktion exotherm verläuft, um Ringspannung abzubauen (Abb. 4). Das entstehende hochreaktive Biradikal **16** abstrahiert dann zwei H-Atome von der DNA, die daraufhin abgebaut wird.[20-24,27,28] Im Neocarzinostatin **15** wird die Ringspannung durch einen intermolekularen Angriff erreicht, der zur Ausbildung des hochgespannten Eninkumulen-Gerüstes **17** führt. [29]

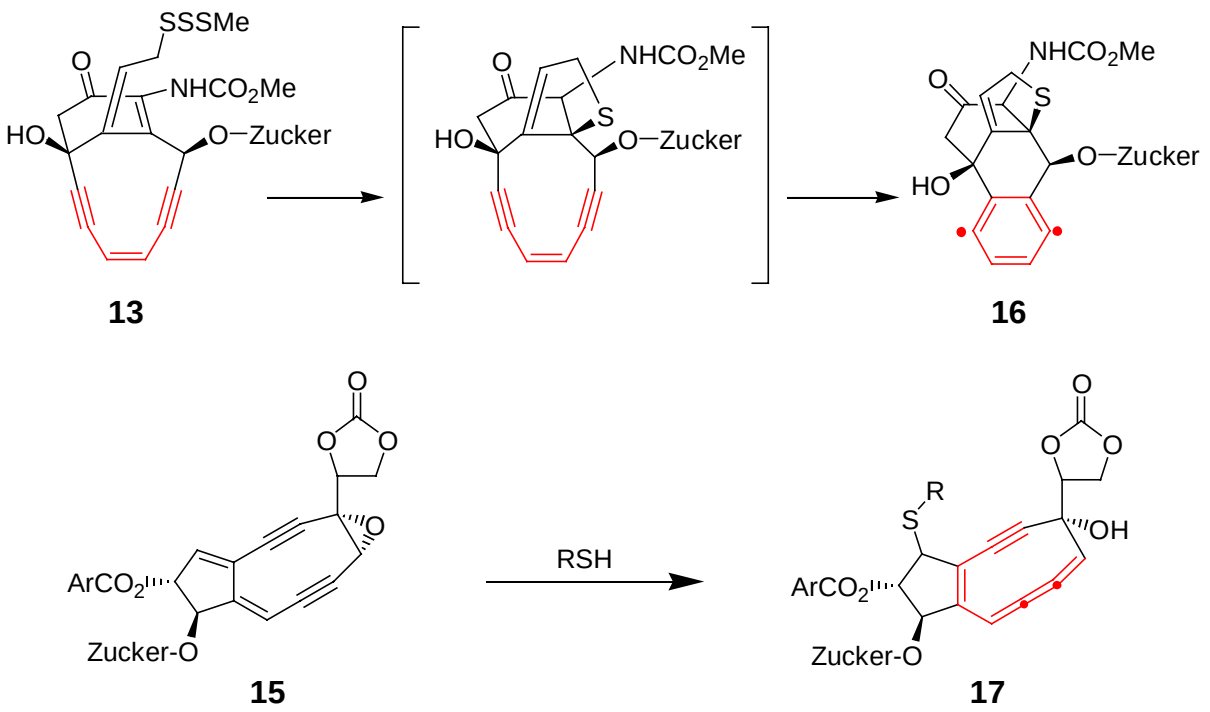


Abbildung 4. Erhöhung der Ringspannung und damit der Reaktivität von Calicheamicin γ^{I}_{1} **13** und Neocarzinostatin **15**

Ziel der präparativen und pharmazeutischen Chemie ist es, solche Endiin-Antibiotika zu synthetisieren, die unter normalen physiologischen Bedingungen inaktiv sind und die sich in Tumorzellen anreichern. Dort sollen sie aktiviert werden und ihr zerstörerisches Werk vollbringen, indem die Tumorzell-DNA irreparabel geschädigt, und dadurch die Tumorzelle abgetötet wird. Dieser Aktivierungs-Schalt-Mechanismus ("Trigger-Mechanismus") kann wie bei den Naturstoffen durch Erhöhen der Spannung im Ring, [30-36] durch Metallkomplexierung[37-41] oder aber durch gezielte Substituentenmuster funktioneller Gruppen erreicht werden.[42]

Zum besseren Verständnis der Reaktivität mehrfach ungesättigter Systeme und besonders auch der Naturstoffe, ist es vor der Synthese wichtig, die Grundlagen der Umlagerungen an einfachen Stammsystemen herauszuarbeiten. Dazu ist die Computerchemie ein exzellentes Mittel und kann viele unnötige Experimente vermeiden. Mit Hilfe der Computerchemie können die Stammsysteme eingehend untersucht und von allen Seiten beleuchtet werden. Anschließend können Veränderungen an diesem System vorgenommen werden, die nach Auswertung der gewonnenen Daten sinnvoll erscheinen. Die Effekte dieser Veränderungen können dann auf ihre Nützlichkeit hin untersucht werden, bevor die vielversprechendsten Strukturen synthetisiert werden.

Neben den zahlreichen thermisch initiierten Cyclisierungen, gibt es einige wenige Beispiele in der Literatur, bei denen sie auch kationisch, anionisch und radikalisch eingeleitet werden konnte.[43-47] Die dabei erhaltenen Produkte entsprechen in der Struktur im Allgemeinen nicht denen der thermischen Cyclisierungen. Ein gutes Beispiel ist die Cyclisierung von 1,2-Bis(phenylethinyl)benzol **18** (Abb. 5). Während die thermische Cyclisierung über das schon bekannte substituierte Bergman-Produkt **19** ein substituiertes Naphthalinderivat **20** ergibt,[48] werden bei der induzierten Cyclisierung zwei diastereomere Benzfulvenderivate **(*Z*)-21** und **(*E*)-21** erhalten.[45]

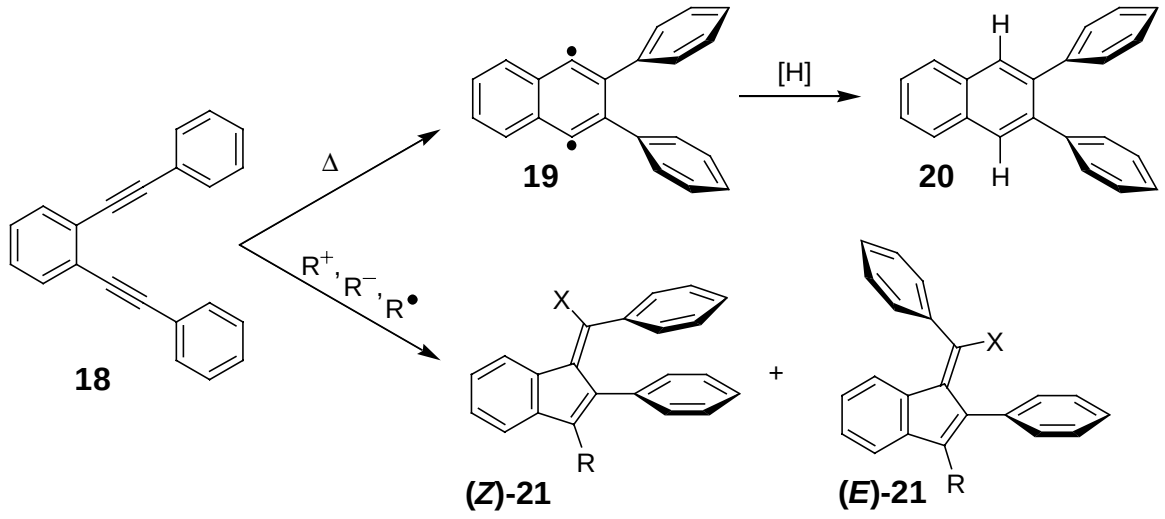


Abbildung 5. Thermische und kationisch induzierte Cyclisierungen von 1,2-Bis(phenylethinyl)benzol **18**

Die vorliegende Arbeit verfolgt zwei Ziele. In einem ersten, theoretischen Teil wird mit Hilfe der Computerchemie die Familie der Cope-ähnlichen Umlagerungen und Cyclisierungen eingehend durchleuchtet (Abb. 6). Obwohl einige Einzelstudien, insbesondere über die Cope-Umlagerung, bereits existieren, und obwohl Hopf[49] und Houk[50] bereits ein System hinter den Cyclisierungen erkannt hatten, wurde eine systematische Studie über den Familienzweig 1 bisher noch nicht durchgeführt. Für die nicht bekannten Mitglieder dieses Familienzweiges werden in dieser Arbeit präzise Vorhersagen über die Energetiken und Produkte der Umlagerungen gemacht. Für Familienzweig 2, besonders auf dem Gebiet der Bergman-Reaktion,[32,33,51-57] gibt es ebenfalls schon einige Studien. Diese Ergebnisse wurden noch einmal nachempfunden, um die Anwendbarkeit und Qualität der gewählten Methoden zu demonstrieren. Das Hauptaugenmerk liegt jedoch auf den Cyclisierungen, die bisher noch nicht systematisch untersucht wurden. Neben den experimentell bekannten Cyclisierungspfaden, soll dabei auch nach anderen, vielleicht unwahrscheinlicheren, aber nicht unmöglichen Cyclisierungen gesucht werden. Gleichzeitig wird der Effekt der Benzannelierung auf

die Reaktivität der Mitglieder des Familienzweiges 2 untersucht. Weitere Schwerpunkte liegen auf der Auswirkung von Ringspannung auf die normalerweise endotherm ablaufenden Reaktionen, sowie auf den Substituenteneffekten auf die Bergman-Cyclisierung, beides zum Zweck der Reaktivitätserhöhung und -kontrolle.

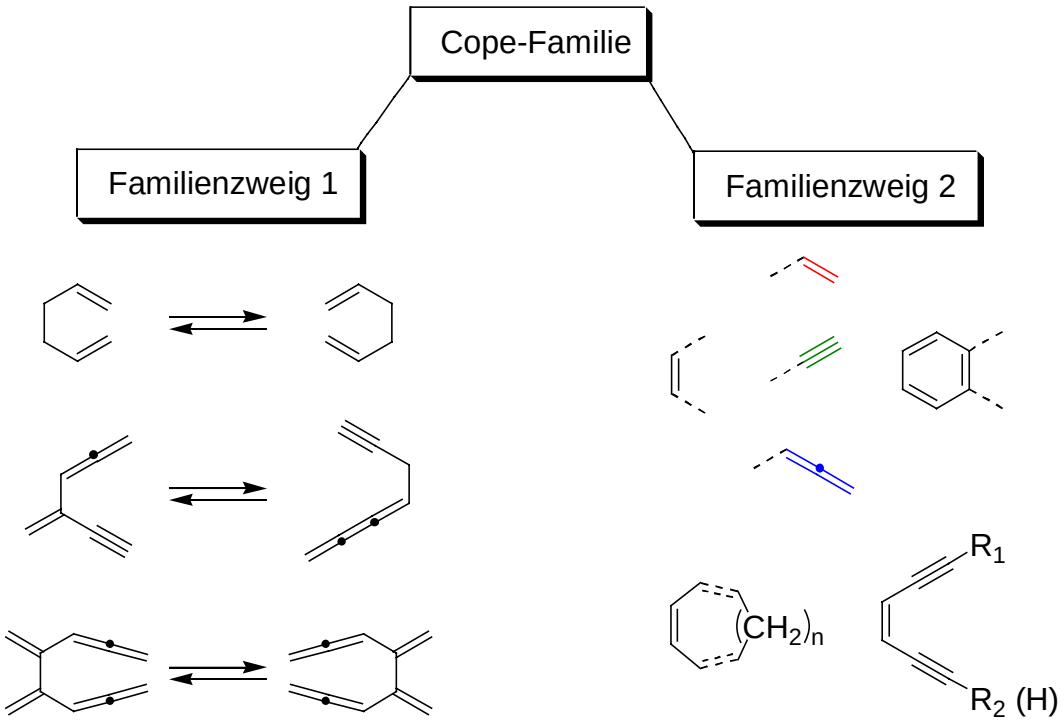


Abbildung 6. Die beiden Familienzweige der Cope-Familie mit einigen Beispielen

In einem zweiten, praktischen Teil wird die Reaktivität sorgsam ausgewählter, mehrfach ungesättigter Systeme gegenüber Elektrophilen untersucht und anhand dieser Ergebnisse versucht, eine Methode zu erarbeiten, die Reaktionen bisher nicht untersuchter Moleküle vorherzusagen. Bereits bekannte Ergebnisse werden zum Teil reproduziert, um deren Charakterisierung zu vervollständigen. Eine entsprechende Veränderung, Erweiterung oder Vergrößerung der Systeme, wie z.B. die Substanzen **22**, **23**, **24** und **25**, sollte eine interessante Vielfalt von "Zipper"-Reaktionen hervorbringen (Abb. 7). Insbesondere die Regioselektivität bei mehreren möglichen Cyclisierungsarten, die unterschiedlichen Reaktivitäten der Doppel- und Dreifachbindungen, sowie die Abhängigkeit der Produkt-geometrie von den Substituenten, sind die Schwerpunkte dieser Studie.

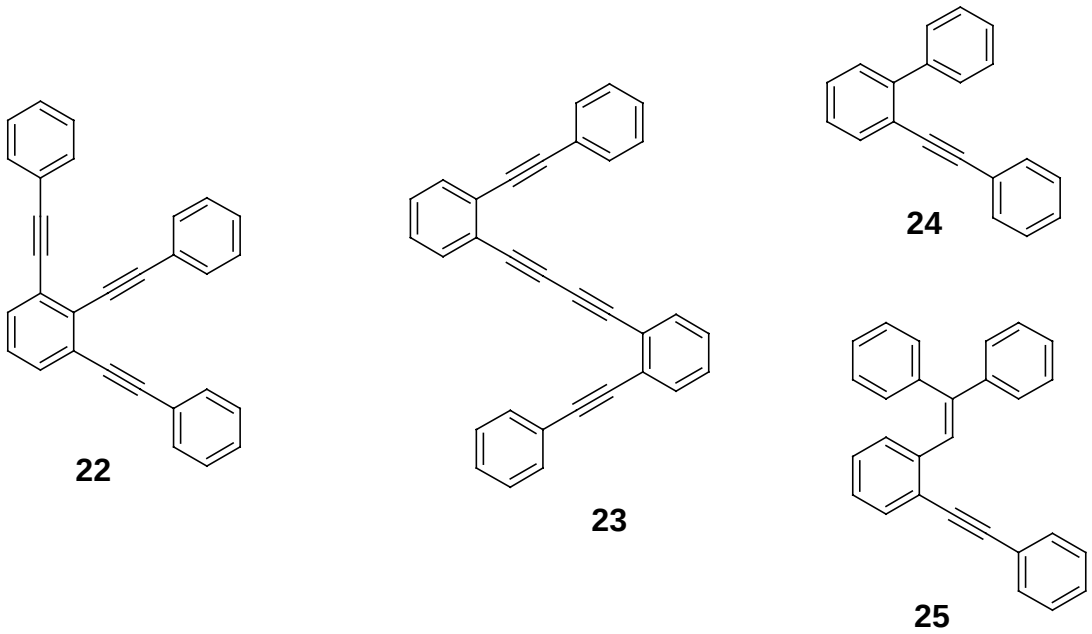


Abbildung 7. Verschiedene ungesättigte Systeme für "Zipper"-Reaktionen

2 Teil I: Theoretische Berechnungen thermischer Umlagerungen

2.1 Grundlagen

Durch quantenmechanische Berechnungen ist es im Prinzip möglich, alle chemischen Phänomene quantitativ vorherzusagen. Die einzigen Daten, die man für solche Berechnungen benötigt, sind eine kleine Anzahl physikalischer Konstanten (die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, das Planck'sche Wirkungsquantum und die Massen und Ladungen der Elektronen und Kerne). Die Lösung der quantenmechanischen Gleichungen für ein chemisches System könnte man als *ab initio*-Chemie bezeichnen („*ab initio*" Lat. = "von vorne herein"). Die *ab initio*-Chemie (oder Quantenchemie) ist unabhängig von Experimenten, abgesehen von der experimentellen Bestimmung der erwähnten, notwendigen physikalischen Konstanten.

In der Praxis stellt es sich jedoch heraus, daß die Lösung der quantenmechanischen Gleichungen ein so riesiges numerisches Problem darstellt, daß die berechneten Ergebnisse nicht immer die exakte Genauigkeit eines Experimentes erreichen. Die genäherten Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind jedoch so genau, daß mit ihrer Hilfe Geometrien und Eigenschaften von Molekülen berechnet werden können, die dann zur Bestimmung und Vorhersage der Reaktivitäten und Selektivitäten von Reaktionen in einem gewissen Fehlerrahmen verwendet werden können. Die Qualität der Ergebnisse hängt dabei von der Größe des Moleküls, der verwendeten *ab-initio* Methode, dem Basissatz und der Computerpower ab. Im folgenden sollen kurz die in dieser Arbeit verwendeten Methoden vorgestellt werden.

Hartree-Fock (HF).[58,59] Die Hartree-Fock-Methode basiert auf dem Konzept des selbstkonsistenten Feldes (*self consistent field*, SCF). Ausgangspunkt ist die Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion eines Systems:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Unter der Annahme ruhender Kerne (Born-Oppenheimer-Näherung), kann der Hamilton-Operator in den Beitrag aus der Kernabstoßung

$$V_{NN} = \sum_{A} \sum_{B>A} \frac{q_A q_B}{r_{AB}}$$

und den elektronischen Beitrag unterteilt werden. Für ein *n*-Elektronensystem ergibt sich dieser zu

$$\hat{H}_{elek} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{n}\nabla_i^2 + \sum_{i}^{n}V(r_i) + \sum_{i}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{1}{|r_i - r_j|}$$

wobei der erste Term die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne und der dritte die potentielle Energie der Elektronen im Feld der anderen beschreibt. Da es sich dabei um ein Vielelektronensystem handelt (klassisches Mehrkörperproblem), ist dieses nicht analytisch lösbar und ein iterativer Prozeß wird notwendig, in dem nicht jedes Elektron mit jedem wechselwirkt, sondern jedes Elektron mit dem effektiven Gesamtfeld aller anderen Elektronen. Dabei werden folgende Schritte durchlaufen:

1. Begonnen wird mit einem Satz einfacher „geschätzter" Orbitale für alle Elektronen.
2. Ein Elektron wird ausgewählt und das Potential, in dem es sich bewegt, wird bestimmt, indem die Wechselwirkung mit dem effektiven Gesamtfeld berechnet wird.
3. Die Schrödinger-Gleichung wird für dieses Potential gelöst, was ein neues Orbital für das Elektron ergibt.
4. Die Schritte 2. und 3. werden für alle anderen Elektronen wiederholt.
5. Mit dem neuen Satz von Orbitalen werden die Schritte 2. bis 4. solange wiederholt, bis die Gesamtenergie des Systems konstant bleibt (selbstkonsistent).

Da die genäherte Energie im Laufe des Prozesses immer kleiner wird und sich asymptotisch einem Grenzwert annähert, der größer oder gleich der korrekten Energie ist, gehorcht diese Methode dem Variationsprinzip.

$$E_0 \leq \frac{\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle}{\langle \Psi' | \Psi' \rangle}$$

Dichtefunktionaltheorie (DFT).[60] Die grundlegende Idee der DFT ist, daß die Energie eines elektronischen Systems in Termen der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte ρ geschrieben werden kann.[61] Die elektronische Energie ist dann ein Funktional der Elektronendichte.

$$E^{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J\ [\rho] + E_{XC}[\rho]$$

wobei der erste Term die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die Anziehung zwischen Elektronen und Kernen und der dritte die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen beschreibt. Der vierte Teil ist der sogenannte Austausch-Korrelations-Term,

in dem die Austauschwechselwirkungen der Elektronen und die Interaktion der Orbitale zusammengefaßt sind. Den eindeutigen Zusammenhang zwischen Vielteilchen-Wellenfunktion und Elektronendichte zeigt das Hohenberg-Kohn-Theorem.[61] Kohn und Sham konnten dann das Vielteilchenproblem in ein effektives Einteilchenproblem überführen, indem sie Orbitale ähnlich denen der HF-Theorie einführten.[62] Natürlich muß auch die Kohn-Sham-Gleichung wie die SCF-Gleichnung iterativ gelöst werden. Ein DFT-Funktional besteht immer aus zwei Teilen: dem Austausch- (z.B. B[63], S[61,62,64], G96[61,62,64-66], B3[67]) und dem Korrelationsfunktional (z.B. LYP[68,69], PW91[70], VWN[71]), die alle frei miteinander kombinierbar sind (z.B. BLYP, SVWN). Zu unterscheiden sind dabei noch die "reinen" und die Hybrid-DFT Methoden. Während z.B. BLYP eine reine Methode darstellt, ist in B3LYP das Austauschfunktional B3 ein Hybrid, das aus dem reinen B und Termen aus der HF-Rechnung besteht. Die geeignete Wahl der Kombination hängt dabei vom zu beschreibenden System ab und sollte vor jeder Anwendung auf ihre Tauglichkeit geprüft werden (nähere Einzelheiten siehe nächstes Kapitel).

Møller-Plesset-Störungsrechnung (MP*n*).[72] Die Verwendung der Störungstheorie zur Abschätzung der Korrelationsenergie geht auf einen Vorschlag von Møller und Plesset zurück, den im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung verwendeten Hamiltonoperator als ungestörten Operator anzusehen. Die Differenz zwischen diesem und dem exakten Hamiltonoperator ist dann der Störoperator.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}$$

Dabei wird unterstellt, daß der Beitrag des Störoperators klein ist im Verhältnis zu dem des ungestörten Operators. Die exakte Grundzustandsenergie, sowie die Wellenfunktion werden in Potenzreihen der Form

$$E_0 = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \ldots + \lambda^k E^{(k)}$$

$$\text{und} \quad \Psi_0 = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \ldots + \lambda^k \Psi^{(k)}$$

mit den Störtermen *k*-ter Ordnung entwickelt. Der Energieterm nullter Ordnung ist gleich der Summe der Orbitalenergien, die Summe aus nullter und erster Ordnung ist die HF-Energie. Die Störenergie zweiter Ordnung kann dann relativ einfach berechnet werden. Ein gravierendes Problem ist, daß der bei Routineberechnungen übliche Abbruch der Energieentwicklung mit der zweiten Ordnung (MP2) dazu führt, daß die so berechneten Energien nicht mehr dem Variationsprinzip unterliegen.

Multikonfigurations-Methoden (CASSCF).[73-75] Moleküle, die elektronisch verschiedene Resonanzstrukturen oder nicht eindeutige Spinzustände besitzen, können nur durch Multikonfigurationsmethoden richtig beschrieben werden. Ozon kann beispielsweise durch zwei ionischen und eine biradikalische Strukturen beschrieben werden (Abb. 8). Während die ionischen Strukturen beide durch dieselbe Konfiguration beschrieben werden können, ist für die biradikalische eine zweite notwendig.

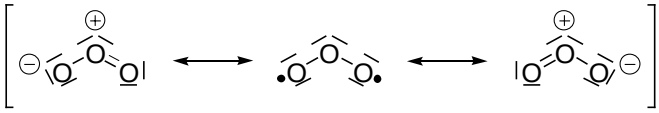


Abbildung 8. Resonanzstrukturen von Ozon

In diesen Fällen wird jeder Resonanzstruktur eine eigene Wellenfunktion zugeschrieben und mit einem Koeffizienten versehen, der die Wichtung dieser Struktur anzeigt. Die Koeffizienten und die Orbitale werden dann im Rahmen der Rechnung optimiert, wobei die Summe aller Koeffizienten zu jederzeit eins sein muß. Für die am häufigsten verwendete Methode des vollständig aktiven Raumes (*complete active space self consistent field*, CASSCF), wird nur ein Satz wichtiger Konfigurationen ausgewählt, die den aktiven Raum aufspannen, in dem die Elektronen dann in alle möglichen Zustände verteilt werden (Abb. 9). Da die Auswahl der kritischen Konfigurationen nicht einfach ist, führt die unsachgemäße Verwendung häufig zu falschen oder nicht sinnvollen Ergebnissen.

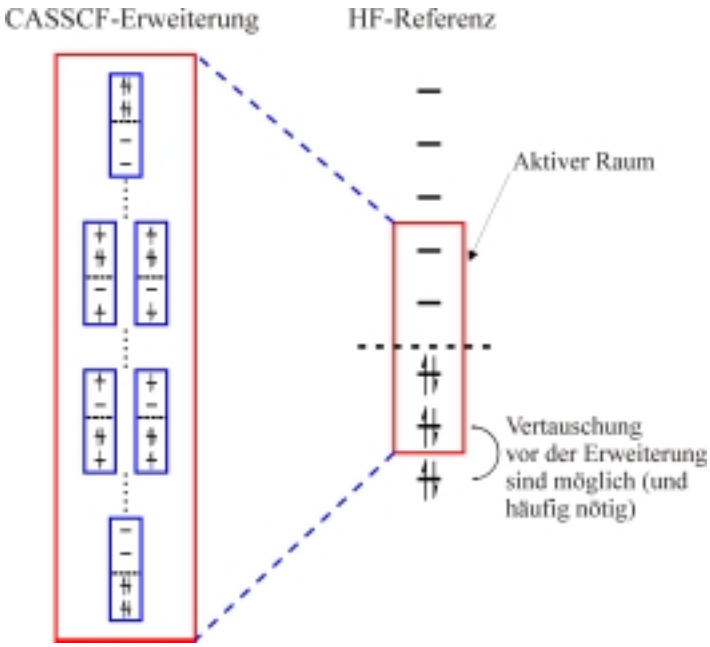


Abbildung 9. Schema der CASSCF-Erweiterung

***Coupled Cluster* Methoden (CC).**[76,77] In der *coupled cluster*-Theorie wird die Wellenfunktion als Reihe entwickelt. Dabei wird die Referenzwellenfunktion (HF) durch den sogenannten *cluster*-Operator expandiert, der sich aus der Summe aller möglichen *cluster*-Anregungsoperatoren zusammensetzt, die wiederum durch die *cluster*-Amplituden gewichtet sind.

$$\Psi^{CC} = e^{T}\Phi^{HF} = \left(\sum_{k=0}^{K}\frac{1}{k!}\hat{T}^{k}\right)\Phi^{HF} \quad \text{und} \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \ldots + \hat{T}_L$$

Die am Häufigsten verwendete Methode ist der CCSD(T)-Ansatz, der die *singles* und *doubles* Amplituden (Anregungen) beinhaltet[78] und die *triples* störungstheoretisch miteinbezieht.[79] Diese Methode gibt äußerst exakte Ergebnisse für geschlossenschalige Moleküle, hat jedoch die Nachteile, daß sie sehr zeitaufwendig ist und nicht dem Variationsprinzip folgt. Eine Verbesserung für offenschalige Spezies bringt der BD(T)-Ansatz mit Brueckner-Orbitalen,[80-83] die erst in Anwesenheit der Korrelationsstörung optimiert (rotiert) werden, bis die *singles*-Amplitude null ist, bevor die Wellenfunktion expandiert wird.

Basissätze.[84] Basissätze sind die mathematische, approximative Darstellung von Orbitalen. Zunächst wurden die sogenannten Slater-Orbitale (*Slater-type-orbitals*, STOs) verwendet, die den Orbitalen der exakten Lösung für das Wasserstoffatom sehr nahe kommen.

$$\chi^{STO}_{\zeta,n,l,m}(r,\Theta,\varphi) = NY_{l,m}(\Theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

Da jedoch mathematisch Gauß-Funktionen leichter zu integrieren sind als die STOs, ging man dazu über, jedes STO durch ein Produkt mehrerer primitiver Gauß-Funktionen (PGTOs) zu beschreiben (Abb. 10).

$$\chi^{GTO}_{\zeta,n,l,m}(r,\Theta,\varphi) = NY_{l,m}(\Theta,\varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2}$$

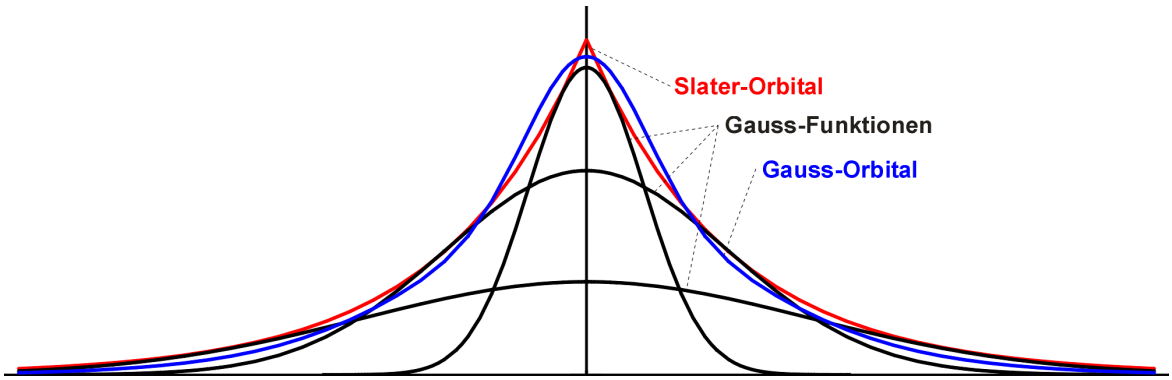


Abbildung 10. Abbildung eines STOs und eines aus drei primitiven GTOs zusammengesetztes GTO

Der minimale Basissatz (STO-3G) enthält die Anzahl von Basisfunktionen, die zur Beschreibung der Atome gerade ausreicht (z.B. H: 1s; C:1s, 2s, 2px, 2py, 2pz). Minimale Basissätze repräsentieren atomähnliche Orbitale fester Größe.

Split-valence Basissätze verwenden zwei oder mehrere Basisfunktionen für jedes Valenz-Orbital (z.B. 3-21G → H: 1s, 1s'; C: 1s, 2s, 2s', 2px, 2px', 2py, 2py', 2pz, 2pz'), wodurch die zur Beschreibung anisotroper Elektronenverteilungen nötige, zusätzliche Flexibilität in den Orbitalen zur Verfügung gestellt wird (Abb. 11). Die Anzahl solcher Gruppen von Basisfunktionen wird auch als *double*-, *triple*-, usw. ξ (Zeta, DZ, TZ, usw.) bezeichnet.

Abbildung 11. Flexibilitätsgewinn in split-valence Basissätzen

Die Einführung polarisierter Basissätze erlaubt die Beeinflussung der Gestalt der Orbitale. Das wird erreicht, indem Orbitale mit einer höheren Nebenquantenzahl hinzugefügt werden (z.B. p-Funktionen für Wasserstoff und d-Funktionen für die Elemente der zweiten Periode, Abb. 12). Dies wird als * oder (d) bzw. ** oder (d,p) für d-Funktionen an Schweratomen, bzw. zusätzlich p-Funktionen für Wasserstoff, in der Basissatzbezeichnung vermerkt (z.B. 6-31G*).

Abbildung 12. Polarisierung der Orbitale durch Einmischung von Orbitalen höherer Nebenquantentzahlen

Bei Rechnungen zur Beschreibung von Anionen, Wasserstoffbrücken oder angeregten Zuständen, bei denen die Elektronen auch weit von den Atomkernen entfernt sein können, ist manchmal die Verwendung zusätzlicher, diffuser Funktionen notwendig. Dabei werden Orbitale mit großer räumlicher Ausdehnung zugefügt. Dies wird als + bzw. ++ für diffuse s- und p-Funktionen an Schweratomen bzw. zusätzlich diffuse s-Funktionen für Wasserstoff in der Basissatzbezeichnung vermerkt (z.B. 6-31++G**).

Die Zahlen für die Pople-Basissätze sollen am Beispiel 3-21G erläutert werden. Die drei bedeutet dabei, daß die Rumpforbitale (wie bei STO-3G) durch drei primitive Gaussfunktionen beschrieben werden. Die kompakteren Valenzorbitale werden durch zwei, die diffuseren durch eine Gaussfunktion beschrieben, was die folgenden zwei Zahlen erklärt.

Zur Bestimmung hochwertiger Energien werden sogenannte Einzelpunktenergien berechnet, d.h. von sehr guten Geometrien aus HF- oder DFT-Berechnungen wird mit hochkorrelierten Methoden nur einmal die Wellenfunktion ermittelt und ohne Geometrieoptimierung die Energie der Wellenfunktion bestimmt. Für solche Berechnungen sollten korrelationskonsistente (*correlation-consistent*, cc) Basissätze, wie z.B. Dunnings cc-pVXZ (*correlation-consistent polarized valence X-zeta*), verwendet werden, die eigens für solche Fälle optimiert wurden.[85]

Verfahren. Die Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit den Programmpaketen GAUSSIAN94[86] und GAUSSIAN98[87] durchgeführt. Die Strukturen wurden durch Frequenzrechnungen als Grundzustand (NImag = 0) oder Übergangszustand erster Ordnung (NImag = 1) identifiziert. Aus denselben Rechnungen stammen die thermischen Korrekturen und die Nullpunkt-Schwingungsenergie (*zero point vibrational energy*, ZPVE), die zu Berechnungen von ΔH_0 Enthalpien unkorrigiert eingesetzt wurden. Die Wahl der Methode und des Basissatzes für die Berechnungen wird im Folgenden beschrieben.

2.2 Wahl der Methode

Die Beschreibung organischer Reaktionen, die biradikalische Zwischenprodukte oder Übergangszustände beinhalten, sind und bleiben eine der großen Herausforderungen der Quantenchemie.[88-93] Die Schwierigkeiten entstehen durch die Tatsache, daß bei biradikalischen Spezies mit einer kleinen Singulett-Triplett-Separation (ΔE_{ST}) die angenäherte Wellenfunktion in manchen Fällen eine niedrigere elektronische Energie erreichen kann, wenn sie die Raum- oder Spinsymmetrie der exakten Wellenfunktion bricht.[94-96] Aus diesem Grund sind Ein-Referenz Techniken wie die uneingeschränkte (*unrestricted*, U) Hartree-Fock (HF) Methode[58,59,97] oder störungstheoretische Ansätze (*Møller-Plesset*, MP*n*),[72,98] in denen eine diskrete elektronische Konfiguration von einer einfachen bzw. einer gestörten Referenzwellenfunktion beschrieben wird, für solche Fälle nicht geeignet. Methoden, die die ordnungsgemäße Mischung der nahe beieinander liegenden Valenzstrukturen erlauben, sind im Allgemeinen extrem zeitaufwendig. Standardmethoden für Problemfälle bei Raum- oder Spinsymmetriebruch sind Multireferenz-Techniken, wie die Methode des vollständig aktiven Raumes (CASSCF, *complete active space self consistent field*)[73,75,99,100] oder die Multireferenz-Konfigurations-Wechselwirkungsmethode (MR-CI, *multi reference configuration interaction*).[101-103] Eine weitere Möglichkeit bietet der Brueckner *doubles* (BD)[80-83,104] Ansatz, einer *coupled cluster* Methode,[78,79,105,106] bei der die Molekülorbitale in Gegenwart der Korrelations-Störung rotiert werden, bis die resultierende Clusteramplitude der ersten Anregung verschwindet. Diese Prozedur vermeidet die Probleme, die manchmal im Falle sehr kleiner Singulett-Triplett-Separation bei der herkömmlichen *coupled cluster* Methode ohne modifizierte Molekülorbitale auftreten können.[55] Diese Methoden können sehr erfolgreich eingesetzt werden, da sogar ein großer Teil der nichtdynamischen Elektronenkorrelation durch die angenäherte Wellenfunktion beschrieben wird, was einen Symmetriebruch verhindert.

Eine Alternative zu diesen äußerst genauen, jedoch auch äußerst zeitaufwendigen Methoden ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT),[107] da sie, im Vergleich mit der HF Theorie, weniger anfällig für Raum- und Spinsymmetriebruch ist.[108-112] In neuerer Literatur wird die Nützlichkeit dieses Ansatzes für die Beschreibung biradikalischer Spezies, wie sie in homolytischen Spaltungen von Bindungen oder Cyclisierungsreaktionen vorkommen, eindrucksvoll demonstriert.[57,113-121] Es wurde hervorgehoben, daß diese Theorie mit Schwierigkeiten bei Spinsymmetriebruch effizient umgehen kann und Ergebnisse mit ausreichend hoher Genauigkeit ohne den Zeitaufwand der Multireferenzmethoden liefert.

Darüber hinaus erlaubt der uneingeschränkte Ansatz mit gestörtem Spin (*unrestricted broken-spin*, BS-U), in dem die Raum- und Spinsymmetrie der Wellenfunktion durch Mischung der Grenzorbitale gestört wird, die Einbeziehung derselben statischen Elektronenkorrelation.[52,122,123] Diese Methode erlaubt die Beschreibung von reinen oder fast reinen, offenschaligen Singulett-Zuständen ohne die Probleme, die mit teilweise besetzten Orbitalen zusammenhängen, und sie verhindert das Kollabieren der uneingeschränkten zur beschränkten Wellenfunktion. Ältere Publikationen, die Biradikale wie z.B. das *para*-Didehydrobenzol **10** als reine, geschlossenschalige Singuletts behandeln, sollten deshalb nicht mehr als Referenz verwendet werden.[32,33,52,119] Dieses Ergebnis wird durch die Tatsache unterstützt, daß die Struktur von **10** berechnet auf dem BS-UBLYP Niveau[63,68,69,124] näher an der CASSCF(8,8)-Geometrie liegt als die entsprechende RBLYP-Geometrie (Abb. 13). Die RBLYP-Geometrie scheint dabei eher ein Bis-Allen (1,2,4,5-Cyclohexatetraen, **26**) zu beschreiben. Deutlicher wird der Unterschied noch beim α,2-Didehydrotoluol, bei dem die BS-UBLYP Rechnung wie erwartet das planare Biradikal **12** liefert, die RBLYP-Rechnung jedoch ein aus der Ebene verdrehtes Allen **27**.

Die Frage, ob die DFT auf ein Multireferenz-Problem angewendet werden kann, ist nicht allgemeingültig zu beantworten. Die zugrunde liegende Frage ist, ob es eine diskrete Elektronenkonfiguration gibt, die die vollständige Elektronendichte für ein offensichtlich multireferentes Problem produziert. Dies ist eine Fall-zu-Fall Entscheidung, die nicht *a priori* getroffen werden kann und die für jeden Fall neu überprüft werden muß. Für die biradikalischen Systeme in dieser Arbeit soll im Folgenden gezeigt werden, daß die Verwendung der DFT-Methode zulässig ist und, verglichen mit dem Experiment, gute Ergebnisse liefert.

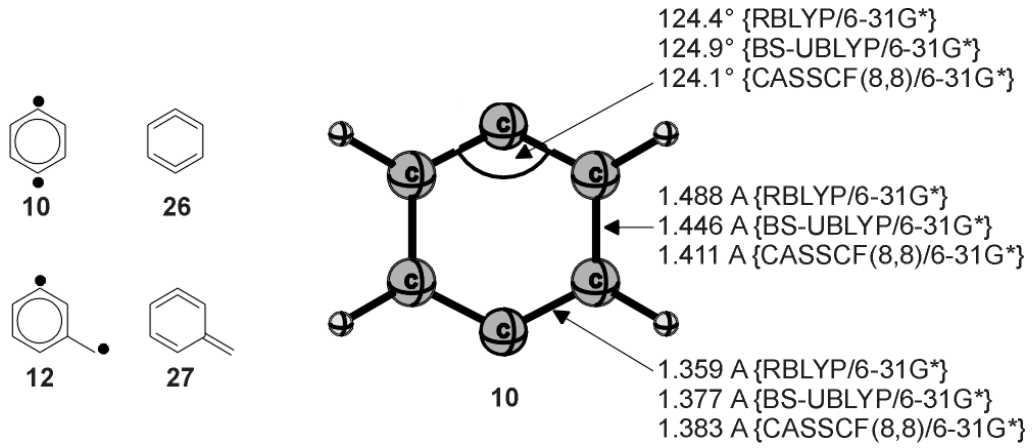


Abbildung 13. Strukturelle Parameter für *para*-Didehydrobenzol **10** mit verschiedenen Methoden

Da viele Produkte und Übergangszustände der diskutierten Reaktionen einen mehr oder weniger ausgeprägten Biradikalcharakter haben, was an den kleinen Singulett-Triplett-Abständen zu sehen ist,[95,96] sind auf HF basierende Einzelreferenzmethoden für die Beschreibung dieser Umlagerungen nicht geeignet, während Multireferenzmethoden zu zeitaufwendig für große Geometrieoptimierungen sind. Wie schon diskutiert, eröffnet die DFT einen annehmbaren Kompromiß für diese quantenmechanisch anspruchsvollen Systeme.[32,33,52,55,95,96,119] Um zu stabilen, unbeschränkten Lösungen zu gelangen und um die räumliche und die α/β-Symmetrie zu zerstören, wird deshalb ein BS-U Ansatz für alle offenschaligen Singuletts verwendet.

Es gibt noch immer viele Diskussionen über das geeignetste DFT-Funktional, was auch die Frage nach einer Unterscheidung zwischen reinen und Hybridfunktionalen miteinschließt. Obwohl einige wenige systematische Vergleiche zu anderen Beispielen existieren,[57] wurde speziell für das vorliegende Problem eine große Anzahl von Ergebnissen aus gebräuchlichen DFT-Varianten mit den experimentellen Daten für die Barrieren und Enthalpien der Bergman- und Myers-Saito-Reaktion verglichen. Um einen ordnungsgemäßen Vergleich mit dem Experiment zu gewährleisten, wurden beide Reaktionsenthalpien bei 298.15 K, die Barriere der Bergman-Reaktion bei 470.15 K und die der Myers-Saito-Reaktion bei 343.15 K bestimmt, was den experimentellen Temperaturen entspricht. Die kleinsten Fehlerquadrate der berechneten, im Vergleich zu den experimentellen Daten der HF-, MP2-, CCSD(T)-, BD(T)- und DFT-Berechnungen, einschließlich der Austauschfunktionale B (Becke 1988),[63] S (Slater),[61,62,64] MPW (Barons modifiziertes PW),[125] G96 (Gills 1996),[65,66] B3 (Beckes drei Parameter Hybrid)[67] und der Korrelationsfunktionale LYP (Lee, Yang und Parr),[68,69] PW91 (Perdew und Wang 1991),[70] P86 (Perdew 1986),[126] PL (Perdews nicht gradienten-korrigiert),[127] VWN (Vosko, Wilk und Nosair),[71] VWN5[71] sind in Abb. 14 zusammengefaßt.

Während die besten Ergebnisse von Kombinationen mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (LYP) erhalten werden, hat die Wahl des Austauschfunktionals einen geringeren Effekt auf die Qualität der Ergebnisse. Nur Slaters Austauschfunktional (S) leidet an fehlender Gradientenkorrektur und ergibt deshalb schlechte Ergebnisse. Da schon früher gezeigt wurde, daß die Lösungen von reinen DFT Funktionalen für Schwierigkeiten bei Symmetriebruch generell stabiler sind als die von Hybridfunktionalen (z.B. B3LYP),[122] sind MPWLYP, G96LYP und BLYP die besten Kandidaten für den Kompromiß zwischen chemischer Genauigkeit und rechnerischem Aufwand. Frühere Abhandlungen über die Bergman-Cyclisierungen und verwandte Ringschlußreaktionen verwendeten die BPW91[55,119]

und BLYP[32,33,124] Funktionale. Da die Qualität des relativ neuen G96LYP Funktionals noch nicht an einem ausreichend großen Satz an Referenzmolekülen getestet wurde, ist BLYP die Methode der Wahl zur Untersuchung der Umlagerungen in dieser Arbeit.

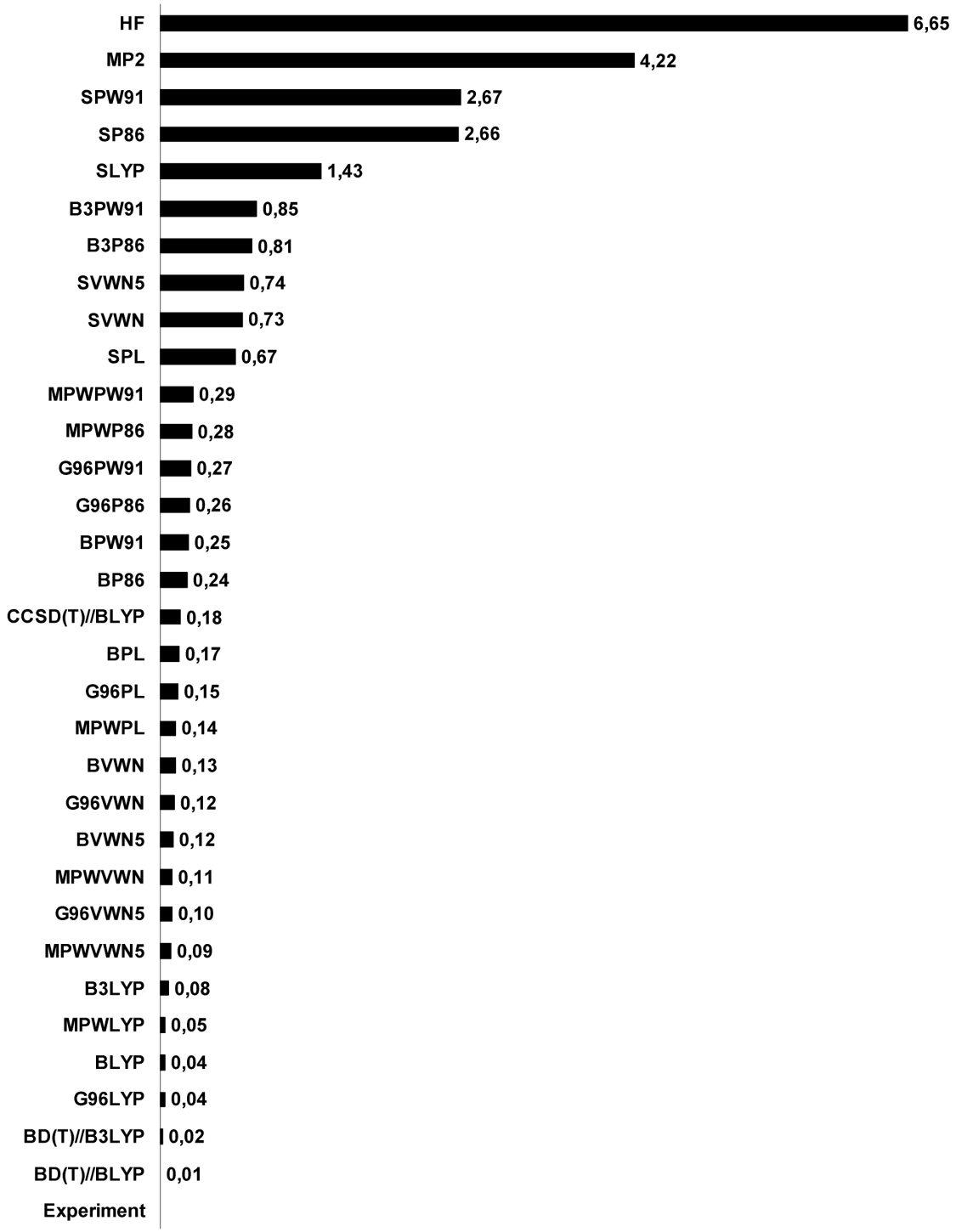


Abbildung 14. Vergleich der berechneten und experimentellen Ergebnisse der Bergman- und Myers-Saito-Reaktion für eine große Zahl von Methoden (BS-U für die Produkte, mit einem 6-31G* Basissatz für DFT, HF und MP2 und cc-pVDZ für die *coupled cluster* Berechnungen). Jeder Eintrag ist aus vier berechneten und vier experimentellen Daten zusammengesetzt. Dargestellt ist das normierte, kleinste Fehlerquadrat für jede Methode.

Die Basissatzabhängigkeit wurde ebenfalls durch systematische Vergrößerung des Basissatzes untersucht (Abb. 15). Wie schon mehrfach bei DFT-Rechnungen festgestellt, ist das Verhalten bei größeren Basissätzen, insbesondere für reine Funktionale (BLYP und G96LYP), nicht vorhersagbar. In diesem Fall wird das Ergebnis bei der Vergrößerung der Basis von 6-31G*[128] zu 6-311G** schlechter, dasselbe gilt für den Schritt von cc-pVDZ zu cc-pVTZ.[85] Das Hybrid-Funktional B3LYP hingegen verhält sich eher traditionell, d.h. eine größere Basis verbessert das Ergebnis. Für die im Rahmen dieser Arbeit berechneten, teilweise bis zu 18 Schweratome enthaltenen Strukturen stellt die Kombination aus dem BLYP Funktional und dem 6-31G* Basissatz einen sehr guten Kompromiß für die Optimierung der Strukturen und Berechnung der Energien dar.

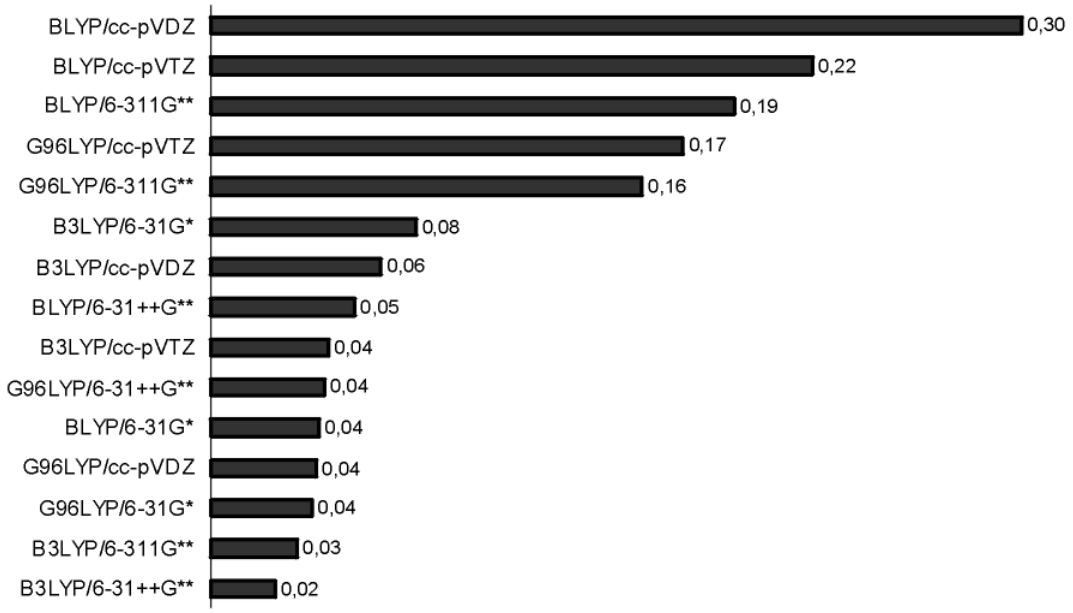


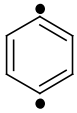
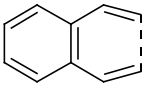
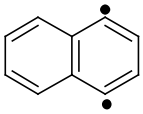
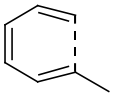
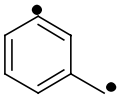
Abbildung 15. Vergleich der berechneten und experimentellen Ergebnisse der Bergman- und Myers-Saito-Reaktion für die besten drei DFT-Methoden unter Verwendung verschiedener Basissätze. Dargestellt ist das normierte, kleinste Fehlerquadrat für jeden Eintrag.

Wie in Abbildung 15 gezeigt, wird die Qualität der Ergebnisse durch Einzelpunkt-Berechnungen auf dem BD(T)-Niveau unter Verwendung der BLYP/6-31G* Geometrien weiter verbessert. Für die offenschaligen Systeme wird die Energie basierend auf der BS-UHF Wellenfunktion ermittelt, die durch die Verwendung der optimierten Brueckner-Orbitale, in denen der Anteil der ersten Anregung Null ist, die experimentellen Werte sehr gut reproduziert. Im Gegensatz dazu ergeben CCSD(T) Berechnungen mit unmodifizierten Orbitalen schlechte Ergebnisse, was wahrscheinlich am hohen Anteil der ersten Anregung

liegt, die im offenschaligen Singulett an sich verbotenen ist, dort aber in die Berechnung eingeht.

Wie die Daten in Tabelle 1 zeigen, reproduziert das rechnerisch wenig aufwendige BLYP/6-31G* die experimentellen Daten schon recht gut, während die BD(T) Resultate, für die Dunnings korrelationskonsistenter Doppel-ζ Basissatz (cc-pVDZ) verwendet wird, nahezu innerhalb der Fehlerbreite des Experiments liegen. Mit dieser überzeugenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, sollen im Verlauf dieser Arbeit präzise Vorhersagen über bisher noch nicht durchgeführte Reaktionen gemacht werden. Dabei werden bei den Stamm- und benzannelierten Systemen die BLYP- von BD(T)-Rechnungen unterstützt, während alle anderen, größeren Systeme nur mit BLYP behandelt werden sollen.

Tabelle 1. Vergleich einiger berechneter und experimenteller $\Delta H^{\ddagger}$ und ΔH_{298} Werte (in kcal mol^{-1}).

		BLYP/6-31G*	BCCD(T)/cc-pVDZ[a]	Experiment
	28	29.0	35.9	33.5 ± 0.5[2]
	29	27.6	30.6	29.0[11]
	8	–9.3	–16.5	–15.2[11]
	30	23.8	25.6	28.2 ± 0.5[26]
	**10**	7.3	7.0	8.5 ± 1.1[26]
	**31**	23.0	27.6	25.2 ± 0.8[129]
	**32**	13.2	16.4	17.8 ± 1.2[129]
	**33**	17.8	19.7	21.8 ± 0.8[16]
	**12**	−10.8	−14.8	−15 ± 3[17]

[a] Geometrien und thermische Korrekturen aus BLYP/6-31G*

2.3 Cope-ähnliche Umlagerungen

Die Computerchemie kann zur Validierung, Interpretation und Voraussage von experimentellen Ergebnissen verwendet werden, wobei der letzte Aspekt der nützlichste, jedoch am wenigsten benutzte ist. Echte Voraussagen sind schwer zu machen und benötigen vorher einer genauen Validierung der eingesetzten Methode durch den Vergleich mit genau bekannten experimentellen Werten. Hilfreich sind in diesem Zusammenhang bereits bekannte Reaktionen und Strukturen, die den Untersuchten ähnlich genug sind, um eine sichere Interpretation und Extrapolation der Ergebnisse zu gewährleisten ("Reaktions- und Strukturfamilien").

Die Gruppe der [3_S,3_S]-sigmatropen Umlagerungen, von denen die Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien **1** wahrscheinlich die geläufigste ist,[2] bildet eine solche Familie. Sie enthält viele bekannte[130-136] aber auch bisher unbekannte Transformationen, die teilweise auf den ersten Blick nicht als zur Cope-Familie zugehörig zu erkennen sind, jedoch in einem umfassenderen Rahmen zweifellos dazugehören. Ein solches Beispiel ist die Bergman-Cyclisierung von (*Z*)-Hexa-3-en-1,5-diin **9**,[12-15] das sich zwar im Reaktionsprofil deutlich von der Cyclisierung von **1** unterscheidet, aber dennoch im Grunde eine Cope-ähnlich Umlagerung ist (Abb. 16). Beim Einordnen der verschiedenen Reaktionen in die Cope-Familie müssen nun die Unterschiede in den Energieprofilen erklärt werden, z.B. warum die Cope-Umlagerung ein einstufiger Prozeß ohne Zwischenprodukt ist, während das Zwischenprodukt der Bergman-Cyclisierung eindeutig als offenschaliges Biradikal identifiziert wurde. Um eindeutige Vorhersagen über die Reaktivitäten und Cyclisierungsmechanismen bisher unbekannter Mitglieder der Cope-Familie machen zu können, muß geklärt werden, wann eine biradikalische Zwischenstufe (oder Produkt) zu erwarten ist und wann nicht.

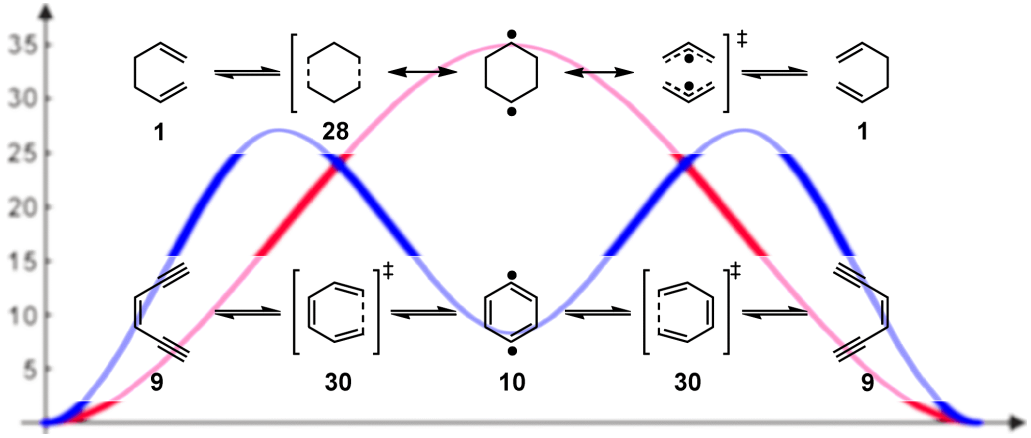


Abbildung 16. Cope- und Bergman-Umlagerung einschließlich der Energieprofile

Generell muß zwischen zwei Fällen unterschieden werden: einem delokalisierten "aromatischen" Übergangszustand, in dem Bindungsbruch und Bindungsbildung simultan ablaufen, und einem biradikalischen stabilisierten Zwischenprodukt, in dem Bindungsbruch und Bindungsbildung in zwei aufeinander folgenden Schritten stattfinden. Für den genannten Cope-Bergman-Fall wurde auf vielen fortgeschrittenen Methoden ein aromatischer Übergangszustand für die Cope-Reaktion gefunden.[137-146] Auf verschiedenen DFT-Niveaus konnte auch eine biradikalische Zwischenstufe lokalisiert werden, die aber in der Energie nur ~0.2 kcal mol^{-1} unter der des Übergangszustand liegt.[139] Für die Bergman-Reaktion konnte hingegen eindeutig eine biradikalische, aromatische Zwischenstufe gefunden werden, die nach der einen oder anderen Seite zum Endiin öffnen kann.[54,147,148] Die Situation ist also ähnlich wie bei der Cope-Umlagerung mit dem Unterschied, daß es wirklich eine biradikalische Zwischenstufe gibt.

Ein ähnlicher Vergleich kann zwischen der Cyclisierung von 1,2,6-Hexatrien **34** und (*Z*)-Hepta-1,2,4-trien-6-in **11** (Myers-Saito-Cyclisierung) gezogen werden (Abb. 17). Biradikalische Zwischenprodukte wurden experimentell für beide Reaktionen nachgewiesen, jedoch in verschiedenem Ausmaß. Während das α,2-Didehydrotoluol (**12**, Myers-Saito-Produkt) quantitativ über **33** aus **11** gebildet wird,[16-19] findet nur ein Teil der Umlagerung von **34** über die biradikalischen Zwischenstufe **35** statt, ein anderer Teil jedoch über einen konzertierten Prozeß.[131] Die Strukturen **12** und **27** sind elektronische Isomere (Elektronomere), d.h. ein offenschaliges und eine geschlossenschaliges Singulett. Das allenische **27** zeigt jedoch noch einmal die Ähnlichkeit beider Reaktionen im Vergleich zu **36**.

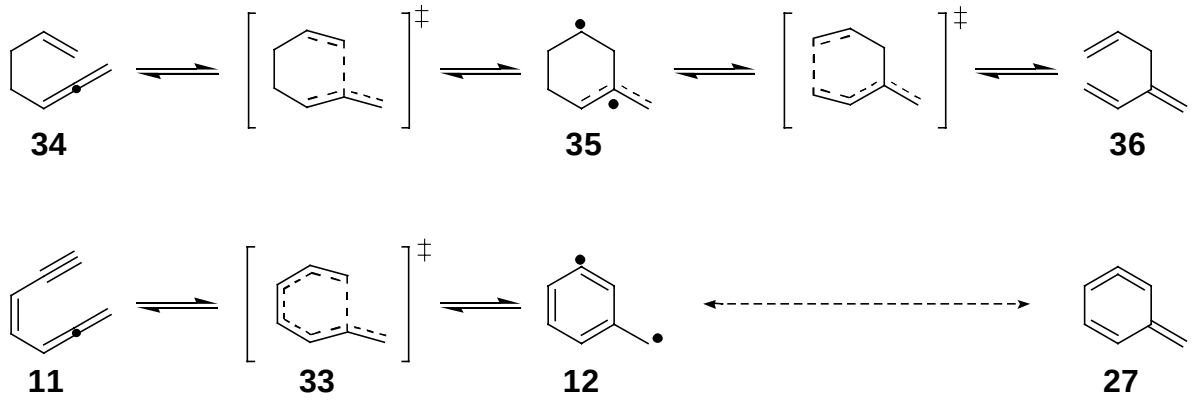


Abbildung 17. Umlagerung von 1,2,6-Hexatrien **34** und Myers-Saito-Cyclisierung von **11**

Die Cope-Familie läßt sich grob in zwei Familienzweige unterteilen. Der erste Zweig besteht aus den Einzelbausteinen **I** bis **VIII**, die sich über eine Einfachbindung (gestrichelt) in jeder beliebigen Kombination zu den Cope-Edukten und -Produkten zusammensetzen lassen (Abb. 18). Durch den Bruch dieser Einfachbindung und das Ausbilden einer neuen Bindung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand oder ein sechsgliedriges, biradikalisches Zwischenprodukt, führt jeder Molekülbaustein einzeln die unten aufgeführte Umlagerung aus. Durch die Kombination der Bausteine ergeben sich die Cope-Moleküle **1**, **34** und **36** bis **69**, die sich durch die Umlagerung ineinander überführen lassen, d.h. Edukt und Produkt sein können (Abb. 19). Die zweite Familie **IX** bis **XI** hat weniger Bausteine, da diese über eine Doppelbindung verknüpft werden und deshalb die Auswahl der ungesättigten Gruppen eingeschränkt ist. Durch die Anwesenheit dieser Doppelbindung lagern diese Moleküle auch nicht ineinander um, sondern ergeben sechsgliedrige Cyclisierungsprodukte, die nicht wieder öffnen (einzige Ausnahme ist, wie schon beschrieben, das Endiin **9**). Die folgenden Aussagen beschäftigen sich zunächst mit dem Familienzweig eins, bevor dann in weiteren Kapiteln auf die Mitglieder des zweiten Zweiges eingegangen wird.

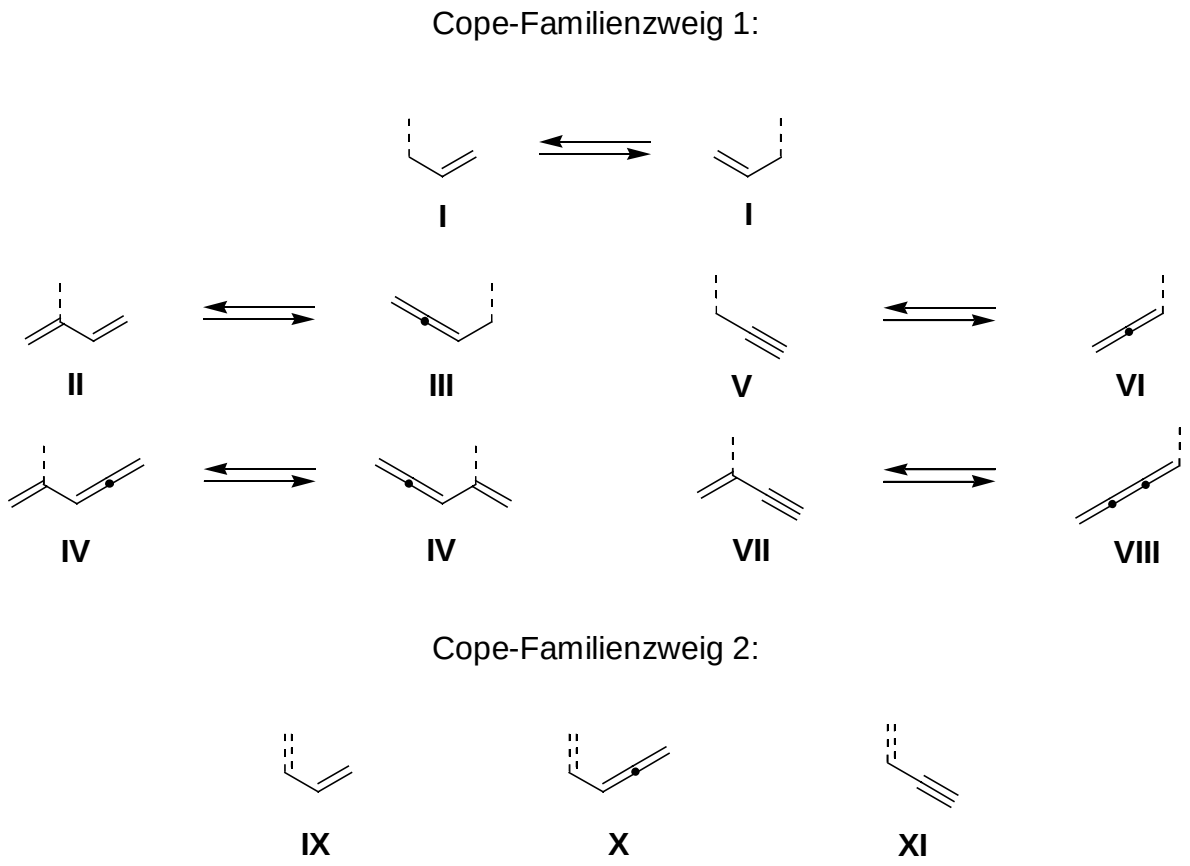


Abbildung 18. Die Einzelbausteine der zwei Zweige der Cope-Familie

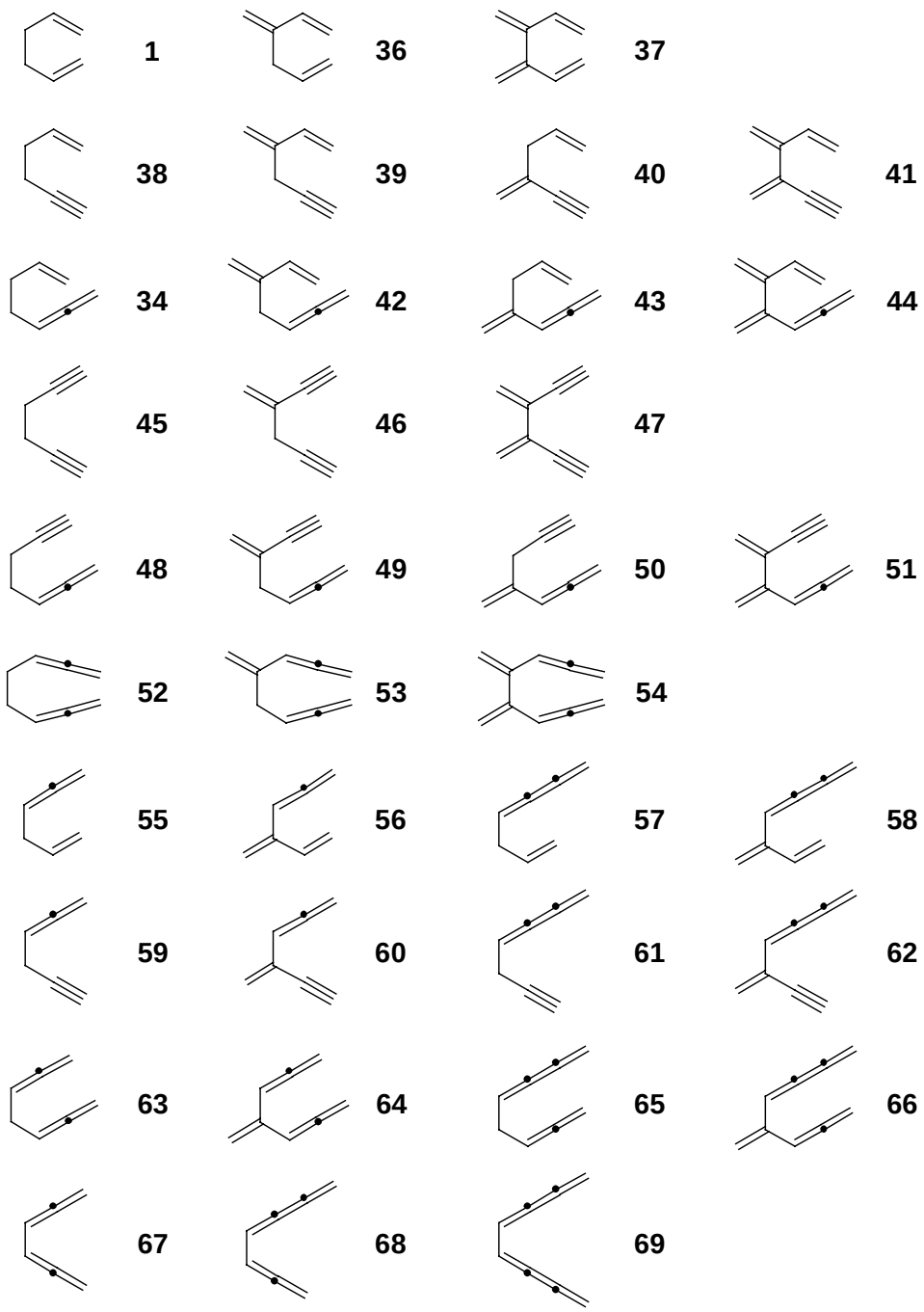


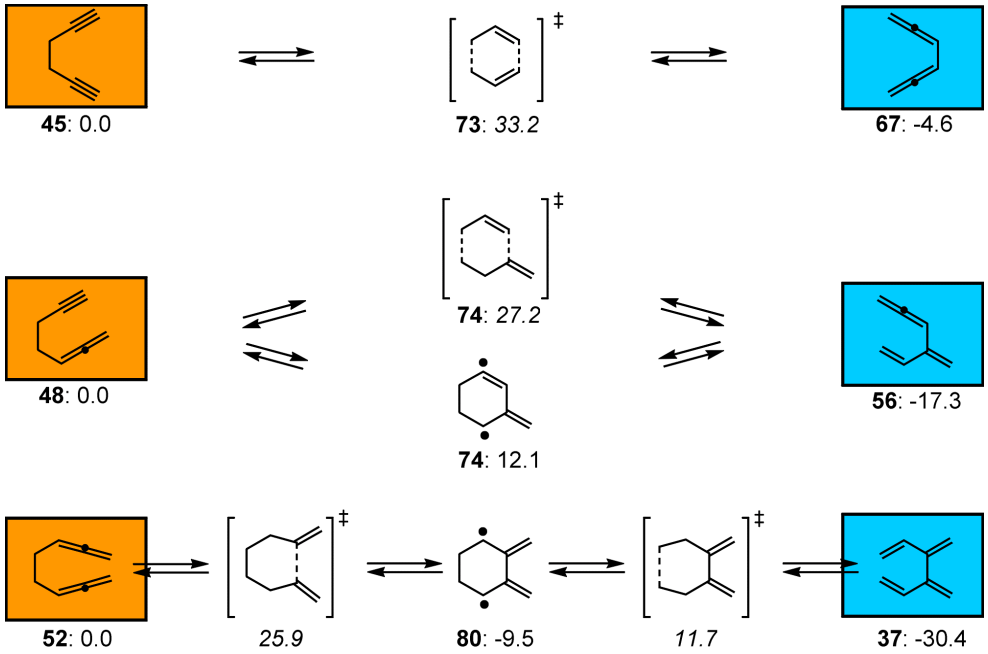
Abbildung 19. Die Mitglieder des ersten Zweiges der Cope-Famile.

Die Überführung der Moleküle ineinander, ihre Energien und ob sie Zwischenprodukte bilden oder über einstufige Umlagerungen ablaufen, läßt sich am besten durch die Matrix in Abbildung 21 veranschaulichen. In ihr sind alle möglichen Mitglieder der Cope-Familie vertreten und ihrem Umlagerungspartner eindeutig zugeordnet. Da ein Molekül sowohl Edukt als auch Produkt sein kann, sind die Moleküle mehrfach vertreten. Die Verwendung der Matrix wird in Abbildung 20 beschrieben. Aus der Zeile und Spalte der Edukt-Einzelbausteine wird das Molekül von Interesse zusammengesetzt. Am Schnittpunkt

dieser Zeile und Spalte ist dann eine entsprechende Zwischenstruktur abgebildet. Dort sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Wenn die abgebildete Struktur ein Übergangszustand ist und in der rechten oberen Ecke ein ÜZ-Symbol steht, bedeutet dies eine einstufige Umlagerung.
2. Wenn die abgebildete Struktur ein Biradikal ist und in der rechten oberen Ecke ein ÜZ-Symbol steht, bedeutet dies, daß die Reaktion über einen einstufigen Mechanismus und eine biradikalische Zwischenstufe stattfinden kann und beide Wege auch in unterschiedlichen Ausmaßen beschritten werden.
3. Wenn die abgebildete Struktur ein Biradikal ist und in der rechten oberen Ecke eine Zahl steht, bedeutet dies eine Reaktion ausschließlich über eine biradikalische Zwischenstufe.

Die Zuordnung der Energiewerte ist in Abbildung 20 dargestellt und kann Tabelle 2 entnommen werden. Folgt man der Zeile und Spalte weiter, so kommt man zu den Produkt-Bausteinen aus denen dann das Zielmolekül zusammengesetzt werden kann.



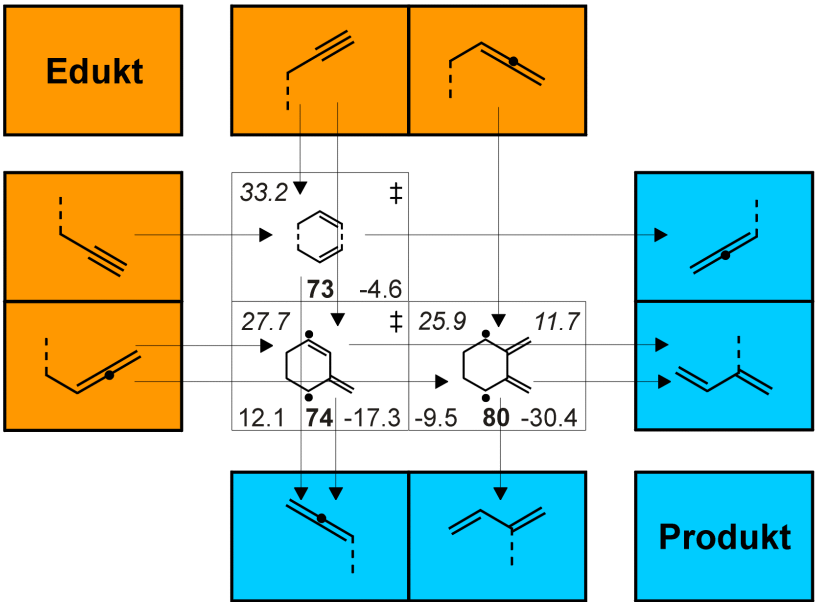


Abbildung 20. Erklärung zur Verwendung der Cope-Matrix

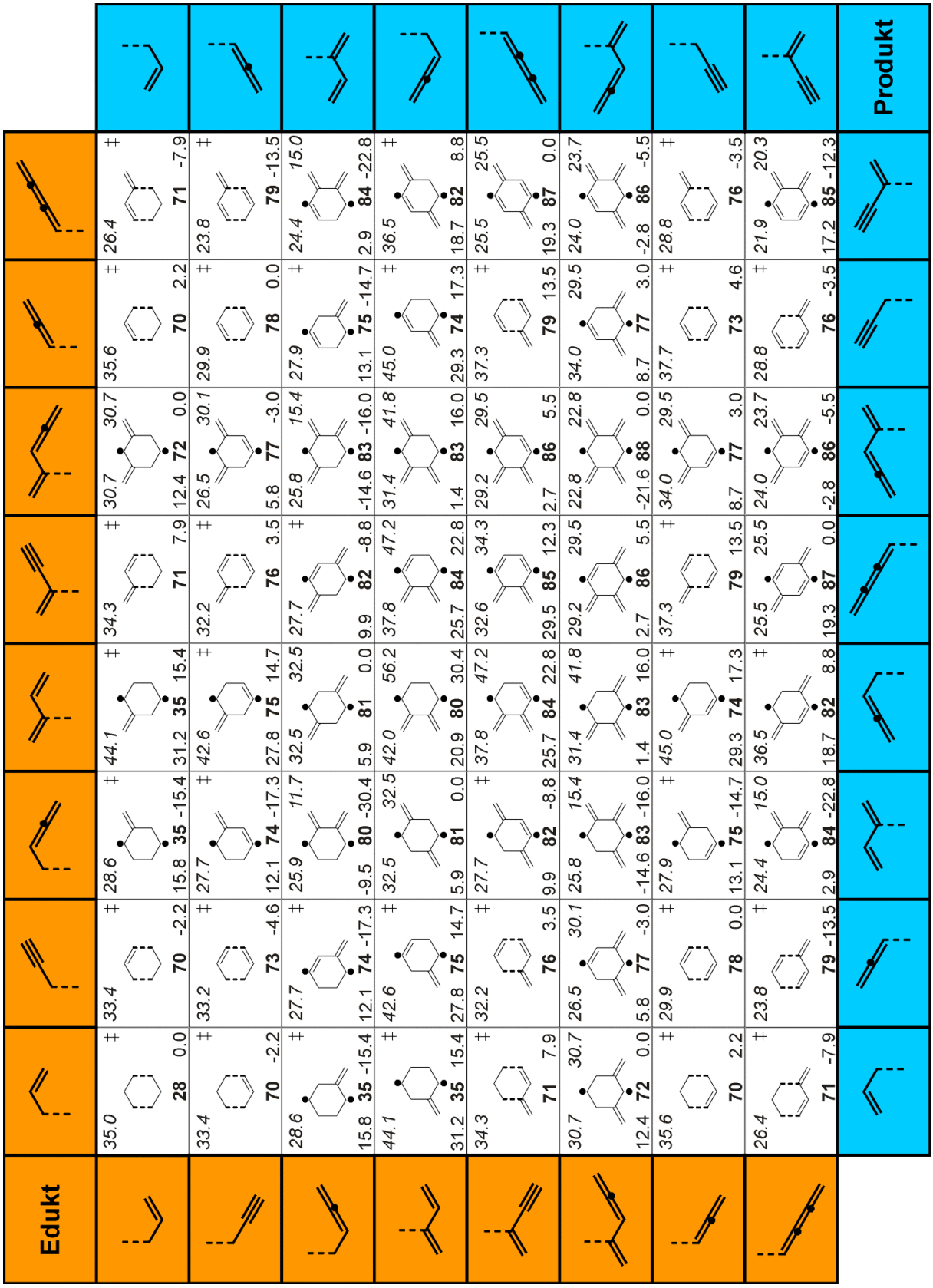


Abbildung 21. Die Matrix der Cope-ähnlichen Umlagerungen ("Cope-Familie")

Tabelle 2. Energien (ΔH_0 bzw. $\Delta H_0^{\ddagger}$) der Umlagerungen der Cope-Familie (in kcal mol^{-1})

Edukt		$TS_{Zweistufig}$	Bir / $TS_{Einstufig}$		$TS_{Zweistufig}$	Produkt	
1:	0.0	—	**28**:	35.0	—	**1**:	0.0
34:	0.0	—	**35**:	15.8 / 28.6	—	**36**:	–15.4
36:	0.0	—	**35**:	31.2 / 44.1	—	**34**:	15.4
37:	0.0	42.0	**80**:	20.9	56.2	**52**:	30.4
38:	0.0	—	**70**:	33.4	—	**55**:	–2.2
39:	0.0	—	**75**:	27.8 / 42.6	—	**63**:	14.7
40:	0.0	—	**71**:	34.3	—	**57**:	7.9
41:	0.0	37.8	**84**:	25.7	47.2	**65**:	22.8
42:	0.0	32.5	**81**:	5.9	32.5	**42**:	0.0
43:	0.0	30.7	**72**:	12.4	30.7	**43**:	0.0
44:	0.0	31.4	**83**:	1.4	41.8	**53**:	16.0
45:	0.0	—	**73**:	33.2	—	**67**:	–4.6
46:	0.0	—	**76**:	32.4	—	**68**:	3.5
47:	0.0	32.6	**85**:	29.5	34.3	**68**:	12.3
48:	0.0	—	**74**:	12.1 / 27.7	—	**56**:	–17.3
49:	0.0	—	**82**:	9.9 / 27.7	—	**58**:	–8.8
50:	0.0	26.5	**77**:	5.8	30.1	**64**:	–3.0
51:	0.0	29.2	**86**:	2.7	29.5	**66**:	5.5
52:	0.0	25.9	**80**:	–9.5	11.7	**37**:	–30.4
53:	0.0	25.8	**83**:	–14.6	15.4	**44**:	–16.0
54:	0.0	22.8	**88**:	–21.6	22.8	**54**:	0.0
55:	0.0	—	**70**:	35.7	—	**38**:	2.24
56:	0.0	—	**74**:	29.3 / 45.0	—	**48**:	17.3
57:	0.0	—	**71**:	26.4	—	**40**:	–7.9
58:	0.0	—	**82**:	18.7 / 36.5	—	**49**:	8.8
59:	0.0	—	**78**:	29.9	—	**59**:	0.0
60:	0.0	—	**79**:	37.3	—	**61**:	13.5
61:	0.0	—	**79**:	23.8	—	**60**:	–13.5
62:	0.0	25.5	**87**:	19.3	25.5	**62**:	0.0
63:	0.0	—	**75**:	13.1 / 27.9	—	**39**:	–14.7
64:	0.0	34.0	**77**:	8.7	29.5	**50**:	3.0
65:	0.0	24.4	**84**:	2.9	15.0	**41**:	–22.8
66:	0.0	24.0	**86**:	–2.8	23.7	**51**:	–5.5
67:	0.0	—	**73**:	37.7	—	**45**:	4.6
68:	0.0	—	**76**:	28.8	—	**46**:	–3.5
69:	0.0	21.9	**85**:	17.2	20.3	**47**:	–12.3

Die Ergebnisse der Berechnungen sind aus Tabelle 2 zu entnehmen und können nicht alle im Detail diskutiert werden. Deshalb soll im Folgenden nur auf einige Beispiele eingegangen werden und anhand derer eine Erklärung für hohe bzw. niedrige Reaktivität gegeben werden. Eine Untergruppe der Cyclisierungen kann ausschließlich π,π-Biradikale bilden und beinhaltet deshalb auch keine Dreifachbindungen (Abb. 22). Die Reaktivität hängt dabei maßgeblich von den Ausgangsverbindungen ab. Gibt es in ihnen schon energiereiche Bausteine, wie in diesen Beispielen den Allenteil, ist die Barriere von dieser Seite aus natürlich geringer als die der Rückreaktion. Wie man deutlich sehen kann, haben alle Verbindungen auf der linken Seite, mit Ausnahme der entarteten Umlagerungen von **1**, **42**, **43** und **54**, jeweils mehr Allenbindungen als die der rechten Seite. Bei den Verbindungen auf der linken Seite geht die Reaktivität ganz deutlich mit der Stabilisierung des Zwischenproduktes einher. Bei **1** gibt es keine biradikalische Zwischenstufe, sondern nur den ÜZ **28**, der keinerlei Stabilisierung besitzt und deshalb auch eine hohe Barriere hat. Bei den Molekülen **42**, **43** und **52** findet die Cyclisierung ausschließlich über Zwischenprodukte statt. Die Biradikale **71**, **80** und **79** können sich über zwei exocyclische Doppelbindungen stabilisieren und sind deshalb echte Zwischenprodukte. Da alle drei Biradikale etwa gleich gut stabilisiert sein sollten, können die Unterschiede in den Barrieren nur auf die Eduktstabilitäten zurückzuführen sein. Die Cyclisierung von **34** kann sowohl über einen konzertierten Prozeß als auch über eine biradikalische Zwischenstufe **35** ablaufen. Durch die Stabilisierung mittels Delokalisierung über eine exocyclische Doppelbindung sollte die Barriere eigentlich höher sein als bei **42**, **43** und **52**. Sie liegt jedoch dazwischen und ist wahrscheinlich auf eine Eduktdestabilisierung zurückzuführen. Eine weitere Erniedrigung der Barriere gibt es bei **53**, da das Biradikal **83** bereits von drei Doppelbindungen stabilisiert wird, und die Reihe gipfelt schließlich in der Cyclisierung von **54**, dessen Zwischenprodukt **88** eigentlich das Endprodukt ist, denn durch die hohe Stabilisierung wird es 21.6 kcal mol^{-1} exotherm gebildet und wird sich nicht mehr öffnen. Die rechte Seite hängt stärker von der Eduktstabilität ab. Die Butadien-Einheit scheint dort einen stabilisierenden Einfluß auf die Edukte zu haben, so daß die Barrieren alle (mit Ausnahme der entarteten Umlagerungen) höher sind als bei ihrem Gegenpart.

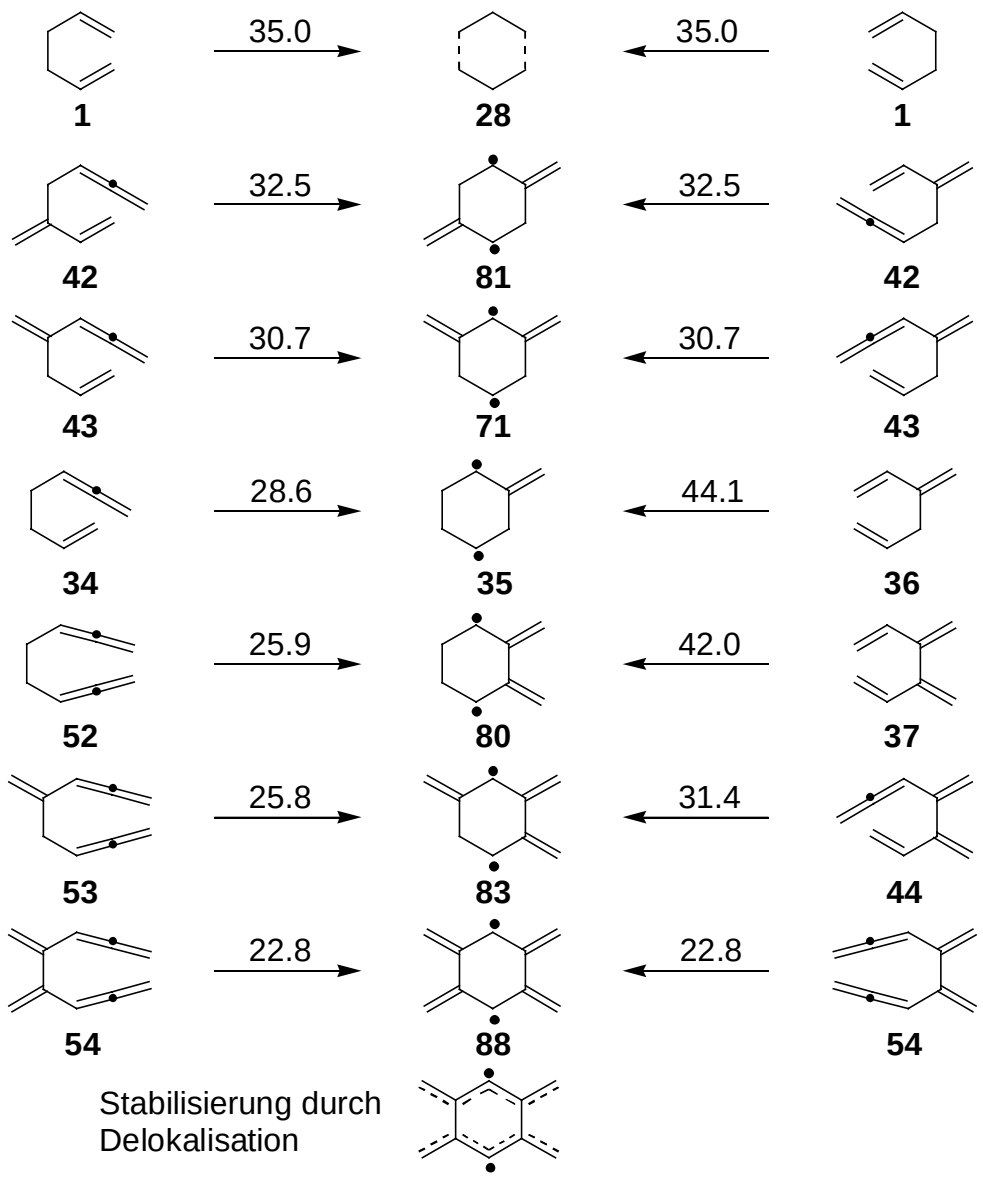


Abbildung 22. Umlagerungen der reinen π,π-Biradikale ohne Dreifachbindungen

Bei den Molekülen, die bei der Cyclisierung reine σ,σ-Biradikale bilden könnten, die also Dreifachbindungen und Allen- bzw. Kumuleneinheiten direkt an der zu brechenden bzw. zu knüpfenden Bindung haben, zeigt sich ein ähnliches Bild (Abb. 23). Die Umlagerungen von **45** und **59** laufen über einen konzertierten Prozeß ab und sind im Übergangszustand nicht stabilisiert. Die folgenden Moleküle besitzen alle eine energiereiche Kumuleneinheit, die die Edukte in der Energie destabilisiert und die Cyclisierung erleichtert. Während **61** und **68** ebenfalls über einen konzertierten Übergangszustand ablaufen, gibt es bei der Cyclisierung von **62** und **69** eine biradikalische Zwischenstufe. Die Stabilisierung der Biradikale ist in diesem Fall nicht ganz so einfach wie bei den π,π-Biradikalen, kann aber über teilweise Aromatisierung durch die exocyclischen Doppelbindungen und durch die Bildung von

Elektronomeren erklärt werden. Die niedrigste Barriere hat **69** mit den zwei energiereichen Kumuleneinheiten und der teilweise stabilisierten, biradikalischen Zwischenstufe **85**. Auf der rechten Seite sind die Dreifachbindungen offensichtlich ernergieärmer, da die Cyclisierungen von der rechten Seite her alle (wiederum abgesehen von den entarteten Umlagerungen) höhere Barrieren besitzen als ihre entsprechenden Gegenstücke.

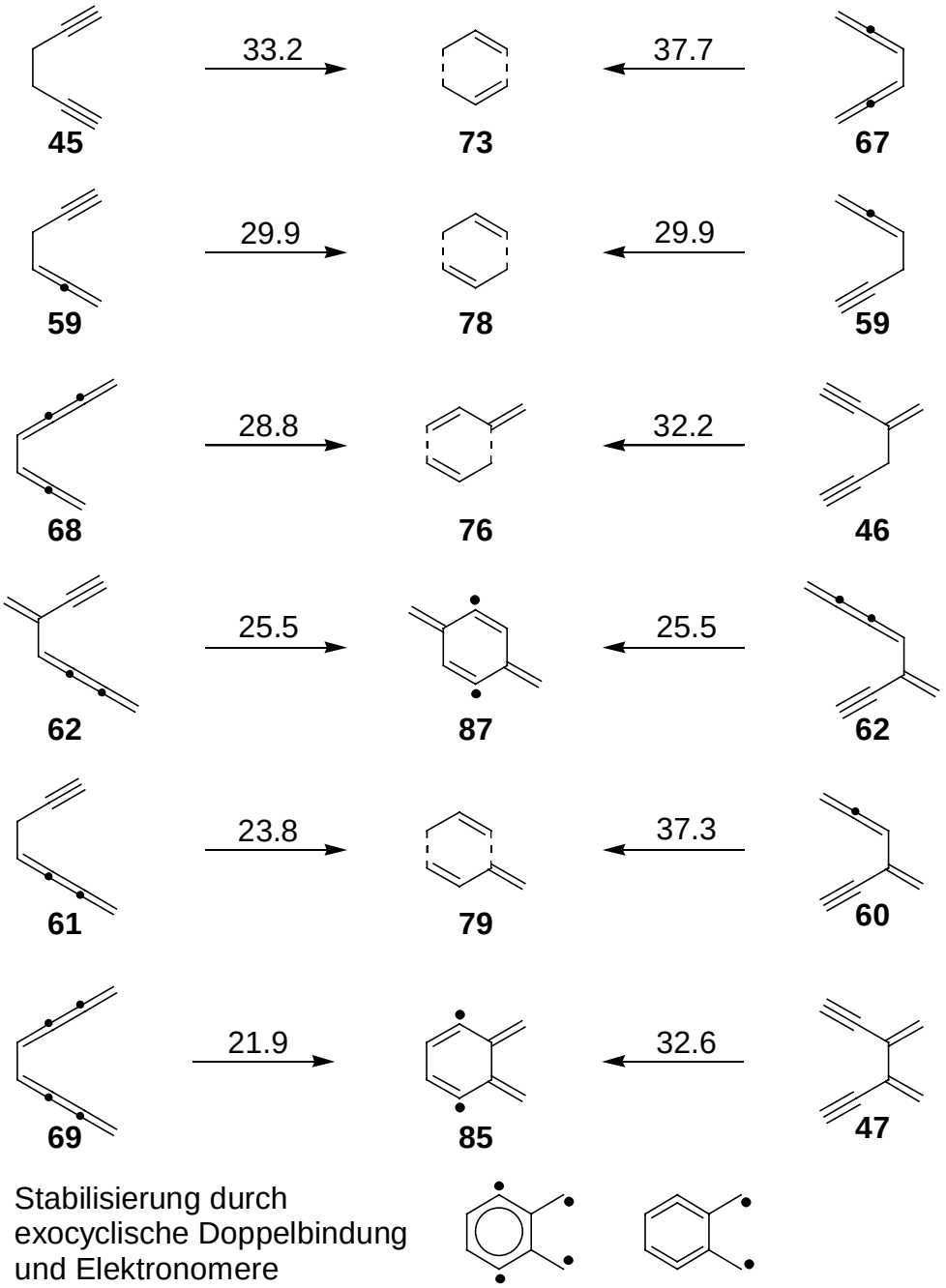


Abbildung 23. Umlagerungen der reinen σ,σ-Biradikale mit Dreifachbindungen und Allen- bzw. Kumuleneinheiten an der zu brechenden bzw. zu knüpfenden Bindung

Gemischte Zustände haben in der Regel Energien zwischen oder nahe den reinen Zuständen (Abb. 24). Die zwei Beispiele zeigen, wie Mischungen aus reinen π,π- und σ,σ-Zuständen ermittelt werden können. Biradikalische Zwischenprodukte sind im Allgemeinen zu erwarten, wenn dieses durch zwei oder mehr exocyclische Doppelbindungen stabilisiert wird. Die σ,σ-Zustände mit einer exocyclischen Doppelbindung ergeben Übergangszustände, die π,π- und die gemischten Zustände können über beide Reaktionspfade ablaufen (Übergangszustand und biradikalisches Intermediat). Umlagerungen bei Molekülen ohne Stabilisierung durch exocyclische Doppelbindungen laufen nur über Übergangszustände ab.

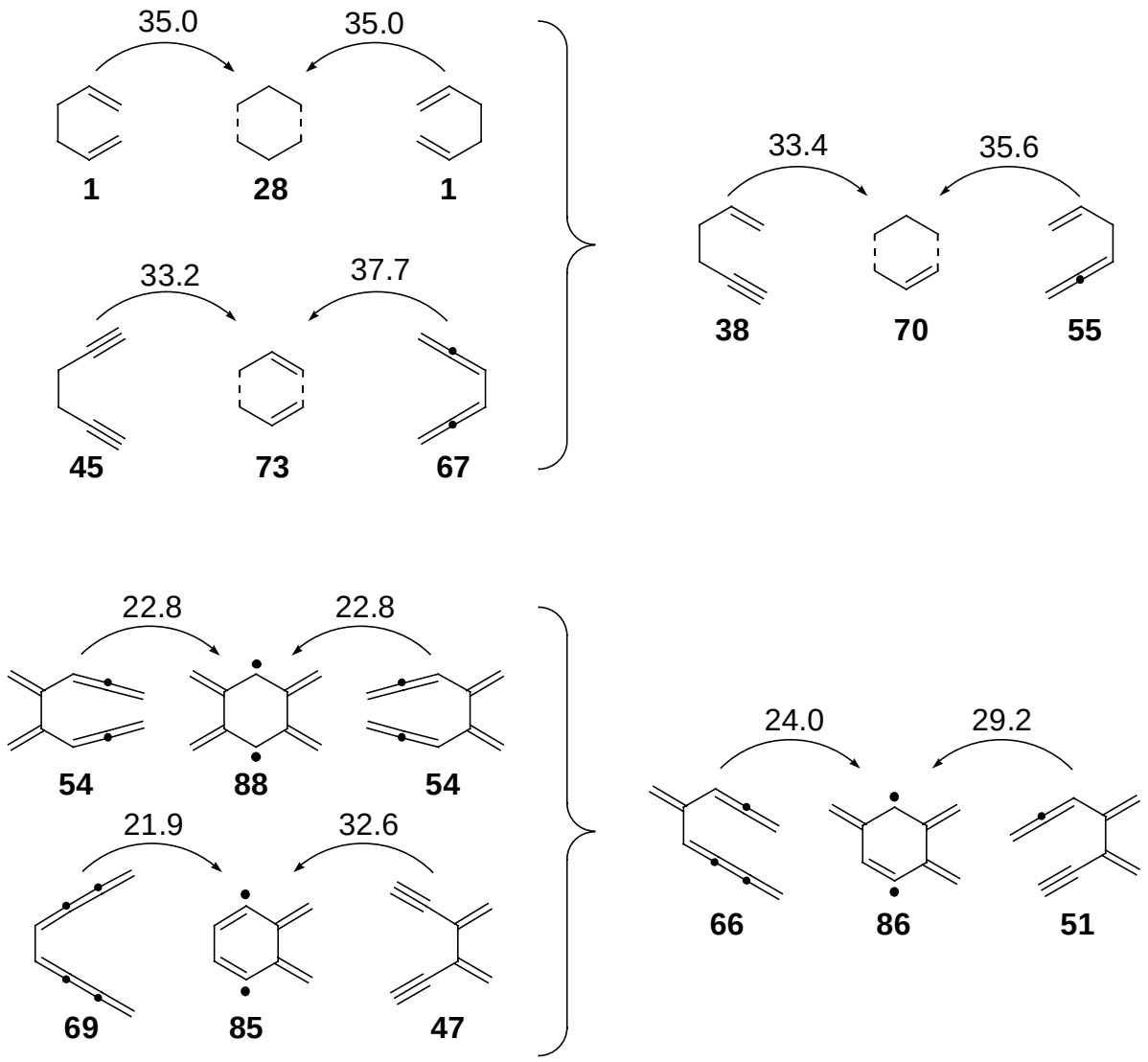


Abbildung 24. Die Energie gemischter Zustände ergibt sich ungefähr aus der Energie der reinen Zustände.

Der zweite Cope-Familienzweig umfaßt nur sechs Mitglieder, da die Kombinationsmöglichkeiten durch die zusätzliche Doppelbindung eingeschränkt sind (Abb. 25). Diese ist auch dafür verantwortlich, daß die Mitglieder dieses Zweiges nicht umlagern, sondern cyclisieren, d.h. ein cyclisches Produkt bilden und kein cyclisches Intermediat (Ausnahme: die Bergman-Reaktion von **9** ohne Radikalfänger, siehe oben). Es gelten aber dieselben Regeln wie zuvor: die Edukte **7**, **92** und **94** ohne Dreifachbindungen ergeben formal π,π-Biradikale, die jedoch wegen der Konjugation über die zusätzliche Doppelbindung rekombinieren und die geschlossenschalige Produkte **8**, **93** und **95** bilden. Die gemischten Moleküle **11** und **89** ergeben die σ,π-Biradikale **12** und **91**, man kann ihnen aber auch die geschlossenschaligen Strukturen **27** und **88** zuweisen (Elektronomere). Das symmetrische **9** mit zwei Doppelbindungen schließlich ergibt das σ,σ-Biradikal **10** oder sein Elektronomer **26**. Wie die Cyclisierungen und Energetiken dieser Reaktionen im einzelnen aussehen und ablaufen, soll in den folgenden sechs Kapiteln ausführlich besprochen werden.

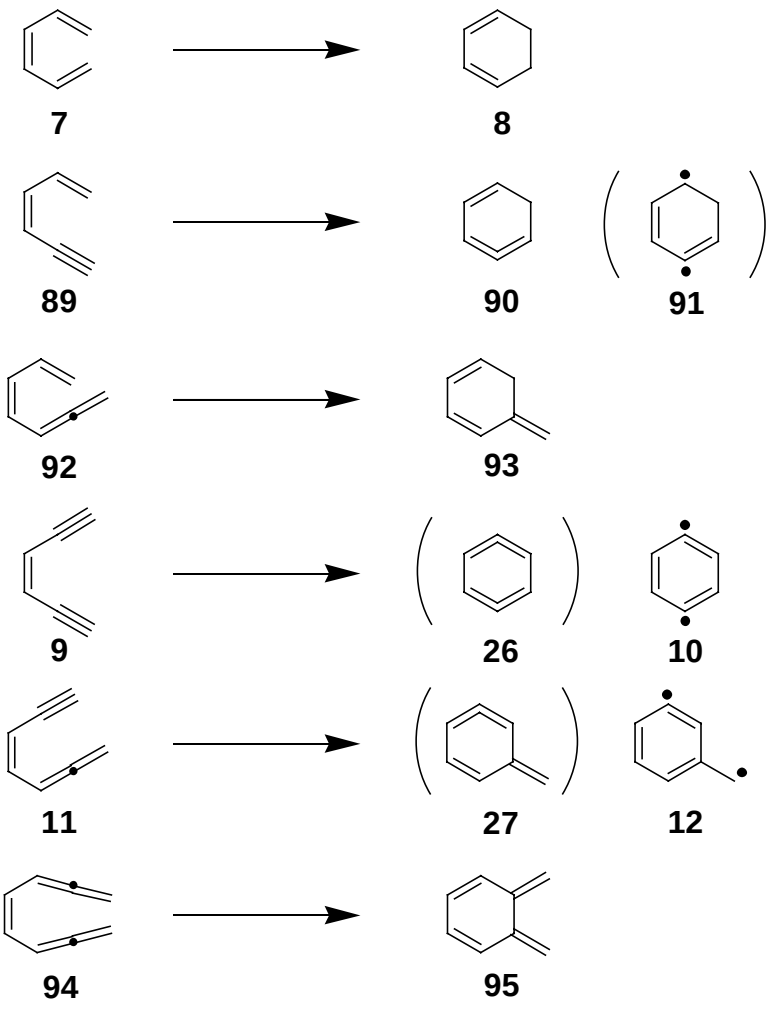


Abbildung 25. Mitglieder des zweiten Cope-Familienzweigs.

2.4 Cyclisierungen

2.4.1 Die Cyclisierung von Hex-3-en-1,5-diin: Was gibt es neben der "Bergman"-Reaktion ?

Eine Gruppe bakterieller Produkte, zu denen auch Calicheamicin γ^{I}_{1} **13** zählt, wurde in den 60er Jahren isoliert und zeigte starke antibiotische und tumorschädigenden Eigenschaften.[20-25] Allen gemeinsam ist ein zehngliedriger Kohlenwasserstoffring, der eine Doppel- und zwei Dreifachbindungen enthält – die Endiin-Einheit.

Die pharmakologische Aktivität von **13** ist auf die Erhöhung der Ringspannung durch intramolekulare Michael-Addition zurückzuführen (Abb. 26). Unter diesen Bedingungen cyclisiert der Endiin-Teil des Moleküls spontan bei Körpertemperatur zu einem aromatischen Benzol-Biradikal **16**, welches Wasserstoffatome von der Doppelhelix der DNA abstrahiert und damit zum Tod der Zelle führt.[20-24,27,28]

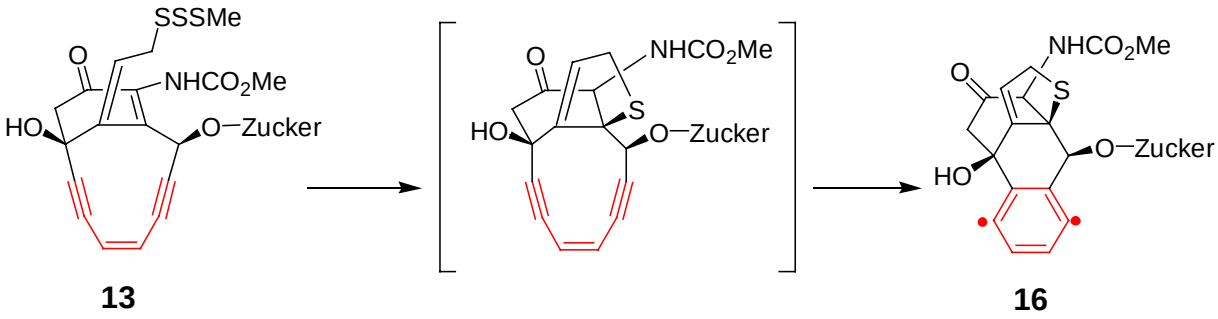


Abbildung 26. Die Cyclisierung von Calicheamicin γ^{I}_{1} **13**

Im Jahre 1972 konnte Bergman zeigen, daß die C^1–C^6 Cyclisierung von (*Z*)-Hex-3-en-1,5-diin ("Endiin", **9**) über die Zwischenstufe des 1,4-Didehydrobenzol-Biradikals ("Bergman-Produkt", **10**) Benzol **96** ergibt (Abb. 27).[12-15] Der Ringschluß zum aromatischen nichtkonjugierten σ,σ-Biradikal **10** ist dabei um 8.5 ± 1.1 kcal mol^{-1} endotherm und findet erst bei hohen Temperaturen statt ($t_{1/2} \approx 1$ h bei 155 °C).[26] Da die folgende Bildung von zwei neuen CH-Bindungen durch Abstraktion von einem geeigneten H-Donor hoch exotherm verläuft, ist die Reaktion insgesamt irreversibel.

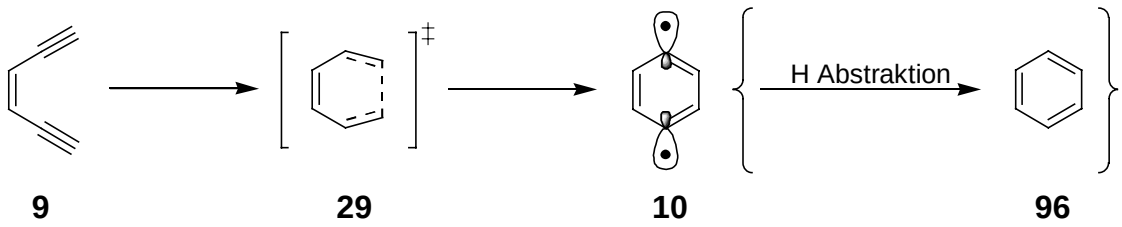


Abbildung 27. Die C^1-C^6 Cyclisierung von (*Z*)-Hex-3-en-1,5-diin **9**

Der Grund, warum die Cyclisierung der natürlichen Antibiotika bei niedrigeren Temperaturen, z. B. bei Körpertemperatur, abläuft, ist die Erhöhung der Ringspannung vor der eigentlichen Reaktion.[24] Obwohl natürliche Antibiotika durch ihre Eigenschaften potentielle Antitumor-Medikamente sein sollten, sind sie leider wenig selektiv und lassen nur eine geringe Reaktionskontrolle zu. Daher sollten Endiine gefunden werden, die einen „Schalter"-Mechanismus beinhalten, der die Reaktivität nur innerhalb der Tumorzelle „an"- und „ab"-stellen kann, z. B. durch Veränderung der Ringspannung[32,33] oder geeignete Substituenten, die protoniert/deprotoniert werden können.[53] Auf diesem Wege könnten Moleküle mit physiologischen Eigenschaften generiert werden, die ihre zerstörerischen Eigenschaften nur dort einsetzen, wo sie benötigt werden.

In diesem Kapitel sollen die Cyclisierungseigenschaften des Stammsystems **9** eingehend untersucht und neue Cyclisierungen, die neben der bekannten Bergman-Reaktion stattfinden können, eingeführt werden. Insbesondere soll dabei auf eine interessante C^1-C^5 Cyclisierung eingegangen werden, die zum Fulven-Biradikal **97** führt (Abb. 28). Weiterhin wird der Effekt der Benzannelierung (**98**) untersucht sowie der Einfluß von Ringspannung in den Endiinringen **99a-h** mit Ringgrößen von 7 (n=1) bis 14 (n=8) und verschiedenster Substituenten in den monosubstituierten **100a-t** und disubstituierten Endiinen **100aa-tt** auf die Barriere und Reaktionsenthalpie.

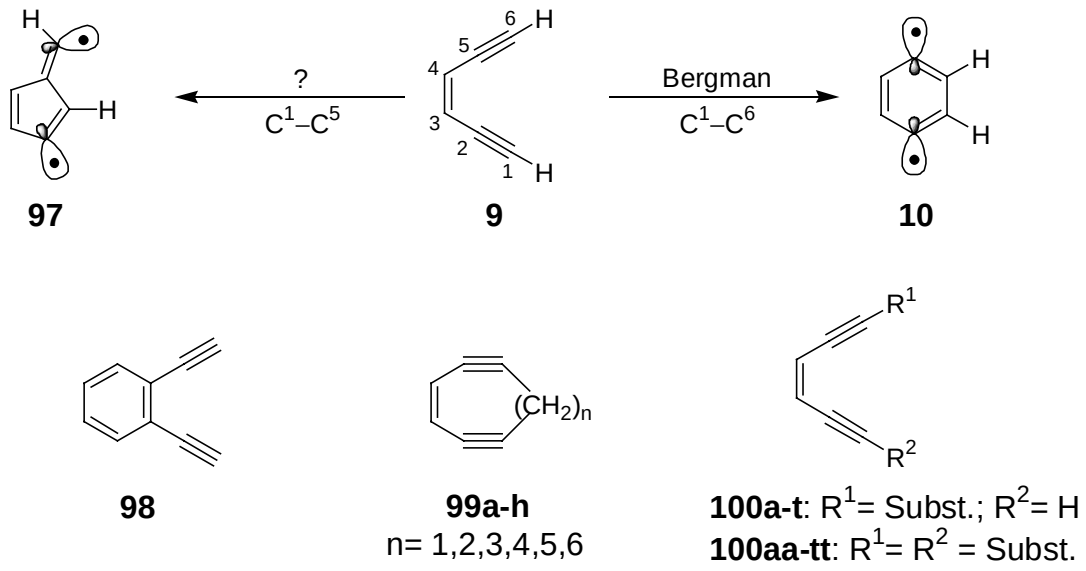


Abbildung 28. Die Cyclisierungen des Endiin Stamm-, sowie weitere untersuchte Systeme

Stammsystem. Neben der bekannten Bergman C^1-C^6-Cyclisierung des Endiins zum 1,4-Didehydrobenzolbiradikal **10** (6-endo-dig) lassen sich theoretisch noch zwei weitere

Cyclisierungsreaktionen formulieren. Der C^1-C^5-Ringschluss (5-exo-dig) würde dabei das 3,6-Didehydrofulven-Biradikal **97** erzeugen, während der C^2-C^5-Ringschluss (4-exo-dig) das α,α'-3,4-Dimethylencyclobuten-Biradikal **103** ergäbe (Abb. 29, Tab. 3). Beide Cyclisierungen des Stammsystems zum fünf- und viergliedrigen Ring sind experimentell bisher noch nicht beobachtet worden.

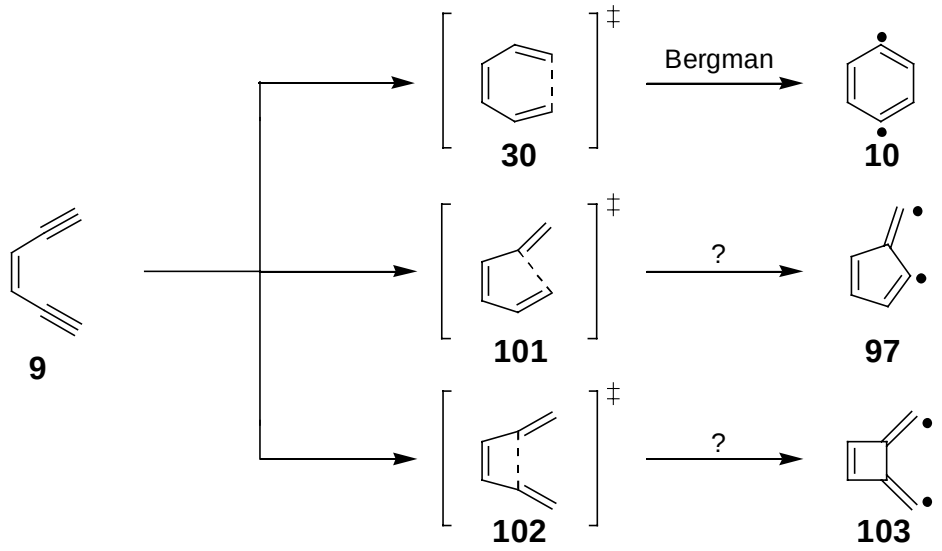


Abbildung 29. Die verschiedenen, theoretisch denkbaren Cyclisierungsarten des Endiin **9**

Die Bergman-Reaktion ist experimentell[12-15,26,40,54,148-150] sowie computer-chemisch[32,33,51,52,55,56,74,151-154] sehr gut untersucht. Die experimentellen Werte für die Barriere (28.2 ± 0.5 kcal mol^{-1})[26] und die Reaktionsenthalpie (8.5 ± 1.1 kcal mol^{-1})[26] lassen sich mit BLYP/6-31G* (25.2 kcal mol^{-1}; 8.5 kcal mol^{-1}) relativ gut beschreiben, besser jedoch mit BD(T)/cc-pVDZ Einzelpunkt-Energien auf die BLYP Geometrien (27.1 kcal mol^{-1}; 8.3 kcal mol^{-1}). Deswegen soll im Folgenden nur auf die BD(T)-Energien eingegangen werden.

Die C^1-C^5 Cyclisierung des Stammsystems zum Fulven-Biradikal **97** ist wesentlich endothermer und hat eine höhere Barriere als die Bergman-Reaktion. Der Grund dafür liegt in der fehlenden Stabilisierung, da weder Aromatisierungs-Energie (wie bei der Bergman-Reaktion) noch andere Radikalstabilisierungs-Energien (z.B. π-Konjugation) gewonnen werden. Es entstehen zwei lokalisierte, isolierte Radikalzentren. Dementsprechend ist die Barriere der C^1-C^5 Cyclisierung (42.1 kcal mol^{-1}) 15 kcal mol^{-1} höher und die Reaktions-enthalpie (39.6 kcal mol^{-1}) liegt 31 kcal mol^{-1} über der der Bergman-Reaktion. Deshalb wird, in Übereinstimmung mit allen experimentellen Beobachtungen, bei der thermischen Cyclisierung von **9** keine Bildung von Fulvenen beobachtet. Nichtsdestotrotz ist es wichtig,

diesen Reaktionspfad zu studieren, da durch geeignete Veränderungen am Edukt die Bildung des Bergman-Produktes zugunsten des Fulven-Produktes zurückgedrängt werden könnte.

Einen Hinweis auf die Existenz dieser C^1-C^5 Cyclisierung gibt die Bildung von Indeno[2,1-a]inden-Derivaten **106** aus den sym-Dibenzo-1,5-cyclooctadien-3,7-diin-Derivaten **104**, einem cyclischen Endiin-Verwandten (Abb. 30).[155] Als Zwischenstufe wurde die Biradikal-Spezies **105** vorgeschlagen, die formal ein Dimeres des Fulven-Biradikals **97** ist.

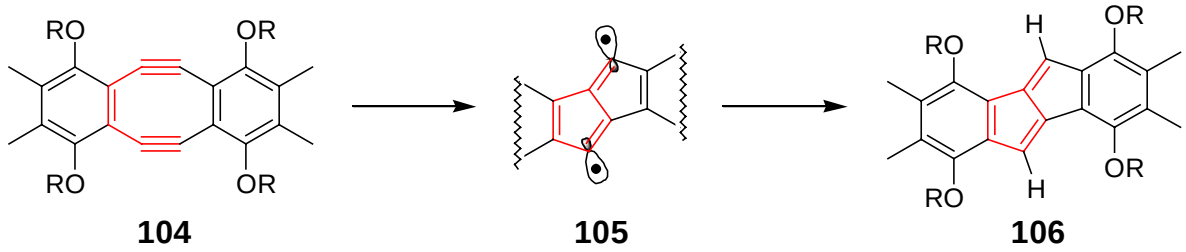


Abbildung 30. Bildung von Indeno[2,1-a]inden-Derivaten **106** aus den sym-Dibenzo-1,5-cyclooctadien-3,7-diin-Derivaten **104** *via* biradikalische Zwischenstufe **105**

Der C^2-C^5 Ringschluß zum Dimetylencyclobuten Biradikal **103** ist aufgrund seiner ebenfalls fehlenden Stabilisierungsenergie und der zusätzlichen Ringspannung eines ungesättigten viergliedrigen Rings noch endothermer. Die Reaktionsenthalpie liegt mit 69.0 kcal mol^{-1} schon fast 42 kcal mol^{-1} über der des Bergman-Produktes **10** und 27 kcal mol^{-1} über der des Fulven-Biradikals **97**. Der Übergangszustand dieser Cyclisierung konnte trotz größter Anstrengungen nicht lokalisiert werden, liegt aber höchstens $5 \cdot 10^{-3}$ kcal mol^{-1} oberhalb der Energie von **103**. Dieser Reaktionspfad kann deshalb als experimentell detektierbar ausgeschlossen werden.

Tabelle 3. Barrieren und Reaktionsenthalpien (Δ_0H) der Cyclisierungspfade von Endiin **9** (in kcal mol^{-1})

Struktur	BLYP/6-31G*	BD(T)/cc-pVDZ[a]
9	0.0	0.0
30	25.2	27.1
10	8.5	8.3
101	41.0	42.1
97	41.3	39.6
102	–	–
103	68.8	69.0

[a] Geometrien und thermische Korrekturen aus BLYP/6-31G*.

Das Fulven-Biradikal kann in zwei Isomeren vorkommen, die sich in der Stellung des Wasserstoffatoms an der exocyclischen Doppelbindung unterscheiden (Abb. 31). Die (*Z*)-Konfiguration **(*Z*)-97** ist dabei 2.7 kcal mol^{-1} stabiler als das (*E*)-Isomer **(*E*)-97**, da im ersteren Fall eine stabilisierende Interaktion zwischen dem Radikal-sp^2-Orbital an C^6 und dem antibindenden C^4-C^5 Orbital stattfinden kann. Die entsprechende Interaktion ist in **(*E*)-97** kleiner, was sich auch in der kürzeren Bindungslänge der Akzeptorbindung bemerkbar macht (C^1–C^5: **(*Z*)-97** 1.582 Å, **(*E*)-97** 1.537 Å; C^4–C^5: **(*Z*)-97** 1.474 Å, **(*E*)-97** 1.488 Å). Trotzdem kann **(*E*)-97** eine wichtige Rolle in der Cyclisierung von Endiin spielen, wenn große Substituenten ihre Repulsion minimieren müssen.

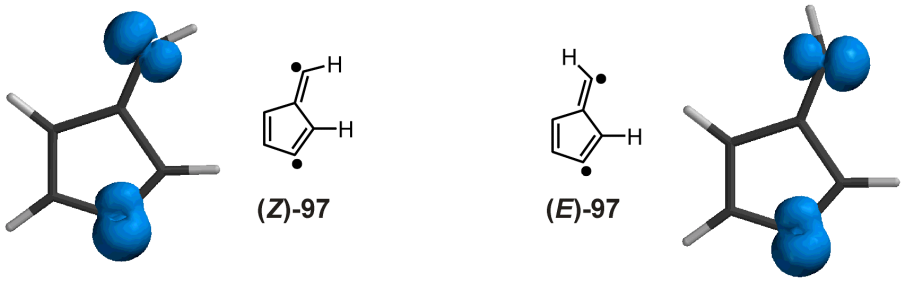


Abbildung 31. Spindichten des **(*Z*)-97** und **(*E*)-97** Fulven Biradikals

Im Hinblick auf die experimentelle Bestätigung der Cyclisierung zum Fulven-Biradikal erscheint es als geeignet, die acetylenischen Wasserstoffatome durch raumbeanspruchende Gruppen zu substituieren. Die Repulsion dieser *ortho*-angeordneten Gruppen in einem entstehenden Bergman-Produkt sollte dann diesen Reaktionspfad gegenüber dem einer Fulven-Cyclisierung energetisch ungünstiger machen (Abb. 32).

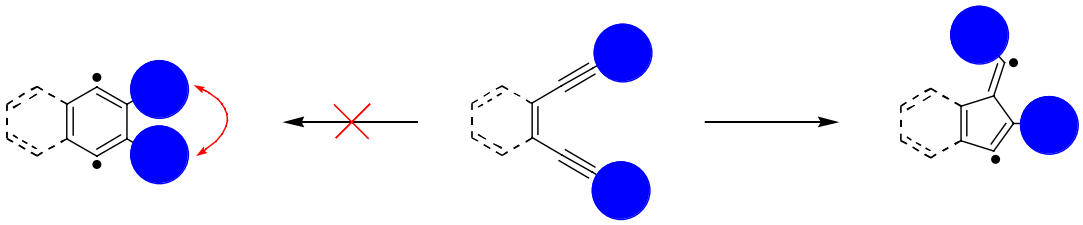


Abbildung 32. Schematische Darstellung einer möglichen Synthesemethode von Fulven-Derivaten aus disubstituierten Endiinen

Im Gegensatz zur Bergman Reaktion hat der Übergangszustand der C^1–C^5 Cyclisierung einen hohen Biradikalcharakter. Optimierungen entlang des Reaktionspfades zeigen, daß ein ÜZ nur existiert, wenn eine *broken spin* offenschalige Wellenfunktion (BS-

UBLYP) verwendet wird. Für den geschlossenschaligen Fall (RBLYP) ergibt sich eine stetig ansteigende Energie für kleinere C^1-C^5 Abstände ohne Maximum (Abb. 33). Am ÜZ ergibt sich damit eine Energielücke zwischen dem offen- und geschlossenschaligen Ansatz (grauer Kasten oben, Abb. 33). Der Übergangszustand der C^1-C^6 Cyclisierung (Bergman) zeigt hingegen, wie schon in anderen Studien angemerkt, keinen Biradikalcharakter. Dies wird durch das Fehlen der Energielücke am Hochpunkt der Energiehyperflächen der offen- und geschlossenschaligen Ansätze eindeutig belegt (grauer Kasten unten, Abb. 33).

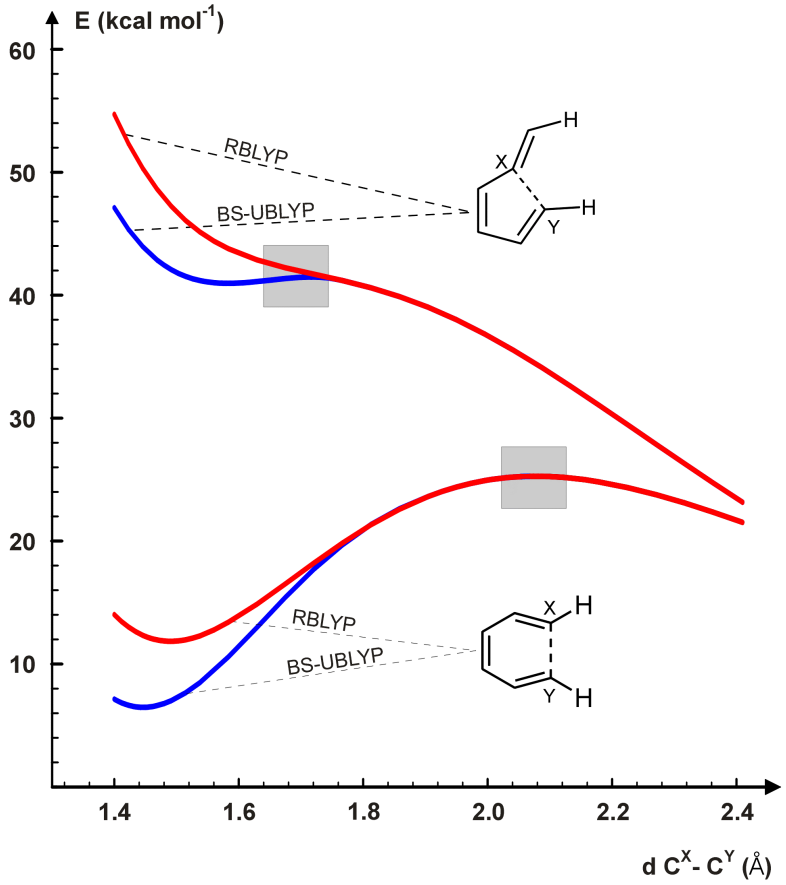
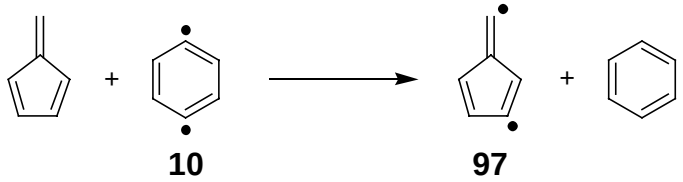


Abbildung 33. Offen- und geschlossenschalige C^1–C^5 und C^1–C^6 (Bergman) Cyclisierung von **9** berechnet mit BLYP/6-31G*

Die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\ominus$ von **97** kann durch eine isodesmische Gleichung bestimmt werden (Tab. 4). Diese Methode wurde bereits zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie des Bergman Produktes verwendet, wobei auf dem BD(T)/cc-pVDZ Niveau ein Wert von 137.5 ± 2.0 kcal mol^{-1} errechnet wurde. Der Vergleich mit dem experimentellen Wert von 138.0 ± 1.0 kcal mol^{-1} zeigt, daß die Qualität dieser Methode sehr gut ist. Unter denselben Bedingungen kann $\Delta_f H^\ominus$ von **97** mit 172.0 ± 1.0 kcal mol^{-1} vorhergesagt werden.

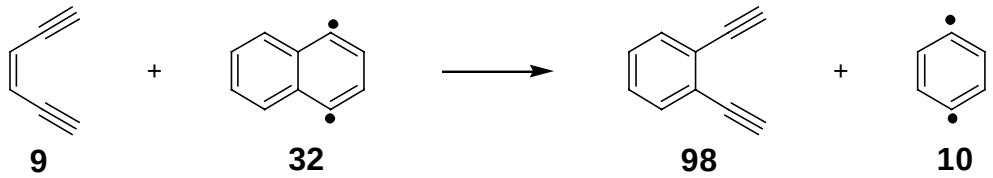
Tabelle 4. Isodesmische Gleichung zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\ominus$ von **97** ($\Delta_f H^\ominus$ Benzol = 19.81 kcal mol^{-1},[156] Fulven = 53.6 kcal mol^{-1},[156] Didehydrobenzol = 138.0 ± 1.0 kcal mol^{-1}) [124]



	$\Delta_R H$	$\Delta_f H^\ominus$
BLYP/6-31G*	0.02	171.8 ± 1.0
BCCD(T)/cc-pVDZ[a]	0.23	172.0 ± 1.0

[a] Geometrien und thermische Korrekturen aus BLYP/6-31G*

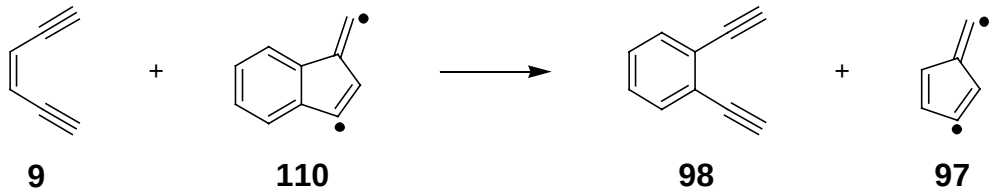
Benzannelierung. Das benzannelierte Endiin (1,2-Diethinylbenzol, **98**) folgt den gleichen Reaktionspfaden wie **9**, aber die Barrieren und Enthalpien sind verändert (Tab. 5). Wie auch experimentell beobachtet, ist die Bergman-Cyclisierung, die zu 1,3-Didehydronaphthalin **32** führt, energetisch ungünstiger als die des Stammsystems.[129,150,156] Der Ursprung dafür liegt in der geringeren aromatischen Stabilisierungsenergie verglichen mit zwei Benzolringen. Der C^1-C^6 Ringschluß des Stammsystems erzeugt ein aromatisches aus einem nichtaromatischen System und erhält dafür die volle aromatische Stabilisierung eines Benzolringes. Das benzannelierte System enthält schon ein aromatisches System, die Cyclisierung zu **32** erhält deshalb nicht die volle aromatische Stabilisierung. Dies kann anhand der Exothermie (−9.4 kcal mol^{-1}) der folgenden isodesmischen Gleichung nachvollzogen werden:



Als Konsequenz daraus liegt der ÜZ **31** (29.2 kcal mol^{-1}) 2.1 kcal mol^{-1} oberhalb dem der Stammreaktion und **32** (17.6 kcal mol^{-1}) wird 9.4 kcal mol^{-1} endothermer gebildet als **10** (Abb. 34). Wie in der Stammreaktion hat auch **31** keinerlei Biradikalcharakter.

Eine leichte Erhöhung der Ringspannung durch Benzannelierung macht die Cyclisierung zu **108** (70.9 kcal mol^{-1}) 2.0 kcal mol^{-1} endothermer als in der Stammreaktion. In diesem Falle konnte jedoch der Übergangszustand **107** lokalisiert werden, liegt aber mit 71.8 kcal mol^{-1} nur wenig oberhalb von **108** (Abb. 34).

Das benzannelierte Derivat des Fulven-Biradikals (1-Methylen-1*H*-inden-Biradikal, **110**) ist nur unwesentlich gegenüber der Stammreaktion stabilisiert (0.9 kcal mol^{-1}), dasselbe gilt für den entsprechenden Übergangszustand **109** (41.6 kcal mol^{-1}) der nur 0.5 kcal mol^{-1} niedriger liegt (Abb. 34). Das ist nicht unerwartet, da durch die Cyclisierung kein aromatisches System gebildet wird, d.h. die aromatische Stabilisierung ist vor und nach der Cyclisierung gleich (keine für die Stammreaktion und die eines Benzolringes im benzannelierten Falle). Dies kann wiederum durch die folgende, nahezu thermoneutrale isodesmische Gleichung (1.3 kcal mol^{-1}) gezeigt werden:



Der Übergangszustand **109** hat wie im Stammsystem einen ausgeprägten Biradikalcharakter.

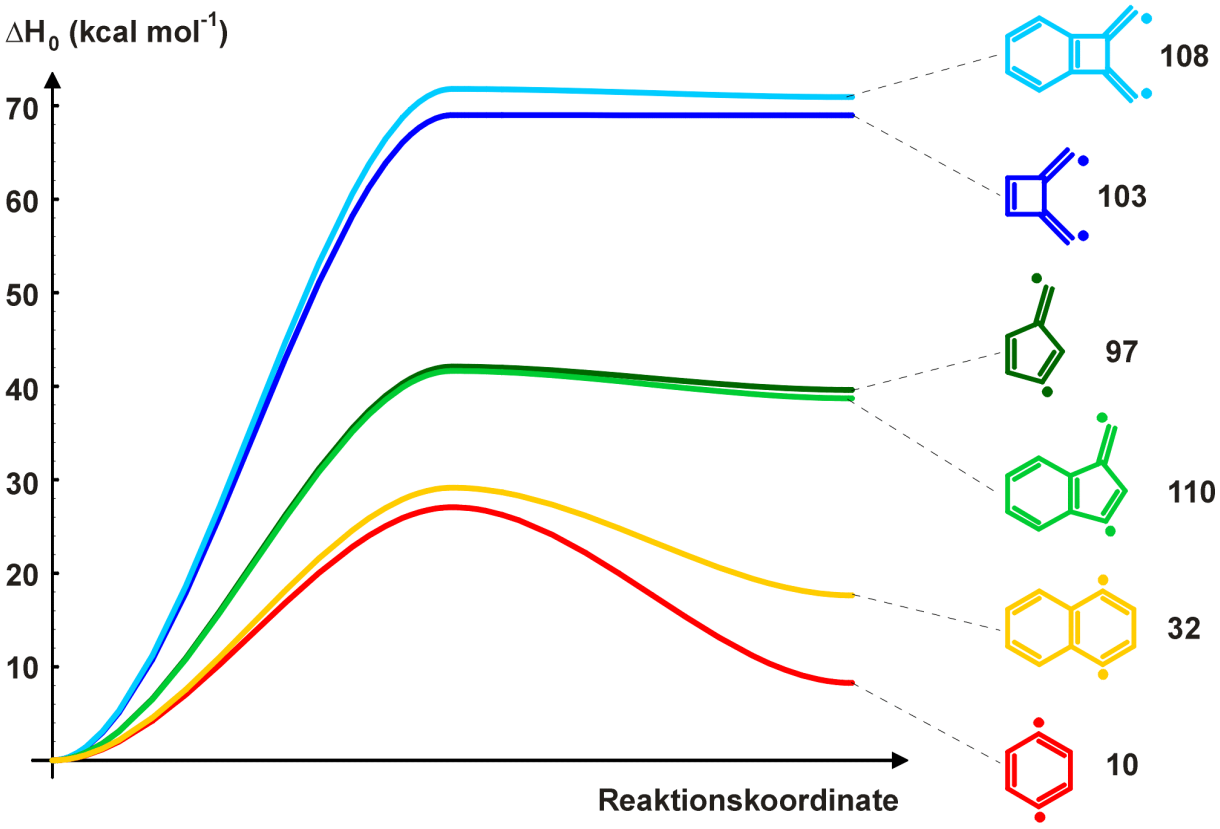


Abbildung 34. Vergleich der Energiehyperflächen für die Cyclisierungsreaktionen von Stamm- **9** und benzanneliertem System **98** auf BCCD(T)/cc-pVDZ//BLYP/6-31G* Niveau

Tabelle 5. Barrieren und Reaktionsenthalpien (Δ_0H) der Cyclisierungspfade von 1,2-Diethinylbenzol **98** (in kcal mol^{-1})

Struktur	BLYP/6-31G*	BD(T)/cc-pVDZ[a]
98	0.0	0.0
31	24.6	29.2
32	14.4	17.6
109	37.2	41.6
110	37.4	38.7
107	67.3	71.8
108	67.9	70.9

[a] Geometrien und thermische Korrekturen aus BLYP/6-31G*.

Ringspannung.[32,33] Wie schon bei den Naturstoffen zu beobachten, ist die Einbettung der Endiin-Einheit in ein Ringgerüst und der damit einhergehende Aufbau von Ringspannung eine Möglichkeit, das Cyclisierungsverhalten bei der Bergman-Reaktion zu verändern.[20-24,27,28,30,31,34-36] Ist die Ringspannung, aufgebaut durch die zwei linearen Acetylen-Einheiten, größer als die Reaktionsbarriere, sollte es sogar bei Raumtemperatur zu spontaner Cyclisierung kommen.[36] Fehlt bei der Reaktion jedoch ein geeigneter Radikalfänger, so kann das Radikal **10** wieder zum Endiin **9** zurückreagieren, und zwar, wie aus Experimenten mit deuteriertem Endiin **111** bekannt, in die eine oder die andere Richtung.[14] Beim Endiin selbst gibt es keinen Unterschied in der Struktur der beiden vom Didehydrobenzol zurückerhaltenen Edukte, wohl aber bei den cyclischen Endiinen, bei denen das Biradikal **112a-h** zum endocyclischen **99a-h** und zum exocyclischen Endiin **113a-h** zurückumlagern kann (Abb. 35).

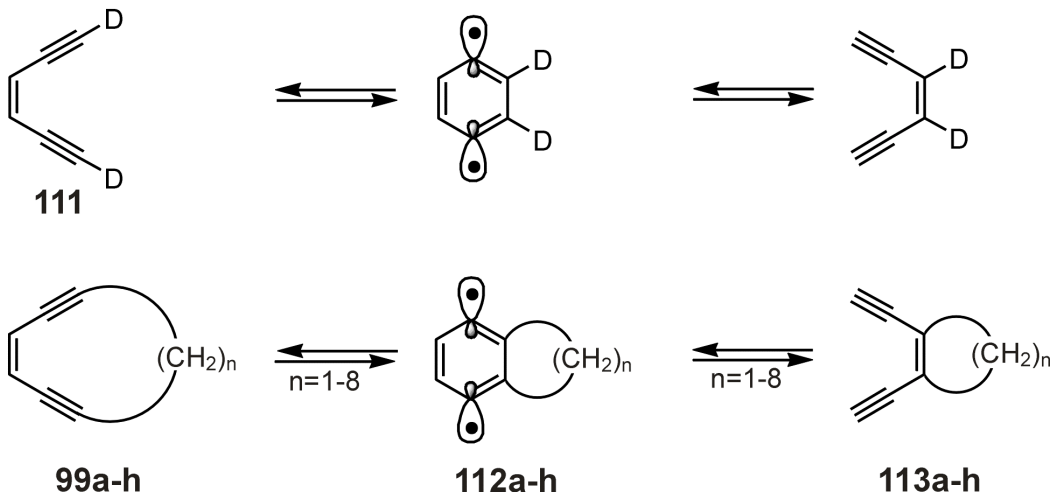


Abbildung 35. Cyclisierung und Umlagerung von Dideuteroendiin **111** und der Ringendiine **99a-h** und **113a-h**

Im folgenden Abschnitt soll zunächst der Effekt der Ringspannung auf das Cyclisierungsverhalten endocyclischer Endiine **99a-h** untersucht werden. Anschließend werden die exocyclischen Endiine **113a-h** sowie das Öffnungsverhalten der Biradikale **112a-h** hin zu beiden Endiinspezies näher betrachtet.

Eine generelle Tendenz in der Cyclisierung der endocyclischen Endiine **99a-h** ist die abnehmende Reaktivität mit zunehmender Ringgröße (Abb. 36, Tab. 6). Die Ringe können dabei in drei Kategorien eingeteilt werden:

- Ringe, die Biradikale mit kleinen Alkyl-Ringen bilden (**99a,b**; n = 1,2)
- Ringe, die Biradikale mit mittleren Alkyl-Ringen bilden (**99c,d,e**; n = 3,4,5)
- Ringe, die Biradikale mit großen Alkyl-Ringen bilden (**99f,g,h**; n = 6,7,8)

Die beiden sieben- und achtgliedrigen Endiine **99a,b** müßten bei der Cyclisierung ein hochgespanntes Benzocyclopropen- **112a** bzw. Benzocyclobuten-Biradikal **112b** ausbilden. Im Falle von **99a** ist dies nicht möglich, es konnte kein entsprechendes Biradikal lokalisiert werden. Im Falle von **99b** liegt das Biradikal **112b** mit einer Energie von 12.4 kcal mol^{-1} etwas über dem der Stammreaktion, die Barriere **114b** liegt jedoch bei nur 13.4 kcal mol^{-1}, was weit unterhalb der der Stammreaktion liegt. Allerdings ist die Barriere der Rückreaktion zu **99b** so klein, daß keine Cyclisierung stattfindet. Ein Hinweis darauf, daß **99b** stabil bei Raumtemperatur ist, zeigt das ebenfalls stabile, bereits bekannte Benzocyclooct-1-en-3,7-diin, das benzannelierte Derivat von **99b**, das sich beim Erhitzen zersetzt, statt zu cyclisieren.

Das neungliedrige Endiin **99c** bildet im Biradikal **112c** einen nahezu ungespannten Cyclopentenring aus und sollte deshalb die Ringspannung des Edukts zur Verringerung der Barriere voll ausnutzen können. Tatsächlich hat **99c** mit einer Barriere von 12.9 kcal mol^{-1} und einer Reaktionsenergie von 4.5 kcal mol^{-1} die niedrigsten Werte aller untersuchten Endiine und **99c** sollte deshalb bei Raumtemperatur spontan cyclisieren. Der zehngliedrige Ring **99d** bildet ebenfalls einen nahezu ungespannten Cyclohexenring aus, hat jedoch das ungespanntere Edukt aufgrund des größeren Ringes. Deshalb hat **99d** eine höhere Barriere (**114d**: 21.8 kcal mol^{-1}) und Energie (**112d**: 9.5 kcal mol^{-1}), die jedoch beide noch unterhalb der des Stammsystems liegen. Wie experimentell bekannt und rechnerisch bestätigt, cyclisiert **99d** bei Raumtemperatur langsam, bei 50°C jedoch glatt und ergibt mit einem geeigneten Radikalfänger Tetrahydronaphthalin. Der elfgliedrige Ring **99e** liegt in seiner Barriere schon knapp (**114e**: 27.6 kcal mol^{-1}) und in der Energie (**112e**: 14.7 kcal mol^{-1}) deutlich oberhalb der des Stammsystems und cyclisiert deshalb erst bei sehr hohen Temperaturen.

Die Energien der weiteren Endiine **99f-h** liegen erheblich höher, was darauf zurückzuführen ist, daß bei der Cyclisierung ungünstige, große acht- bis zehngliedrige Cycloalkenringe gebildet werden. Für **99f** liegen Barriere (**114f**: 39.2 kcal mol^{-1}) und Reaktionsenergie (**112f**: 27.1 kcal mol^{-1}) schon weit oberhalb der Stammreaktion, was eine thermische Cyclisierung praktisch ausschließt. Dasselbe gilt für **99g** (**114g**: 38.3 kcal mol^{-1}; **112g**: 29.4 kcal mol^{-1}) und **99h** (**114h**: 42.6 kcal mol^{-1}; **112h**: 31.9 kcal mol^{-1}), die mit geringen Abständen folgen.

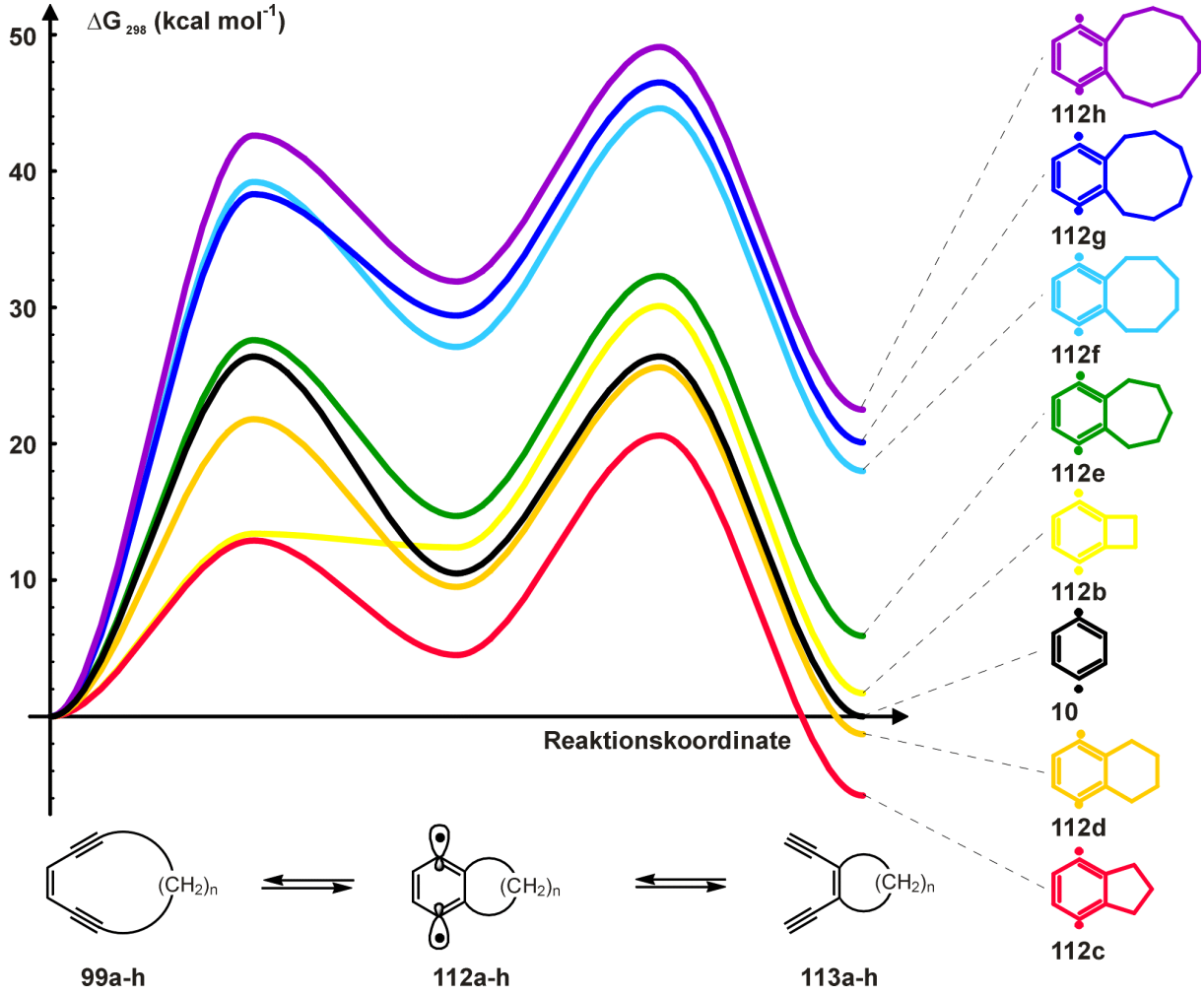


Abbildung 36. Energiediagramm für die Cyclisierung und Ringöffnung von endocyclischen Endiinen **99b-h**

Die exocyclischen Endiine weisen eine ganz andere Tendenz auf. Bei allen Cyclisierungen von **113b-h** liegen die Barrieren **115a-h** in einem Bereich von 2 kcal mol^{-1} beieinander, ohne **113b**, das man als Sonderfall aufgrund des aufgeweiteten Winkels der Acetyleneinheiten betrachten kann, sogar in einem Bereich von nur 0.5 kcal mol^{-1} um die Barriere des Stammsystems (Abb. 37, Tab. 6. Zur besseren Darstellung zeigt Abb. 37 dieselben Energiewerte wie Abb. 36, jedoch mit anderem Nullpunkt). Die Reaktionsenergien

zu **112b-h** verteilen sich ebenfalls in einem Bereich von 2 kcal mol^{-1} um die Energie des Stammsystems, wobei die kleineren Ringe **112b-d** näher an dem Wert des Stammsystems liegen, während die Werte der größeren Ringe **112e-h** etwas darunter liegen (~1 kcal mol^{-1}). Man kann also davon ausgehen, daß die Annelierung von Cycloalkenringen an die Doppelbindung des Endiins keinerlei Effekt auf die Energetik der Bergman-Reaktion verglichen mit dem Stammsystem hat.

Ausgehend von den Bergman-Biradikalen **112b-h** ist die Barriere der Ringöffnung hin zu den exocyclischen Endiinen **113b-h** immer höher als zu den entsprechenden endocyclischen Endiinen **99b-h**. In Abwesenheit eines geeigneten Radikalfängers sollte es also möglich sein, die endocyclischen Endiinen über die Zwischenstufe der Biradikale **112b-h** aus den exocyclischen herzustellen, während der umgekehrte Weg nicht möglich ist. Im zweiten Fall erfolgt nur die Rückreaktion zu den endocyclischen **99b-h**.

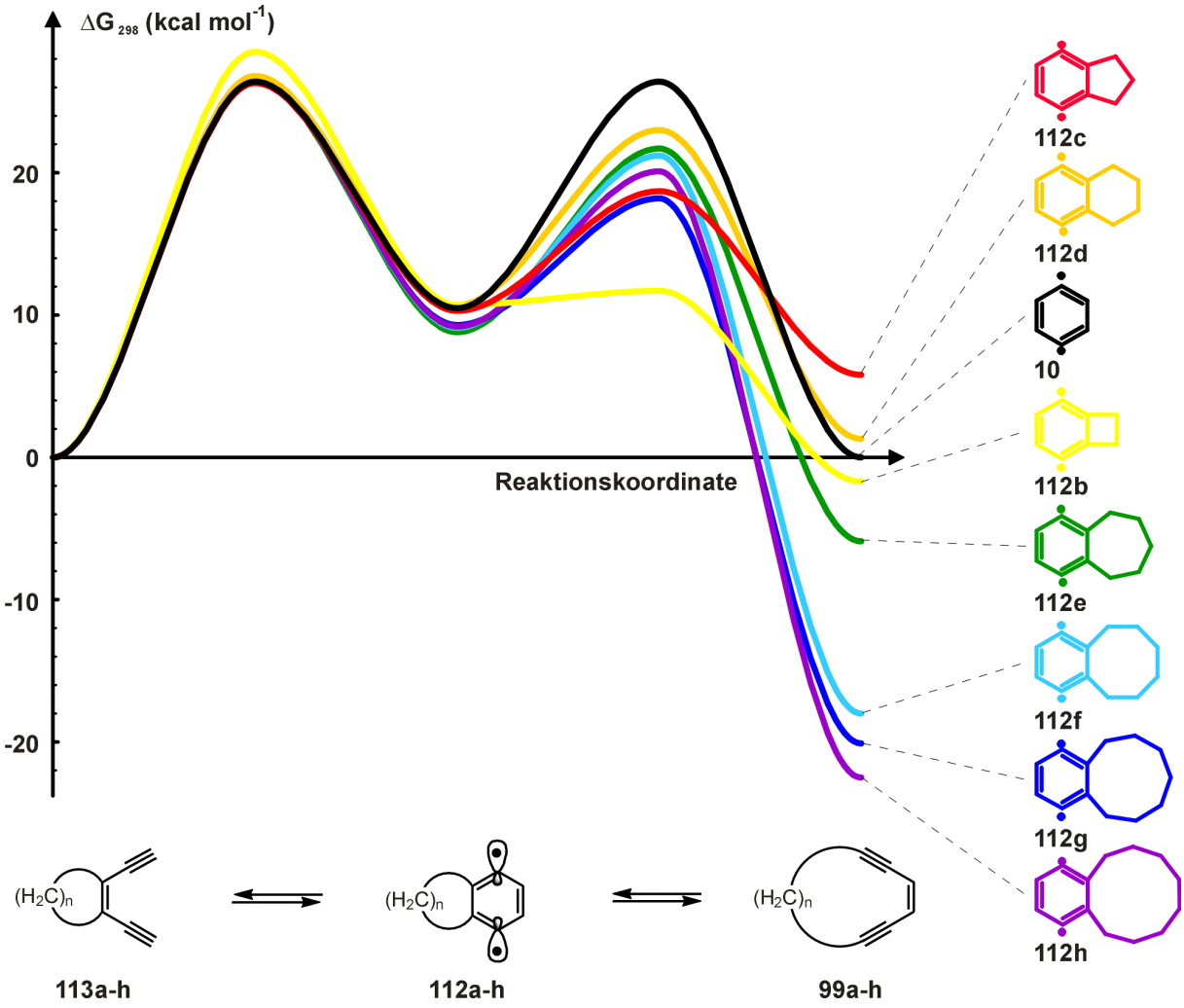


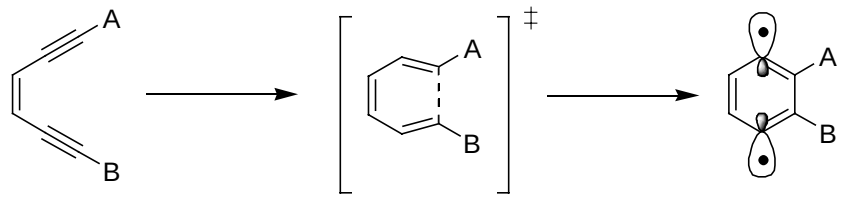
Abbildung 37. Energiediagramm für die Cyclisierung und Ringöffnung von exocyclischen Endiinen **113b-h**

Tabelle 6. Barrieren und Reaktionsenthalpien (ΔG_{298}) der Endiine **99a-h** und **113a-h**, berechnet auf dem BLYP/6-31G* Nivau (in kcal mol^{-1})

Ringgröße		**99**	**114**	**112**	**115**	**113**
7-Ring	**a**	0.0	—	—	—	-4.3
		4.3	—	—	—	0.0
8-Ring	**b**	0.0	13.4	12.4	30.1	1.7
		–1.7	11.7	10.7	28.5	0.0
9-Ring	**c**	0.0	12.9	4.5	20.6	–5.8
		5.8	18.7	10.3	26.3	0.0
10-Ring	**d**	0.0	21.8[a]	9.5	25.6	–1.3
		1.3	23.0	10.7	26.8	0.0
11-Ring	**e**	0.0	27.6	14.7	32.2	5.9
		–5.9	21.7	8.8	26.5	0.0
12-Ring	**f**	0.0	39.2	27.1	44.6	18.0
		–18.0	21.2	9.1	26.6	0.0
13-Ring	**g**	0.0	38.3	29.4	46.5	20.1
		–20.1	18.2	9.3	26.5	0.0
14-Ring	**h**	0.0	42.6	31.9	49.1	22.9
		–22.5	20.1	9.5	26.6	0.0
Stammsystem	**9**	0.0	26.4	10.4	26.4	0.0
		0.0	26.4	10.4	26.4	0.0

[a] Experimenteller Wert: 24.6 kcal mol^{-1} [36]

Substitution. Neben der Ringspannung[30-36] und der Komplexierung durch Metalle,[37-41] sollte durch die Substitution eines oder mehrerer Wasserstoff-Atome im Endiin eine weitere Möglichkeit gegeben sein, die Reaktivität der Cyclisierung zu kontrollieren, vielleicht sogar zu steuern und sie "an"- oder "ab"-schalten zu können. Um den Einfluß von Substituenten auf die Barriere und die Enthalpie der Bergman-Reaktion zu untersuchen und vorherzusagen, wurden die acetylenischen Wasserstoffatome im Endiin durch einige funktionelle Gruppen einfach und zweifach ersetzt. Die Substituenten wurden dabei so gewählt, daß ein breites Spektrum an σ- und an π-akzeptierenden und -donierenden Spezies sowie Mischformen untersucht wurden, um eine breite theoretische Basis zu gewährleisten (Abb. 38).



100a-t
100aa-tt

116a-t
116aa-tt

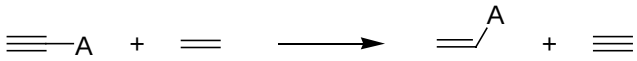
117a-t
117aa-tt

a-t: A = Substituent, B = H
aa-tt: A = B = Substituent

a	$–BH_2$
b	$–BF_2$
c	$–AlH_2$
d	$–CH_3$
e	$–C_6H_5$
f	–CN
g	$–COCH_3$
h	$–CF_3$
i	$–SiH_3$
k	$–NH_2$
l	$–NH_3^+$
m	$–NO_2$
n	$–PH_2$
o	–OH
p	$–OH_2^+$
q	–SH
r	–F
s	–Cl
t	–Br

Abbildung 38. Ausgewählte substituierte Endiine **100a-t** und **100aa-tt**

Im Allgemeinen sollte eine Reaktivitätssteigerung der Endiine durch die Stabilisierung der entsprechenden biradikalischen Produkte oder durch Destabilisierung der Edukte erreicht werden. Die folgende isodesmische Gleichung kann als Indikator für den Effekt des jeweiligen Substituenten A angesehen werden:



Eine positive Reaktionsenergie (E_{stab}) charakterisiert dabei die Stabilisierung der Dreifachbindung verglichen mit der Doppelbindung durch den Substituenten A. Daraus kann auf eine ähnliche Stabilisierung der Endiin-Einheit geschlossen werden, was die Bergman-Reaktion energetisch ungünstiger, verglichen mit dem Stammsystem, macht (Tab. 8). Eine negative E_{stab} hingegen weist auf die Destabilisierung des Endiins hin und sollte die Bergman-Reaktion energetisch begünstigen. Die Korrelation zwischen E_{stab} und den Barrieren bzw. den Reaktionsenthalpien der Cyclisierungen zeigt eine lineare Beziehung für die mono-substituierten Endiine (Korrelationsfaktor für die Barrieren: 0.88; für die Enthalpien: 0.97; Abb. 39)

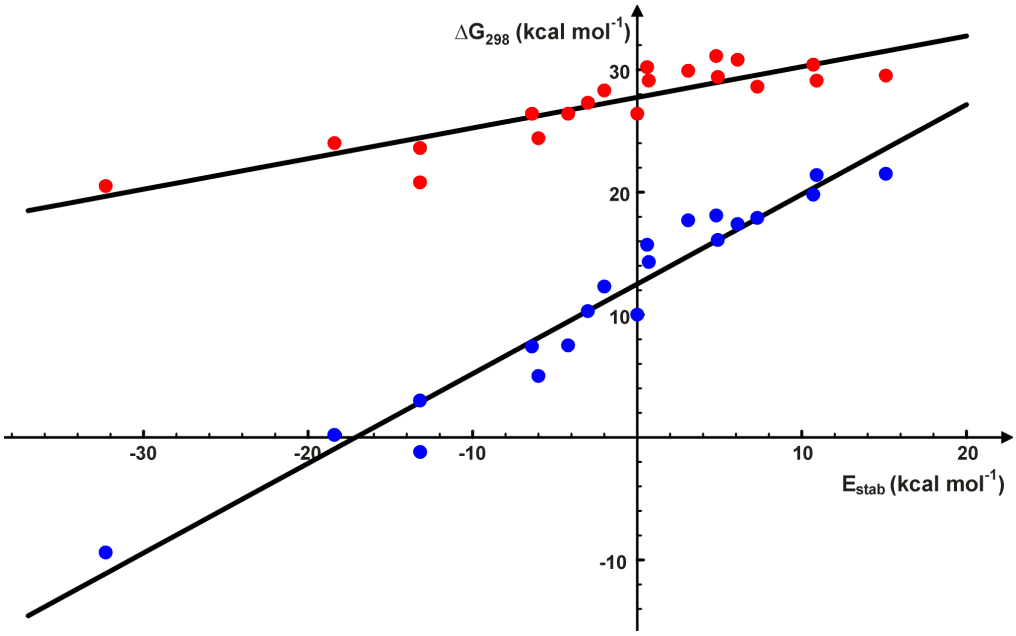
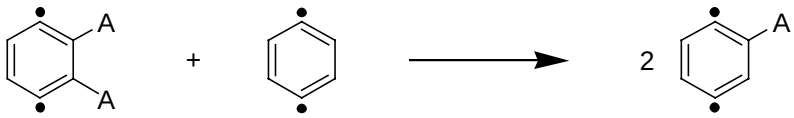


Abbildung 39. Korrelationsdiagramm für die Barrieren (rote Punkte) und die Reaktionsenthalpien (blaue Punkte) der monosubstituierten Endiine **100a-t** mit E_{stab}

Für die disubstituierten Endiine ist die Korrelation nicht so einfach. Da sich die zwei Substituenten in *ortho*-Position gegenseitig beeinflussen, ist die Korrelation zwischen E_{stab} und den Enthalpien schlecht (0.74) während es zwischen E_{stab} und den Barrieren keine Korrelation gibt (0.14). Die Energie der gegenseitigen Interaktion E_{inter} kann anhand der folgenden isodesmischen Gleichung bestimmt werden:



Eine negative E_{inter} zeigt dabei einen energieerhöhenden Einfluß der Substituenten (z.B. sterische oder elektrostatische Abstoßung, Drehung aus der Ebene), eine positive E_{inter} einen energieerniedrigenden Einfluß (z.B. Wasserstoffbrückenbildung) bezogen auf das entsprechende monosubstituierte Endiin (Tabelle 9).

Die Singulett-Triplett Aufspaltung ΔE_{ST} zeigt weder mit den Barrieren noch mit den Enthalpien eine Korrelation. Eine generelle Tendenz besteh darin, daß bis auf zwei Ausnahmen alle Biradikal-Singuletts niedriger in der Energie sind als die entsprechenden Tripletts (negativer Wert für ΔE_{ST}) und daß für die meisten disubstituierten Didehydrobenzole ΔE_{ST} kleiner ist als für die entsprechenden monosubstituierten (Tabelle 9).

Wie erwartet korrelieren die Abstände *d* der C-Atome der neu entstehenden Bindung in den Übergangszuständen und die Reaktionsenthalpien gut miteinander (je niedriger die Reaktionsenthalpie, desto länger *d*, Tabelle 9).

Substituenten an den vinylischen Positionen des Endiins wurden ebenfalls exemplarisch untersucht, stellten sich dort allerdings, im Bezug auf die Reaktivität, als wesentlich weniger effektiv dar als an den acetylenischen Positionen.[157] Substitution an der Doppelbindung ergab (in einem Bereich von ±2 kcal mol^{-1}) die gleichen Barrieren und Enthalpien wie das Stammsystem, unabhängig vom Substituenten.

Orbitalanalysen. Eine NBO-Analyse (*natural bond orbitals* = natürliche Bindungsorbitale) der partiellen Ladungen in Edukten, Übergangszuständen und Produkten zeigte leider nur eine schlechte Korrelation zwischen den Ladungen der Kohlenwasserstoffreste und den Barrieren bzw. den Enthalpien. Generell haben positiver geladene Kohlenwasserstoffreste niedrigere Barrieren und Reaktionsenthalpien (Tab. 9). Dieser offensichtliche Mangel an Korrelation zwischen Ladung und Barrieren ist auf Unterschiede der Orbitalgeometrien zurückzuführen. Die Orbital-Analyse identifizierte zwei unterschiedliche Gruppen von Substituenten. Eine Gruppe hat σ-artige HOMOs und π-artige HOMO–1s und die andere Gruppe π-artige HOMOs und σ-artige HOMO–1s (Abb. 40).

π-artiges HOMO σ-artiges HOMO

Abbildung 40. π- und σ-artige HOMOs der Übergangszustände

Da beide MO-Besetzungen eine große Rolle bei der Bildung des Übergangszustandes spielen, können Substituenten die Barriere zusätzlich verkleinern, wenn sie:

- π-Donor-Eigenschaften haben und die Elektronendichte im *bindenden* π-artigen Orbital erhöhen.
- σ-Akzeptor-Eigenschaften haben und die Elektronendichte im *antibindenden* σ-artigen Orbital erniedrigen.

Tabelle 9 zeigt deutlich, daß σ-Akzeptor und π-Donor Substituenten (z.B. –F, –Cl, –Br, –OH) die Cyclisierungsbarriere und die Enthalpie generell erniedrigen, während π-Akzeptor und σ-Donor Substituenten (z.B. $–BH_2$, $–AlH_2$) den umgekehrten Effekt haben.[48,147] Für σ- und π-Akzeptoren, wie $–NO_2$, überwiegt der σ-Akzeptor Einfluß.

Die Substituenteneffekte werden im Folgenden in der Reihenfolge der Hauptgruppen des Periodensystems (III. Hauptgruppe, IV. Hauptgruppe, Pniktiden, Chalkogene, Halogene) und innerhalb einer Gruppe in der Reihenfolge der Perioden ausführlich beschrieben.

III. Hauptgruppe (B, Al). Aufgrund seiner starken π-akzeptierenden Eigenschaften hat des Boranyl-Endiin (**100a**) eine herabgesetzte Reaktivität verglichen mit **9**, da der ÜZ destabilisiert wird. Schwerer wiegt jedoch der σ-Donor Effekt des Boranylsubstituenten, der für eine Stabilisierung von **100a** (E_{stab} = +10.9 kcal mol^{-1}) sorgt, so daß sowohl Barriere (**116a**: 29.1 kcal mol^{-1}) als auch die Energie von **117a** (21.4 kcal mol^{-1}) erhöht sind. Diboranyl-Endiin **100aa** ist noch weniger reaktiv, da zwei Boranylgruppen das Endiin gegenüber dem ÜZ stabilisieren (**116aa**: 37.2 kcal mol^{-1} und **117aa**: 35.8 kcal mol^{-1}). Difluorboranyl-Endiin **100b** ist etwas reaktiver (**116b**: 28.6 kcal mol^{-1}; **117b**: 17.9 kcal mol^{-1}) als **100a**, weil die σ-Donor-Eigenschaft durch die Fluor-Atome herabgesetzt ist, jedoch unreaktiver als **9**. Doppelt substituiertes **100bb** ist weniger reaktiv als **100b** (**116bb:** 34.5 kcal mol^{-1}; **117bb**: 29.9 kcal mol^{-1}), da sich die *ortho*-Substituenten gegenseitig behindern und aus der Ebene drehen müssen.

Alanyl-Endiin **100c** hat eine mit **100a** vergleichbare Reaktivität, da die π-Azeptorstärke ab-, die σ-Donorstärke jedoch zunimmt. Deshalb sind Barriere (**116c**: 29.5 kcal mol^{-1}) und Energie (**117c**: 21.5 kcal mol^{-1}) nahzu gleich. Im Dialanyl-Endiin **100cc** sind Barriere und Energie (**116cc**: 30.6 kcal mol^{-1}; **117cc**: 29.8 kcal mol^{-1}) kleiner als erwartet, weil durch gegenseitige Beeinflussung eine Alanyl-Gruppe aus der Ebene gedreht ist und sich eine $Al^{\cdots}H^{\cdots}Al$ Brücke ausbilden kann.

IV. Hauptgruppe (C, Si). Substituenten dieser Gruppe erhöhen generell Barriere und Reaktionsenergie der Bergman-Reaktion, verglichen mit dem Stammsystem. Die Methyl-Gruppe stabilisiert die Dreifachbindung stärker als die Doppelbindung,[33] was zu einer Stabilisierung des Methyl-Endiin **100d** und deshalb zu einer Erhöhung der Barriere (**116d**: 29.4 kcal mol^{-1}) und der Energie von **117d** (16.1 kcal mol^{-1}) führt. Im Dimethyl-Endiin **100dd** spielen zusätzlich sterische Effekte eine Rolle. Die beiden Methyl-Gruppen in *ortho*-Position in **117dd** stoßen sich gegenseitig ab und erhöhen dadurch zusätzlich die Barriere (**116dd**: 36.3 kcal mol^{-1}) und die Energie (**117dd**: 24.2 kcal mol^{-1}). Phenyl-Endiin **100e** ist ebenfalls von der Phenyl-Gruppe stabilisiert und deshalb weniger reaktiv als das

Stammsystem (31.1 kcal mol^{-1} und 18.1 kcal mol^{-1} für **116e** und **117e**) trotz des negativen induktiven Effektes der Phenylgruppe. Ein zweiter Phenylsubstituent führt zu einer deutlichen Erhöhung der Barriere und Energie von **100ee** (**116ee**: 41.6 kcal mol^{-1}; **117ee**: 32.1 kcal mol^{-1}), da das Edukt durch zwei Phenylgruppen stabilisiert wird, während ÜZ und Produkt durch sterische Hinderung destabilisiert werden.

Substituenten, die Heteroatome enthalten, welche durch Mehrfachbindung an ein Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zeigen deutliche π-Akzeptor Fähigkeiten. Sie stabilisieren deshalb die Edukte, während die ÜZ destabilisiert werden, was einer geringerer Reaktivität, verglichen mit dem Stammsystem, entspricht (**100f**, **100ff**, **100g**, **100gg**). Im Trifluormethyl-Endiin **100h** kompensieren sich die stabilisierenden Effekte der Methylgruppe und die destabilisierenden des Halogens (siehe unten), so daß **100h** nur eine wenig höhere Barriere (**116h**: 27.3 kcal mol^{-1}) und Reaktionsenergie (**117h**: 10.3 kcal mol^{-1}) hat als **9**. Doppelt substituiertes **100hh** hat eine etwas höhere Barriere (**116hh**: 32.9 kcal mol^{-1}) und Energie (**117hh**: 15.6 kcal mol^{-1}), jedoch liegen beide noch weit unterhalb der entsprechenden Energien für **100dd**. Dies ist auf die teilweise Kompensation von sterischen durch elektronische Effekte zurückzuführen, die **117hh** ausschließlich aufgrund der höheren σ-akzeptierenden Eigenschaften der $–CF_3$-Gruppe gegenüber **117dd** energetisch begünstigen.

Wie erwartet ist Silanyl-Endiin **100i**, aufgrund des stärkeren σ-Donors $–SiH_3$, weniger reaktiv als sein Methyl-substituiertes Pendant **100d**. Da Silane und Borane ähnliche Eigenschaften aufweisen sind Barriere und Energie von **100i** (30.4 kcal mol^{-1} und 19.8 kcal mol^{-1}) vergleichbar mit denen von **100a**. Disilanyl-Endiin **100ii** leidet unter der sterischen Abstoßung der beiden Silanylgruppen und hat deshalb erhöhte Werte für Barriere (**116ii**: 39.2 kcal mol^{-1}) und Energie (**117ii**: 32.6 kcal mol^{-1}).

Pniktiden (N, P). Amino-Endiin **100k** zeigt eine geringfügig niedrigere Reaktivität als das Stammsystem (**116k**: 28.3 kcal mol^{-1}; **117k**: 12.3 kcal mol^{-1}). Für Diamino-Endiin **100kk** sind Barriere (**116kk**: 26.6 kcal mol^{-1}) und Reaktionsenergie (**117kk**: 12.8 kcal mol^{-1}) kaum unterschiedlich zu **100k** und **9**. In diesen Reaktionen scheinen sich die π-Donor- und die σ-Akzeptor-Fähigkeiten der Substituenten sowie alle sterischen Einflüsse zu kompensieren.[147]

Da $–NH_3^+$ über keine π-Donor- sondern nur über große σ-Akzeptor-Eigenschaften verfügt, hat Ammonium-Endiin **100l** eine relativ kleine Barriere (**116l**: 24.0 kcal mol^{-1}) und eine nahezu thermoneutrale Reaktionsenergie (**117l**: 0.2 kcal mol^{-1}). Doppelt substituiertes Bisammonium-Endiin **100ll** zeigt leider nicht den erwarteten Reaktivitätsanstieg, der sich bei **100l** abzuzeichnen schien, sondern im Gegenteil eine drastische Erhöhung von Barriere (**116ll**: 50.7 kcal mol^{-1}) und Reaktionsenergie von **117ll** (25.4 kcal mol^{-1}), was dieses System

zum am wenigsten reaktiven aller untersuchten macht. Der Grund ist in der Abstoßung der beiden positiv geladenenen *ortho*-ständigen Ammonium-Gruppen in **117ll** zu suchen.

Nitro-Endiin **100m** ist ein Beispiel für die Überlagerung von σ- und π-akzeptierndem Effekt, wobei der σ-Effekt überwiegt und sich in einer niedrigeren Barriere (**116m**: 23.6 kcal mol^{-1}) und Reaktionsenergie (**117m**: 3.0 kcal mol^{-1}) relativ zu **9** bemerkbar macht. Dinitro-Endiin **100mm** ist weniger reaktiv; Barriere (**116mm**: 27.8 kcal mol^{-1}) und Energie (**117mm**: 4.4 kcal mol^{-1}) sind gegenüber dem monosubstituierten Fall wegen sterischer Hinderung erhöht (O···O Abstand: 2.85 Å).

Der Phosphan-Substituent ist ein schlechter σ-Akzeptor und deshalb hat Phosphanyl-Endiin **100n** eine höhere Barriere (**116n**: 30.8 kcal mol^{-1}) und Energie (**117n**: 17.4 kcal mol^{-1}) als das Stammsystem. Diphosphanyl-Endiin **100nn** hat eine noch höhere Barriere und Energie (**116nn**: 37.4 kcal mol^{-1} und **117nn:** 27.1 kcal mol^{-1}) was einhergeht mit doppelter Substitution und somit doppelter Stabilisierung von **100nn**.

Chalkogene (O, S). Da der Hydroxy-Substituent ein guter σ-Akzeptor ist, sollte Hydroxy-Endiin **100o** eine höhere Aktivität als **9** zeigen. Tatsächlich sind Barriere (**116o**: 24.4 kcal mol^{-1}) und Energie (**117o**: 5.0 kcal mol^{-1}) erniedrigt, was auf die Destabilisierung des Edukts und die Stabilisierung des ÜZ zurückzuführen ist. Da die Hydroxy-Gruppe ein sterisch wenig anspruchsvoller Substituent ist, findet im Dihydroxy-Endiin **100oo** wenig Repulsion statt und ist somit noch reaktiver als das monosubstituierte. Mit einer so niedrigen Barriere und der fast thermoneutralen Reaktionsenergie (**116oo**: 19.8 kcal mol^{-1}; **117oo**: 0.8 kcal mol^{-1}) sollte **100oo** bereits bei Raumtemperatur schnell und leicht cyclisieren. Die protonierte Hydroxy-Gruppe zeigte sich als ein viel besserer σ-Akzeptor als die nicht-protonierte, und daher ist auch die Reaktivität von **100p** gegenüber **100o** gesteigert. Mit einer Barriere von 20.5 kcal mol^{-1} (**116p**) und einer Energie von –9.4 kcal mol^{-1} (**117p**) ist **100p** das reaktivste aller untersuchten monosubstituierten Endiine. Doppelte Protonierung hingegen erhöht die Barriere (**116pp**: 34.0 kcal mol^{-1}) und Energie (**117pp**: –1.8 kcal mol^{-1}) von **100pp** aufgrund der Abstoßung der positiv geladenen Oxonium-Gruppen. Der Effekt ist nicht so groß wie in **117ll**, da **117pp** eine Konformation einnehmen kann, in der die ungünstigen H···H Repulsionen minimiert sind.

Die Reaktivität des Mercapto-Endiins **100q** ist niedriger als die von **9**, da die Thiolgruppe aufgrund weniger ausgeprägter σ-Akzepor-Fähigkeiten das Endiin relativ zu **100o** stabilisiert und den ÜZ destabilisiert (**116q**: 29.1 kcal mol^{-1}; **117q**: 14.3 kcal mol^{-1}). Dimercapto-Endiin **100qq** ist doppelt stabilisiert was eine noch niedrigere Reaktivität (**116qq**: 33.9 kcal mol^{-1}; **117qq**: 20.3 kcal mol^{-1}) darstellt.

Halogene(F, Cl, Br). Da alle Halogene sowohl gute σ-Akzeptoren als auch gute π-Donoren sind, können hier niedrigere Barrieren erwartet werden. Das Fluor-Endiin **100r** hat eine Barriere von 20.8 kcal mol^{-1} (**116r**) und cyclisiert exergonisch (**117r**: –1.2 kcal mol^{-1}); damit ist es das reaktivste ungeladene, monosubstituierte Endiin dieser Studie. Da der Fluor-Substituent sehr klein ist, gibt es wenig sterische Abstoßung im Cyclisierungsprodukt des Difluor-Endiin **100rr**, d.h. sowohl Barriere (**116rr**: 16.9 kcal mol^{-1}) als auch Energie (**117rr**: –8.9 kcal mol^{-1}) sind nochmals im Vergleich zum monosubstituierten Endiin reduziert. Damit hat **100rr** die kleinste Barriere aller untersuchten substituierten Endiine, was nicht nur dazu führt, daß **100rr** äußerst reaktiv ist, es ist sogar instabil bei Raumtemperatur und cyclisiert spontan zum Biradikal **117rr**. Die Reaktionsenergie ist nur geringfügig höher als die von **100p**, dem am exergonischsten cyclisierenden Endiin.

Chlor- (**100s**) und Brom-Endiin (**100t**) haben gleiche Barrieren (**116s** und **116t**: 26.4 kcal mol^{-1}), die mit der von **9** nahezu übereinstimmen. Zurückzuführen ist das auf die Kompensation von zunehmender π-donierender und abnehmender σ-akzeptierender Eigenschaft beim –Br, verglichen mit –Cl. Die Reaktionsenergien liegen etwas niedriger als bei **9** (**117s**: 7.4 kcal mol^{-1}; **117t**: 7.5 kcal mol^{-1}). Doppelte Substitution ändert die Energien von **100ss** und **100tt**, im Vergleich zu ihren monosubstituierten Derivaten, nicht.

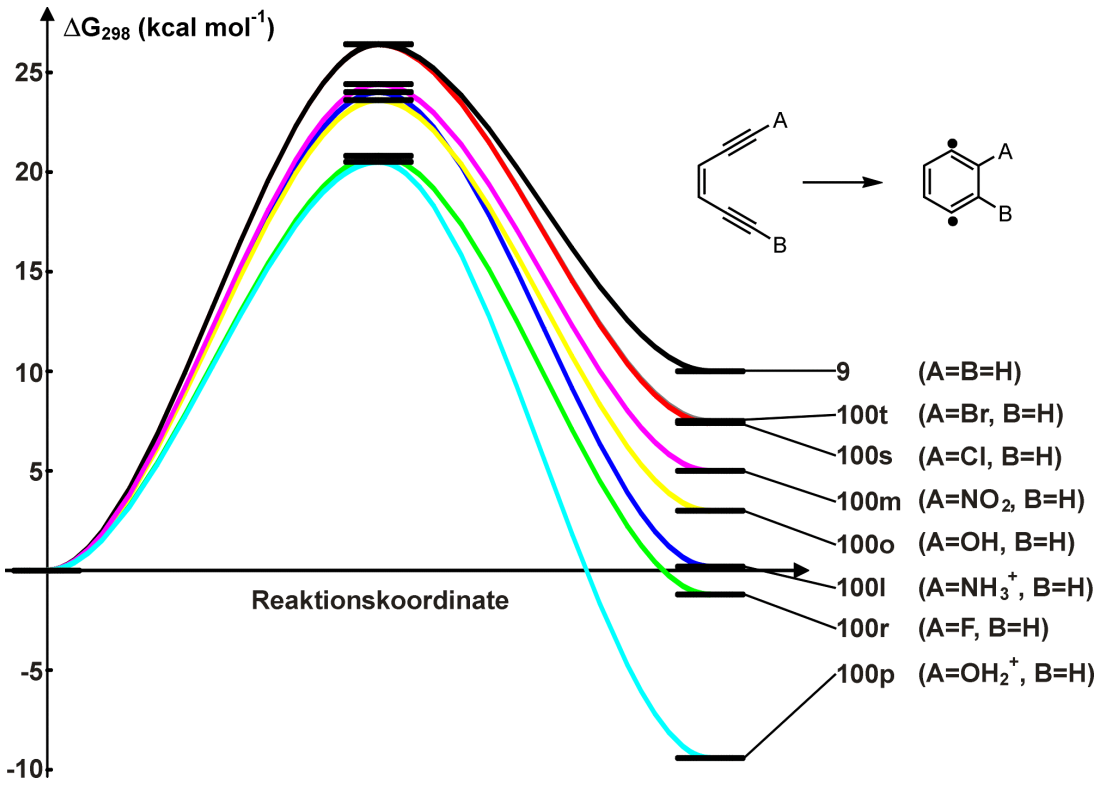


Abbildung 41. Potentialhyperflächen der Cyclisierungen monosubstituierter Endiine mit erhöhter Reaktivität verglichen mit dem Stammsystem **9**

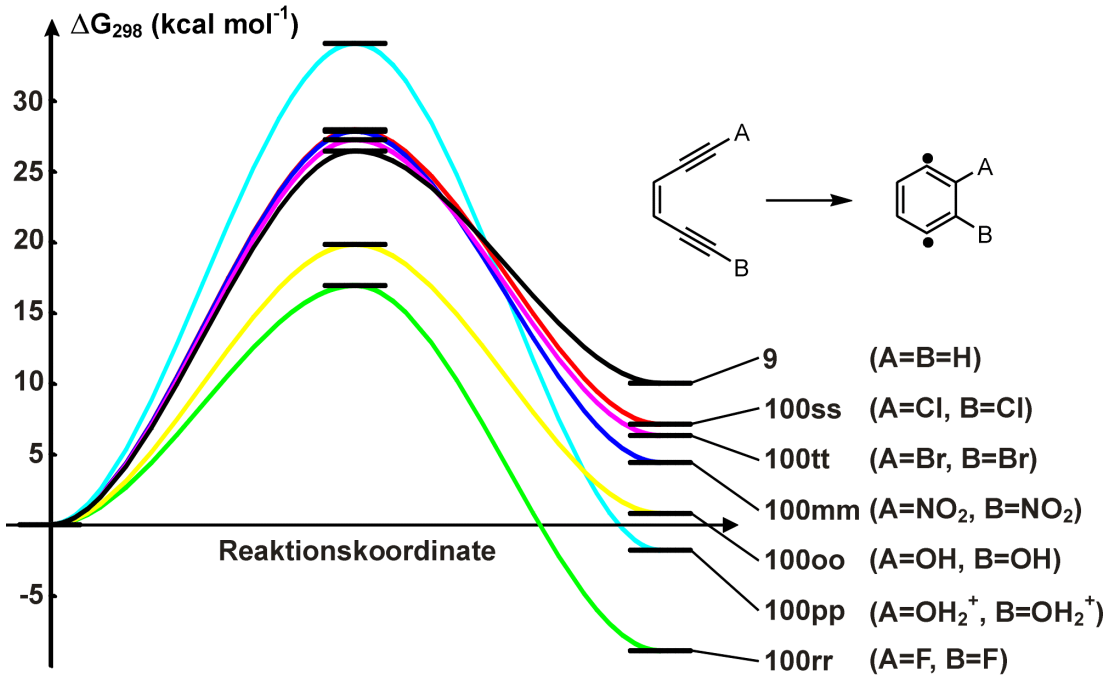


Abbildung 42. Potentialhyperflächen der Cyclisierungen disubstituierter Endiine mit erhöhter Reaktivität (Ausnahme: **100pp**) verglichen mit dem Stammsystem **9**

Zusätzlich zu den Reaktivitätsunterschieden durch Substituenten in der Bergman-Reaktion wurden die Effekte auf die C^1-C^5-Cyclisierung untersucht, die zu substituierten offenschaligen Singulett-Fulvenbiradikalen **118** führen sollten (Abb. 43).[158] Tatsächlich konnten Didehydrofulven-Biradikale **118** für R = –CN (**ff**), $–COCH_3$ (**gg**), $–CF_3$ (**hh**), $–NH_2$ (**kk**), $–NH_3^+$ (**ll**), $–NO_2$ (**mm**), –OH (**oo**), $–OH_2^+$ (**pp**), –F (**rr**) und –Cl (**ss**) identifiziert werden. Sie liegen jedoch alle energetisch viel ungünstiger als die entsprechend substituierten Didehydrobenzol-Biradikale **117** um mit der Bergman-Cyclisierung konkurrieren zu können, da alle Fulven-*Reaktionsenergien* bereits höher oder wenigsten gleich hoch sind wie die entsprechenden Bergman-*Barrieren* (Tab. 7).

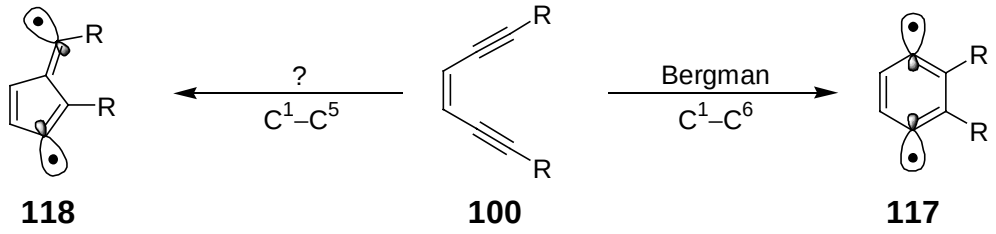


Abbildung 43. Cyclisierungen der substituierten Endiine **100** zu Bergman- **117** und Fulven-Biradikal **118**

Tabelle 7. Berechnete Enthalpien (ΔG_{298}) für die Bergman- und Fulven-Cyclisierungen der disubstituierten Endiine **116** (in kcal mol^{-1}).

R		ÜZ **116**	Bergman **117**	Fulven **118**	ΔΔG(**118**–**117**)
–H	**3**	26.4	10.0	42.0	32.0
–CN	**ff**	36.8	27.4	42.3	14.9
$–COCH_3$	**gg**	29.7	21.3	32.6	11.3
$–CF_3$	**hh**	32.9	15.6	43.1	27.5
$–NH_2$	**kk**	26.6	12.8	30.7	17.9
$–NH_3^+$	**ll**	50.7	25.4	58.8	33.4
$–NO_2$	**mm**	27.8	6.0	25.3	19.3
–OH	**oo**	19.8	0.8	27.5	26.7
$–OH_2^+$	**pp**	34.0	–3.2	32.7	35.9
–F	**rr**	16.9	–8.9	24.3	33.2
–Cl	**ss**	27.9	7.8	32.9	25.1

Tabelle 8. Berechnete Enthalpien (ΔG_{298}) für die Cyclisierungen der mono- und disubstituierten Endiine **100** (in kcal mol^{-1})

			Endiin **100**	ÜZ **116**	Produkt **117**	Stab.Energie	[d]
	A	B	ΔG_{298}	ΔG_{298}	ΔG_{298}	ΔE_{stab}	
3	–H	–H	0.0	26.4[a]	10.0[b]	0.0	12
a	$–BH_2$	–H	0.0	29.1	21.4	+10.9	—
aa	$–BH_2$	$–BH_2$	0.0	37.2	35.8		—
b	$–BF_2$	–H	0.0	28.6	17.9	+7.3	—
bb	$–BF_2$	$–BF_2$	0.0	34.5	29.9		—
c	$–AlH_2$	–H	0.0	29.5	21.5	+15.1	—
cc	$–AlH_2$	$–AlH_2$	0.0	30.6	29.8		—
d	$–CH_3$	–H	0.0	29.4	16.1	+4.9	159
dd	$–CH_3$	$–CH_3$	0.0	36.3	24.2		160
e	$–C_6H_5$	–H	0.0	31.1	18.1	+4.8	161
ee	$–C_6H_5$	$–C_6H_5$	0.0	41.6[c]	32.1		162
f	–CN	–H	0.0	29.9	17.7	+3.1	—
ff	–CN	–CN	0.0	36.8	27.4		—
g	$–COCH_3$	–H	0.0	30.2	15.7	+0.6	—
gg	$–COCH_3$	$–COCH_3$	0.0	29.7	18.2		149
h	$–CF_3$	–H	0.0	27.3	10.3	–3.0	—
hh	$–CF_3$	$–CF_3$	0.0	32.9	15.6		—
i	$–SiH_3$	–H	0.0	30.4	19.8	+10.7	163
ii	$–SiH_3$	$–SiH_3$	0.0	39.2	32.6		164
k	$–NH_2$	–H	0.0	28.3	12.3	–2.0	—
kk	$–NH_2$	$–NH_2$	0.0	26.6	12.8		—
l	$–NH_3^+$	–H	0.0	24.0	0.2	–18.4	—
ll	$–NH_3^+$	$–NH_3^+$	0.0	50.7	25.4		—
m	$–NO_2$	–H	0.0	23.6	3.0	–13.2	—
mm	$–NO_2$	$–NO_2$	0.0	27.8	4.4		—
n	$–PH_2$	–H	0.0	30.8	17.4	+6.1	—
nn	$–PH_2$	$–PH_2$	0.0	37.4	27.1		165
o	–OH	–H	0.0	24.4	5.0	–6.0	—
oo	–OH	–OH	0.0	19.8	0.8		—
p	$–OH_2^+$	–H	0.0	20.5	–9.4	–32.3	—
pp	$–OH_2^+$	$–OH_2^+$	0.0	34.0	–1.8		—
q	–SH	–H	0.0	29.1	14.3	+0.7	—
qq	–SH	–SH	0.0	33.9	20.3		—
r	–F	–H	0.0	20.8	–1.2	–13.2	—
rr	–F	–F	0.0	16.9	–8.9		—
s	–Cl	–H	0.0	26.4	7.4	–6.4	—
ss	–Cl	–Cl	0.0	27.9	7.1		—
t	–Br	–H	0.0	26.4	7.5	–4.2	—
tt	–Br	–Br	0.0	27.2	6.3		166

[a] Experimenteller Wert: $\Delta G^{\ddagger}_{470}$=33.0±0.5 kcal mol^{-1}; Berechnet: $\Delta G^{\ddagger}_{470}$=27.7 kcal mol^{-1} [26]
[b] Experimenteller Wert: ΔG_{298}=10.6±1.0 kcal mol^{-1} [26]
[c] Experimenteller Wert: ΔG_{553}=42.7 kcal mol^{-1} [48]
[d] Edukt **100** oder Derivat experimentell bekannt, siehe Literatur.

Tabelle 9. Ausgewählte Eigenschaften der Cyclisierung substituierter Endiine

	A	B	ΔE_{ST} [a]	d [b]	E_{inter} [c]	HOMO	Ladung des KW-Teils
3	–H	–H	–4.1	2.077	0.00	σ	–0.51
a	$–BH_2$	–H	–5.4	1.975		σ	–0.49
aa	$–BH_2$	$–BH_2$	–5.1	1.792	–5.4	σ	–0.50
b	$–BF_2$	–H	–4.9	2.009		σ	–0.59
bb	$–BF_2$	$–BF_2$	–5.3	1.914	–4.5	σ	–0.69
c	$–AlH_2$	–H	–6.8	1.992		σ	–0.81
cc	$–AlH_2$	$–AlH_2$	–12.1	1.834	5.4	σ	–1.11
d	$–CH_3$	–H	–3.8	2.023		σ	–0.31
dd	$–CH_3$	$–CH_3$	–2.7	1.963	–1.2	σ	–0.11
e	$–C_6H_5$	–H	–3.5	2.001		σ [d]	–0.28
ee	$–C_6H_5$	$–C_6H_5$	–2.1	1.905	–5.2	σ [d]	–0.06
f	–CN	–H	–3.6	1.976		σ	–0.25
ff	–CN	–CN	–2.8	1.889	–4.0	σ	–0.03
g	$–COCH_3$	–H	–3.1	2.045		σ	–0.28
gg	$–COCH_3$	$–COCH_3$	–4.8	2.014	0.7	σ [d]	–0.13
h	$–CF_3$	–H	–3.5	2.052		σ	–0.31
hh	$–CF_3$	$–CF_3$	–1.8	2.009	–5.0	σ	–0.12
i	$–SiH_3$	–H	–5.4	2.001		σ	–0.69
ii	$–SiH_3$	$–SiH_3$	–5.9	1.914	–3.0	σ	–0.88
k	$–NH_2$	–H	–2.8	2.050		π	–0.26
kk	$–NH_2$	$–NH_2$	–1.6	2.029	0.1	π	0.03
l	$–NH_3^+$	–H	–2.2	2.139		π	0.04
ll	$–NH_3^+$	$–NH_3^+$	0.2	2.041	–95.8	σ	0.56
m	$–NO_2$	–H	–2.2	2.091		σ	–0.05
mm	$–NO_2$	$–NO_2$	–0.9	2.072	–11.9	σ [d]	0.32
n	$–PH_2$	–H	–4.1	2.007		σ	–0.59
nn	$–PH_2$	$–PH_2$	–3.3	1.934	–1.4	σ	–0.50
o	–OH	–H	–2.4	2.083		π	–0.13
oo	–OH	–OH	–1.1	2.097	–1.3	π	0.27
p	$–OH_2^+$	–H	–1.0	2.220		σ	0.19
pp	$–OH_2^+$	$–OH_2^+$	0.7	2.207	–97.7	σ	0.83
q	–SH	–H	–3.0	1.999		σ	–0.51
qq	–SH	–SH	–1.7	1.950	–0.8	π	–0.52
r	–F	–H	–2.1	2.131		π	–0.02
rr	–F	–F	–0.5	2.170	–3.6	π	0.47
s	–Cl	–H	–2.2	2.064		π	–0.39
ss	–Cl	–Cl	–0.6	2.032	–2.2	π	–0.27
t	–Br	–H	–2.2	2.060		π	–0.46
tt	–Br	–Br	–0.6	2.029	–1.0	π	–0.42

[a] in kcal mol^{-1}; ein positiver Wert bedeutet einen Singulett-Grundzustande
[b] Abstand der C-Atome im ÜZ, die die neue Bindung bilden, in Å
[c] in kcal mol^{-1}
[d] Wegen fehlender Planarität nicht eindeutig identifiziert.

2.4.2 Die Cyclisierung von Hepta-1,2,4-trien-6-in: "Myers-Saito"-, "Schmittel"- und weitere Cyclisierungen

Die antibiotische Wirkung von Calicheamicin **13** beruht, wie bereits gezeigt wurde, auf der Änderung der Ringspannung und der damit verbundenen Erhöhung der Reaktivität der Endiin-Einheit.[20-25] Das Endiin **9** cyclisiert, wie von Bergman gezeigt,[12] zu Didehydrobenzol, einem Biradikal, das hochreaktiv ist und bei den Naturstoffen zum Tod der angegriffenen Zelle durch Zerstörung der DNA führt (Abb. 44).

Ein Antibiotikum mit der gleichen Wirkung, Neocarzinostatin, wurde 1961 aus *Streptomyces carzinostaticus* extrahiert[167] und besteht aus einem aktiven Chromophor **15**, gebunden an ein 113-Aminosäuren-langes Apoprotein.[21,25] Das Chromophor besitzt dabei aber nicht die typische Endiin-Einheit, was bedeutet, daß in diesem Fall eine andere Radikalreaktion stattfinden muß (Abb. 44). Das Chromophor **15** wird dabei zunächst durch ein Thiol aktiviert, und aus dem relativ ungespannten neungliedrigen Diin-Ring bildet sich ein hochgespannter Enin-Kumulen-Ring **17**, der sofort zum Biradikal **119** cyclisiert[29] und wie **13** dabei die DNA zerstört, indem es H-Atome von Adenin- oder Thymin-Einheiten entfernt.[168,169]

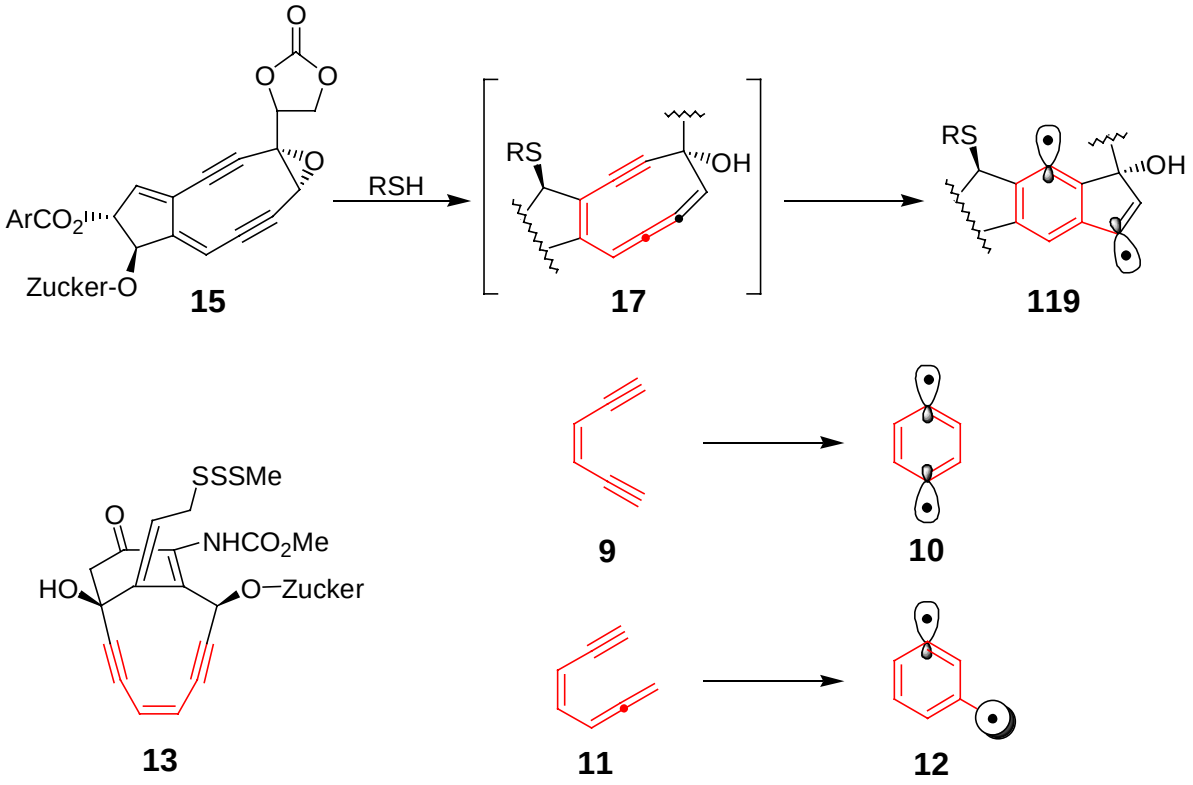


Abbildung 44. Cyclisierung des Neocarzinostatin-Chromophors **15**, das Endiin-Antibiotikum Calicheamicin **13** und die Reaktion der Endiin- **9** und der Eninallen-Einheit **11**

Im Jahr 1989 konnten Myers und (unabhängig davon) Saito zeigen, daß das Eninallen **11** eine ähnliche Reaktion wie der Enin-Kumulen-Körper **120** von **17** eingeht (Abb. 45).[16-19] Die C^2-C^7 Cycloaromatisierung ("Myers-Saito Cyclisierung") von **11** ergibt α,3-Didehydrotoluol **12**, ein σ,π-Biradikal, das durch benzylische π-Konjugation stabilisiert wird. Im Gegensatz zu dem nicht konjugierten σ,σ-Bergman-Biradikal **10**, das eine Endothermie von 8.5 ± 1.1 kcal mol^{-1} besitzt,[26] wird deshalb das Myers-Saito-Produkt **12** exotherm (–15 ± 3 kcal mol^{-1}) gebildet.[17] Für beide Reaktionen ist dabei der Gewinn von Stabilisierungsenergie durch Ausbildung eines aromatischen Ringsystems aus einem offenkettigen Molekül die treibende Kraft. Während **10** nur von ~21 kcal mol^{-1} Aromatisierungsenergie stabilisiert wird, gewinnt **12** noch zusätzliche ~13 kcal mol^{-1} aus benzylischer π-Konjugation.[170,171]

Obwohl das konjugierte π-System von **11** weitere Cyclisierungen zulassen sollte, konnten lange Zeit nur Myers-Saito-Produkte isoliert werden, bis Schmittel 1995 zeigte, daß substituierte **11** durch einen neuen C^2-C^6 Ringschluß ("Schmittel-Cyclisierung") Methylfulven-Derivate **121** ausbilden können (Abb. 45).[172-177] Obwohl es sich bei **121** ebenfalls um ein σ,π-Biradikal handelt, ist die treibende Kraft der Schmittel-Reaktion offensichtlich nicht die Cycloaromatisierung. Da ihr die Aromatisierungsenergie fehlt, verläuft die Reaktion im Stammsystem ~10 kcal mol^{-1} endotherm und wurde daher noch nicht beobachtet.[124,178,179] Durch große Reste an Stelle des acetylenischen Wasserstoffs (Phenyl, *tert*-Butyl oder Trimethylsilyl)[172,180,181] konnte jedoch die Reaktion zum Myers-Saito-Produkt durch sterische Wechselwirkung soweit zurückgedrängt werden, daß sich Schmittel-Produkte bildeten (Abb. 45).

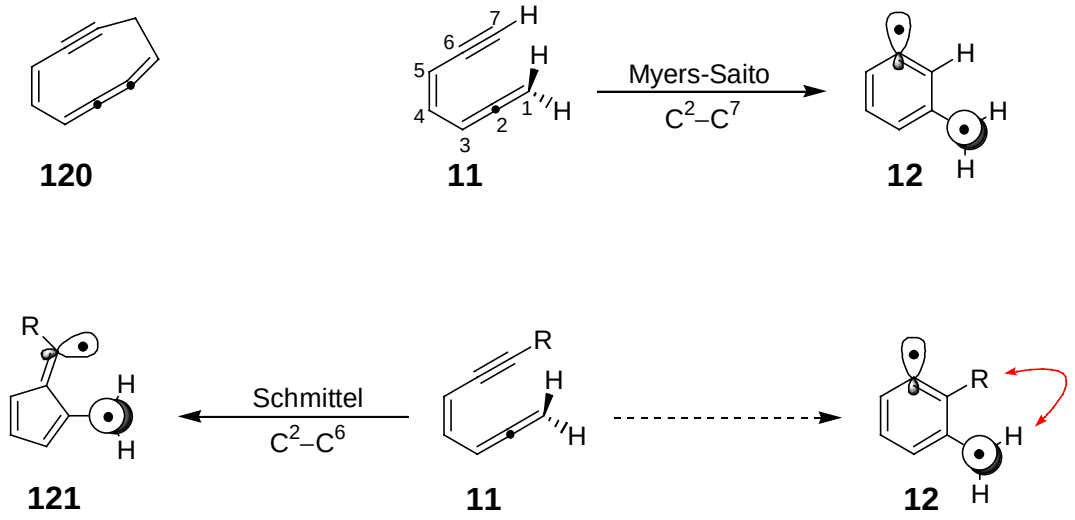


Abbildung 45. Die Myers-Saito- und Schmittel-Cyclisierung des Eninallens **11**

Da im Eninallen **11** mehr ungesättigte C-Atome vorhanden sind als beim Endiin **9**, sollte es rein hypothetisch auch mehr Cyclisierungsmöglichkeiten geben. Im Gegensatz zu den C_{sp}-C_{sp} Reaktionen in **9**, können bei **11** auch sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome an den Cyclisierungen teilnehmen. Im folgenden Kapitel werden zunächst die beiden bekannten Myers-Saito- und Schmittel-Reaktionen eingehend untersucht, danach wird auf die weiteren möglichen Cyclisierungen eingegangen. Im weiteren Verlauf wird der Effekt der Benzannelierung auf **122** untersucht, bevor als letztes der Effekt, den die Ringspannung in den cyclischen Eninallenen **123a-f** auf die Barrieren, Reaktionsenthalpien und die Regioselektivität des Ringschlusses hat, betrachtet wird (Abb. 46).

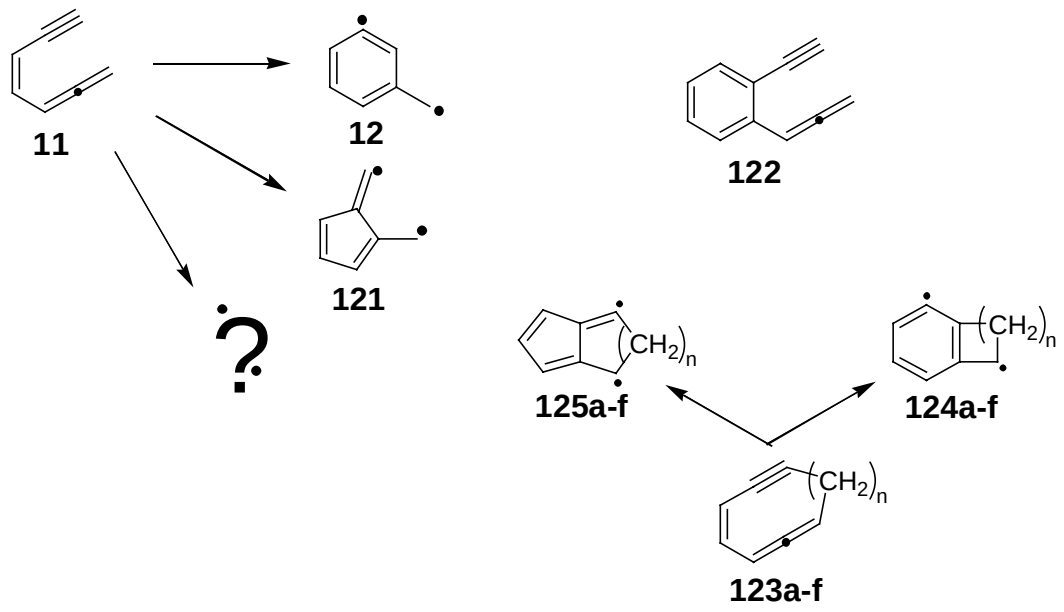


Abbildung 46. Cyclisierung des Eninallen Stammsystems **10** sowie weitere Systeme

Stammsystem. Neben den bereits beschriebenen Cyclisierungen von **11** zu Schmittel-**121** und Myers-Saito-Produkt **12** lassen sich noch vier weitere Ringschlußreaktionen formulieren (Abb. 47). Die Produkte lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen: Die zwei bereits bekannten **12** und **121** bilden die Gruppe der σ,π-Biradikale, die durch die Reaktion von zwei sp-hybridisierten C-Atomen entstehen. Die zweite Gruppe sind die vier σ,σ-Biradikale **126**, **127**, **128** und **129**, die aus der Reaktion von einem sp- mit einem sp^2-hybridisierten C-Atom hervorgehen. Da den Radikalen der zweiten Gruppe, wie auch dem Bergman-Produkt, die π-Konjugation und zusätzlich auch die Aromatisierungsenergie fehlt, ist mit ihnen höchstens bei höheren Energien zu rechnen. Zunächst sollen deshalb die bereits bekannten Reaktionen im Detail besprochen werden, bevor auf weitere Cyclisierungen Bezug genommen wird.

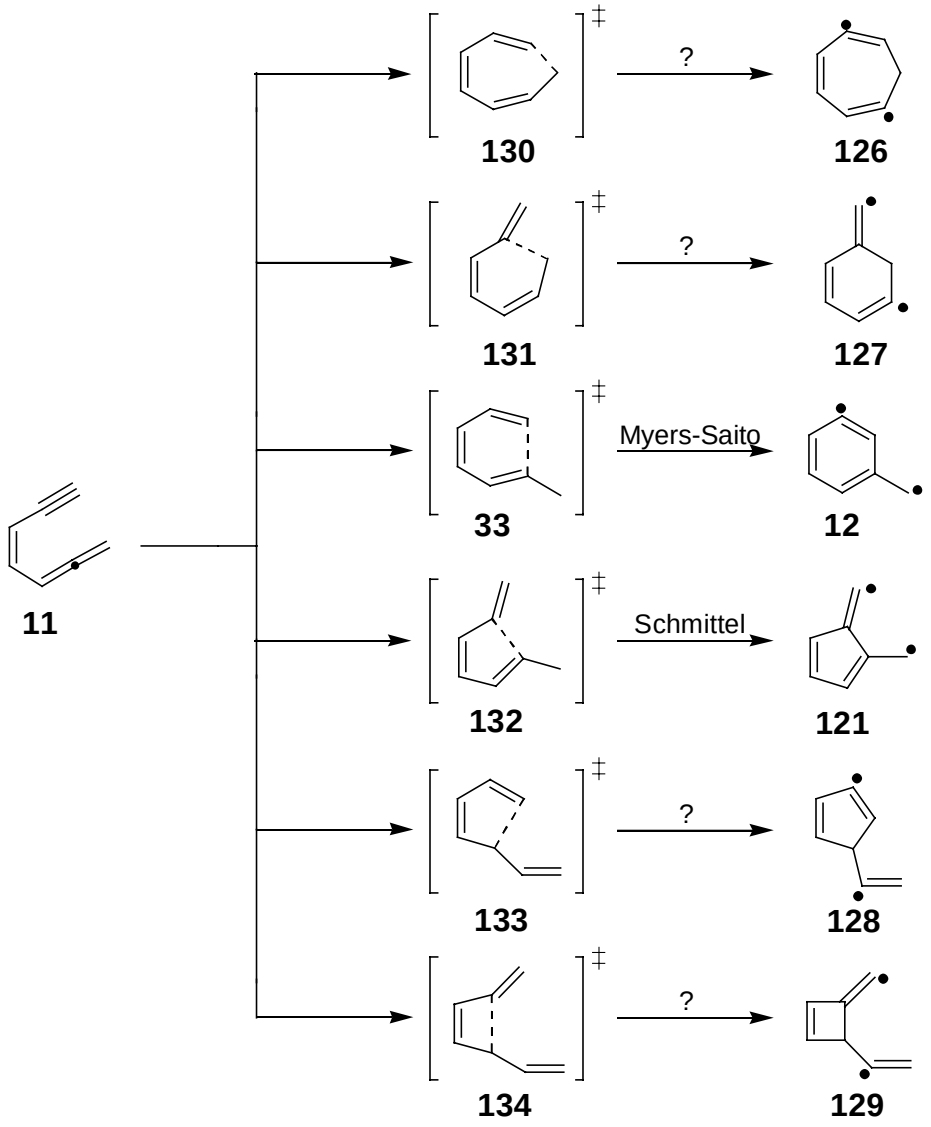


Abbildung 47. Die theoretisch denkbaren Cyclisierungsarten des Eninallen **11**

Wie der Übergangszustand der Bergman-Reaktion haben auch die ÜZ der Myers-Saito- und Schmittel-Reaktion keinen Biradikalcharakter,[178,179] was sich zum einen daraus ergibt, daß die Energien der beschränkten und der unbeschränkten Berechnungen gleich sind, und zum anderen, daß der Erwartungswert des Spinoperators bei der unbeschränkten Wellenfunktion Null ist. Die experimentelle Barriere der Myers-Saito-Reaktion (21.8 ± 0.5 kcal mol^{-1})[16] wird durch BLYP mit 18.8 kcal mol^{-1} einigermaßen gut beschrieben, während BD(T) mit 20.7 kcal mol^{-1} sehr gut liegt (Tab. 10). Bei der Schmittel-Reaktion gibt es zwei Übergangszustände **(*E*)-132** und **(*Z*)-132** zu zwei Produkten **(*E*)-121** und **(*Z*)-121**, die sich, wie bei der C^1-C^5-Cyclisierung des Endiins **9**, in der Stellung des Wasserstoffatoms an der exocyclischen Doppelbindung unterscheiden (Abb. 48). Die Barriere zu **(*E*)-121** liegt dabei 11.4 bzw. 12.6 kcal mol^{-1} über **33** [BLYP: 30.2 kcal mol^{-1}; BD(T): 33.3 kcal mol^{-1}], die zu

(*Z*)-121 nur 7.4 bzw. 8.1 kcal mol^{-1} über **33** [BLYP: 26.2 kcal mol^{-1}; BD(T): 28.8 kcal mol^{-1}]. Wie bereits angedeutet, ist diese höhere Barriere dafür verantwortlich, daß im Stammsystem diese Cyclisierung noch nicht beobachtet wurde.

Bei den Produkten gibt es für beide Reaktionspfade offen- und geschlossenschalige Lösungen, die sich sowohl in der Energie als auch in der Geometrie unterscheiden (Abb. 48). Das biradikalische Myers-Saito-Produkt **12** wird exotherm gebildet und stimmt mit –9.6 kcal mol^{-1} für BLYP recht gut und mit –13.6 kcal mol^{-1} für BD(T) hervorragend mit dem experimentellen Wert von 15 ± 3 kcal mol^{-1} [17] überein (Tabelle 10). Das geschlossenschalige allenische Produkt **27** kann ebenfalls über den ÜZ **33** erreicht werden, liegt aber 5.2 bzw. 3.3 kcal mol^{-1} für BLYP bzw. BD(T) über **12** und ist deshalb energetisch ungünstiger. Es ist eindeutig von dem planaren, C_S-symmetrischen **12** zu unterscheiden, da die Allen-Teilstruktur für eine Verdrillung des sechsgliedrigen Ringes sorgt und die allenischen H somit einen Diederwinkel von 76.6° aufweisen. Nichtsdestotrotz kann **27** eine wichtige Rolle spielen, wenn geeignete Substituenten, z.B. an Stelle des acetylenischen H, die biradikalische Struktur destabilisieren und **27** zur stabileren Konfiguration wird. Beim Schmittel-Produkt gibt es entsprechend den zwei Übergangszuständen **(*E*)-132** und **(*Z*)-132** auch zwei biradikalische Produkte **(*E*)-121** und **(*Z*)-121**, bei denen die energetischen Verhältnisse uneinheitlich sind. Hierbei liegt **(*E*)-121** mit 12.9 bzw. 8.8 kcal mol^{-1} für BLYP bzw. BD(T) etwas günstiger bzw. ungünstiger als **(*Z*)-121**, das 0.1 kcal mol^{-1} darüber bzw. 0.2 kcal mol^{-1} darunter liegt. Da der ÜZ zwischen den beiden Strukturen **(*E*)-121** und **(*Z*)-121** kleiner als 5 kcal mol^{-1} sein sollte, können beide leicht ineinander übergehen. Die Struktur **(*E*)-121** liegt auf beiden Niveaus 22.5 kcal mol^{-1} über dem Myers-Saito-Produkt **12**. Auch beim Schmittel-Produkt gibt es ein geschlossenschaliges Produkt **135**, das allerdings eine carbenoide Struktur aufweist und 4.9 bzw. 6.8 kcal mol^{-1} über **(*E*)-121** liegt. Auch hier ist **135** geometrisch unterscheidbar, da es von der planaren Geometrie abweicht und einen auf 112.5° verkleinerten H···C···C-Winkel am carbenoiden Kohlenstoff gegenüber 134.9° in **(*E*)-121** aufweist.

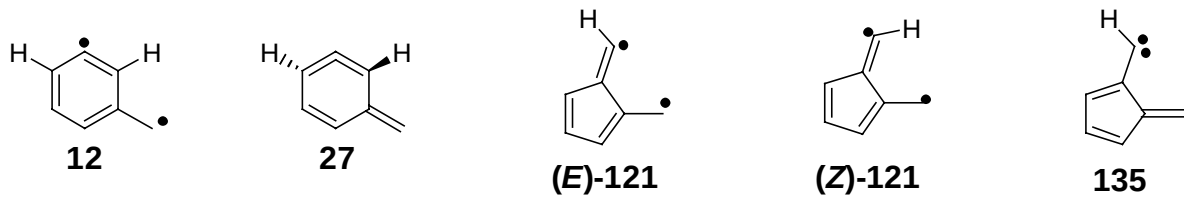


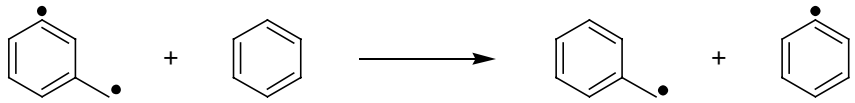
Abbildung 48. Offen- und geschlossenschalige Cyclisierungsprodukte des Eninallen **11**

Tabelle 10. Barrieren und Reaktionsenthalpien (Δ_0H) der Cyclisierungspfade von Eninallen **11** (in kcal mol^{-1})

Struktur	BLYP/6-31G*	BD(T)/cc-pVDZ
11	0.0	0.0
33	18.8	20.7
12	–9.6	–13.6
27	–4.4	–10.3
(*E*)-132	30.2	33.3
(*Z*)-132	26.2	28.8
(*E*)-121	12.9	8.8
(*Z*)-121	13.0	8.6
135	17.8	15.6

Die Standardbildungsenthalpie ($\Delta_fH^{\ominus}$) von **12** wurde experimentell mit 103 ± 3 bestimmt,[17] was durch die Theorie sehr gut reproduziert wird (106.6 ± 2 kcal mol^{-1} für beide Methoden, Tab. 11). Zum Vergleich ist noch das Ergebnis der *coupled cluster* Methode CCSD(T) aufgenommen, an dem sich deutlich zeigt, daß auf HF basierende Ein-Referenz Methoden bei den vorliegenden Biradikalen an ihre Grenzen stoßen (~13 kcal mol^{-1} Abweichung vom Experiment).

Tabelle 11. Vergleich von berechneter und experimentell ermittelter Standardbildungsenthalpie von **12** (in kcal mol^{-1}). Die experimentellen Standardbildungsenthalpien sind: 19.7 (Benzol),[182] 79.1±2 (Phenylradikal)[183] und 48±2 (Tolylrdikal)[184]



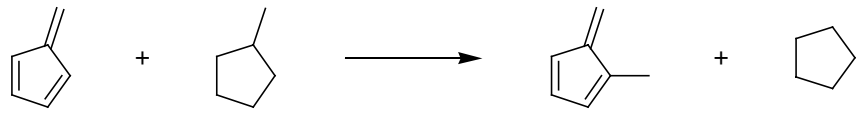
Methode	Δ_RH_0	$\Delta_fH^{\ominus}$
BLYP/6-31G*	+0.8	106.6 ± 2
CCSD(T)/cc-pVDZ[a]	+17.3	90.1 ± 2
BD(T)/cc-pVDZ[a]	+0.8	106.6 ± 2
Experiment	–4.4	103 ± 3

[a] Geometrien und ZPVE-Korrekturen aus BLYP/6-31G*

Die Standardbildungsenthalpie von **(*E*)-121** konnte dann auf demselben Wege über eine isodesmische Gleichung erhalten werden, nachdem zuvor noch $\Delta_fH^{\ominus}$ von 2-Methylfulven, die experimentell noch nicht bekannt ist, zu 45.4 kcal mol^{-1} bestimmt wurde

(Tab. 12, 13). Die Standardbildungsenthalpie von **(*E*)-121** wird auf der Basis des auf BD(T)-Niveau erhaltenen Wertes mit 128.6 ± 3 kcal mol^{-1} vorausgesagt. Auch hier zeigt sich wieder deutlich, daß CCSD(T) für die vorliegende Problemstellung nicht geeignet ist.

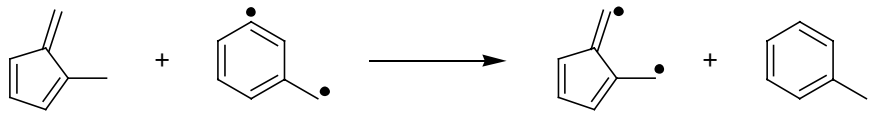
Tabelle 12. Bestimmung der Standardbildungsenthalpie von 2-Methylfulven (in kcal mol^{-1}). Die experimentellen Standardbildungsenthalpien sind: 53.6 (Fulven),[182] –25.3 (Methylcyclopentan)[182] und –18.4 (Cyclopentan)[182]



Methode	$\Delta_R H_0$	$\Delta_f H^{\ominus}$
BLYP/6-31G*	–2.7	44.0
CCSD(T)/cc-pVDZ[a]	–1.2	45.5
BD(T)/cc-pVDZ[a]	–1.3	45.4

[a] Geometrien und ZPVE-Korrekturen aus BLYP/6-31G*

Tabelle 13. Bestimmung der Standardbildungsenthalpie von **(*E*)-132** (in kcal mol^{-1}). Die experimentellen Standardbildungsenthalpien sind: 103±3 (**12**),[17] 12.0 (Toluol)[182] und 44.0 bzw. 45.5[b] (2-Methylfulven)



Methode	$\Delta_R H_0$	$\Delta_f H^{\ominus}$
BLYP/6-31G*	–9.6	125.4 ± 3
CCSD(T)/cc-pVDZ[a]	11.9	148.4 ± 3
BD(T)/cc-pVDZ[a]	–7.8	128.6 ± 3

[a] Geometrien und ZPVE-Korrekturen aus BLYP/6-31G*
[b] Siehe Tabelle 12

Eine weitere wichtige Frage beschäftigt sich mit den Spindichten in den Produkten **12** und **121**. Während **27** und **135** als geschlossenschalige Moleküle natürlich keine Einzelspindichten aufweisen, sind in **12** und **121** Delokalisationseffekte des π-Radikals zu erwarten, und die Frage ist, welche Spinresonanzstruktur den größten Anteil hat (Abb. 49). Da die Singulett-Triplett-Aufspaltungen sehr klein sind, ist zu erwarten, daß die Koeffizienten der Spindichten bei den offenschaligen Singuletts und den Tripletts praktisch gleich sind.

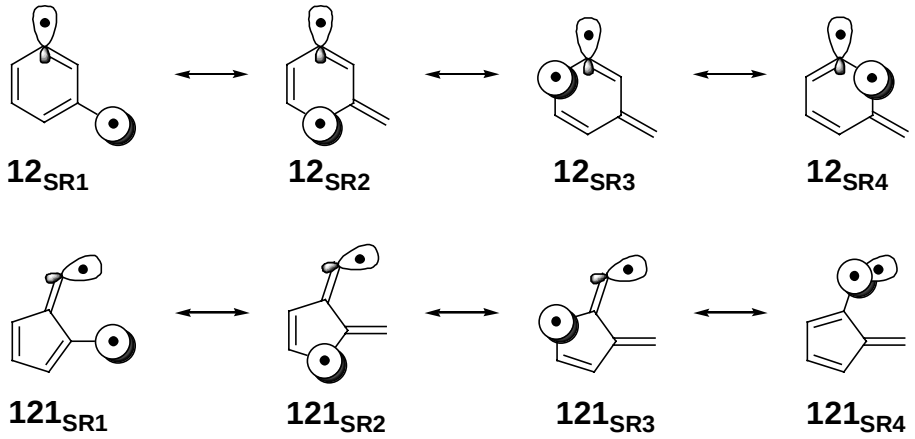


Abbildung 49. Spinresonanzstrukturen für die offenschaligen **12** und **121**

Während das σ-Radikal-Elektron auf sein sp^2-Hybridorbital beschränkt ist und weder mit anderen Bindungen noch mit anderen Orbitalen, inklusive des π-Systems, wechselwirken kann, zeigt das π-Radikal-Elektron die Delokalisierungen, wie sie typisch für Benzyl- oder Allyl-Systeme sind. Die Konsequenzen für **12** sind deshalb nicht dramatisch, da das aromatische Elektronensextett nicht sehr effektiv mit dem Benzyl-Radikal wechselwirkt. Deshalb ist auch die Spinresonanz, wie sie in $\mathbf{12_{SR1}}$ dargestellt ist, die dominante Repräsentation der Spindichte für das Myers-Saito-Produkt, gefolgt von $\mathbf{12_{SR3}}$ und danach $\mathbf{12_{SR2}}$ und $\mathbf{12_{SR4}}$ zu gleichen Teilen (Abb. 50). Das Schmittel-Produkt zeigt jedoch ein ganz anderes Bild. Dort ist $\mathbf{121_{SR1}}$ die Repräsentation mit der geringsten Bedeutung und ist für die tatsächliche π-Radikaldichte unbedeutend, die am besten durch $\mathbf{121_{SR3}}$ und danach $\mathbf{121_{SR2}}$ beschrieben wird. Deshalb ist auch die Energie geringer als im Fulven-Biradikal **97** der C^1-C^5-Endiincyclisierung, in der beide σ-Radikal-Elektronen in ihren Orbitalen lokalisiert sind, und folglich ist der Energieunterschied 30.8 kcal mol^{-1}, der nicht durch unterschiedliche Stabilitäten der Edukte erklärt werden kann ($\Delta E_{Eninallen/Methylendiin}$ = 2.9 kcal mol^{-1}), sondern sich allein aus der π-Allylstabilisierung ergibt.

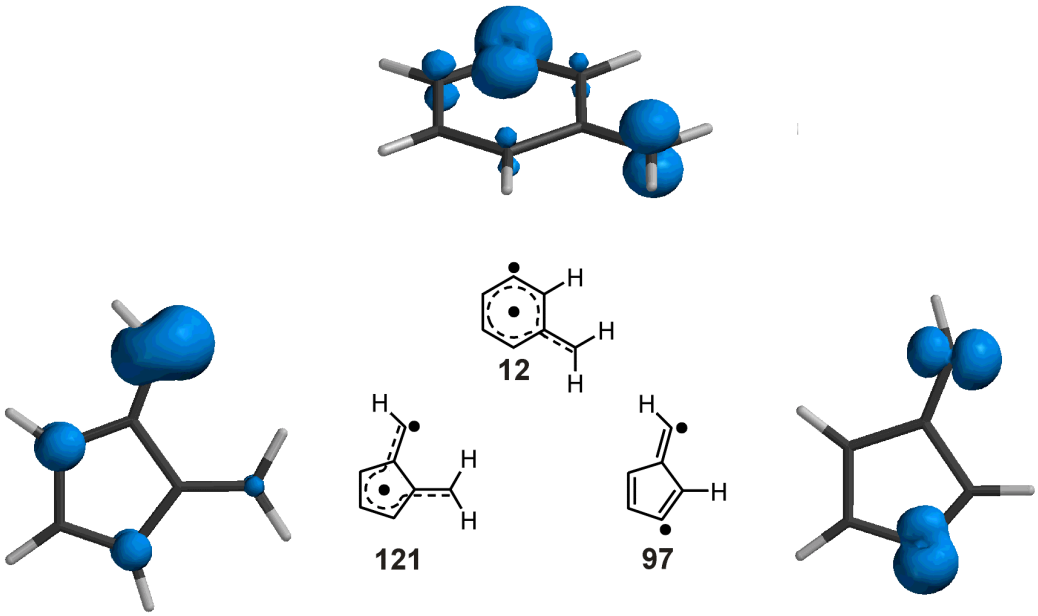


Abbildung 50. Triplett Spindichten im Myers-Saito- **12**, Schmittel- **121** und Fulven-Biradikal **97**

Andere Cyclisierungen des Eninallens **11** sind, wie schon erwähnt, nur zwischen den sp-hybridisierten Acetylen- und den sp^2-hybridisierten Allenkohlenstoffatomen möglich und führen alle vier zu σ,σ-Biradikalen, die in der Energie entsprechend weit über den σ,π-Biradikalen stehen.

Die C^1-C^7-Cyclisierung zum siebengliedrigen Biradikal (Cycloheptatrien-Biradikal, **126**) durch Bindungsbildung zwischen den endständigen Kohlenstoffatomen in **11** ist 32.9 kcal mol^{-1} endotherm und entsprechend ist **126** ~24 kcal mol^{-1} instabiler als das Schmittel-Produkt **121** (Tab. 14). Da **121** bereits nicht als Produkt bei der Cyclisierung von **11** zu beobachten war, ist die Bildung von **126** ebenfalls unwahrscheinlich. Der Übergangszustand **130** (37.9 kcal mol^{-1}) liegt jedoch nur ~9 kcal mol^{-1} über **132** für die Schmittel-Reaktion, und deshalb ist die Synthese substituierter Derivate von **126** zumindest nicht unmöglich, vorausgesetzt die richtigen Substituenten können gefunden werden. Der ÜZ **130** hat wie die der Schmittel- und Myers-Saito-Reaktion keinen Biradikalcharakter. Wie für das Myers-Saito- und das Schmittel-Produkt gibt es auch für das Cycloheptatrien-Biradikal eine geschlossenschalige Lösung (**136**, Abb. 51). Da die Geometrien von **126** und **136** sich nicht wesentlich unterscheiden, ist **136** auch nur ~2 kcal mol^{-1} höher in der Energie als sein offenschaliges Gegenstück (Tab. 14).

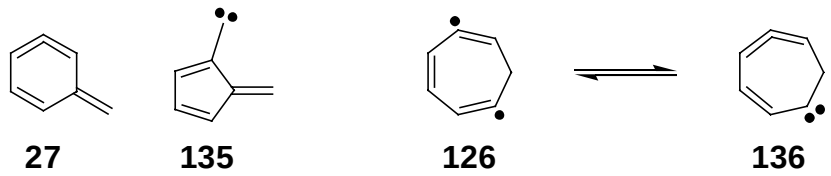


Abbildung 51. Geschlossenschalige Varianten aller Cyclisierungsmöglichkeiten von **11**

Tabelle 14. Barrieren und Reaktionsenthalpien (Δ_0H) der Cyclisierungspfade von Eninallen **11** (in kcal mol^{-1})

Struktur	BLYP/6-31G*	BD(T)/cc-pVDZ[a]
11	0.0	0.0
33	18.8	20.7
12	−9.6	−13.6
27	–4.4	–10.3
132	26.2	28.8
121	12.9	8.8
135	17.8	15.6
130	36.6	37.9
126	34.9	32.9
136	36.3	34.9

[a] Geometrien und ZPVE-Korrekturen aus BLYP/6-31G*

Andere Cyclisierungsarten für **11** führen nicht zu stabilen offenschaligen Singulett-Biradikalen. Genaue Betrachtungen der C^3–C^7 und C^1–C^6 Cyclisierungs-Reaktionskoordinaten zeigen einen monotonen Energieanstieg für kleiner werdende C-C Abstände (Abb. 52); die C^3-C^6 Cyclisierung ist ebenfalls nicht zugänglich.

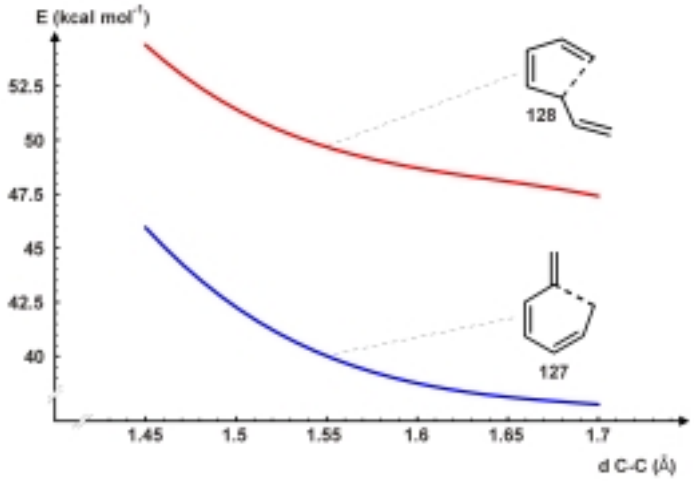


Abbildung 52. Energiehyperflächen der C^3–C^7 und C^1–C^6 Cyclisierungen auf BLYP/6-31G*

Benzannelierung. Das benzannelierte Eninallen (1-Ethinyl-2-propa-1,2-dienylbenzol, **122**) zeigt dieselben Cyclisierungsreaktionen wie das Stammsystem. Das benzannelierte Myers-Saito-Produkt **137** (−5.8 kcal mol^{-1}) liegt energetisch ungünstiger als das des Stammsystems, da die Aromatizität im Produkt durch den bereits vorhandenen Benzolring verringert ist (Abb. 53, 54; Tab. 15). Im geschlossenschaligen Produkt **138** ist die Aromatizität durch das *ortho*-chinoide System weitgehend aufgehoben, so daß die Energie 7.2 kcal mol^{-1} höher liegt als in **137**. Da das benzannelierte Schmittel-Produkt **139** nicht durch Cycloaromatisierung gebildet wird, ist die Energie mit 9.4 kcal mol^{-1} nahezu dieselbe wie im Stammsystem (~0.6 kcal mol^{-1} stabiler, Abb. 54). Auch hier leidet das entsprechende geschlossenschalige Produkt **140** an der Aufhebung der Aromatizität und liegt 15.7 kcal mol^{-1} höher in der Energie. Barriere und Reaktionsenthalpie zum Benzocycloheptatrien-Biradikal **141** verändern sich wenig gegenüber der Stammreaktion. Im Gegensatz zur Stammreaktion hat der Übergangszustand jedoch Biradikalcharakter. Eine geschlossenschalige Variante existiert vom benzannelierten siebengliedrigen Ring nicht. Die fehlenden drei Reaktionspfade gibt es auch für **122** nicht.

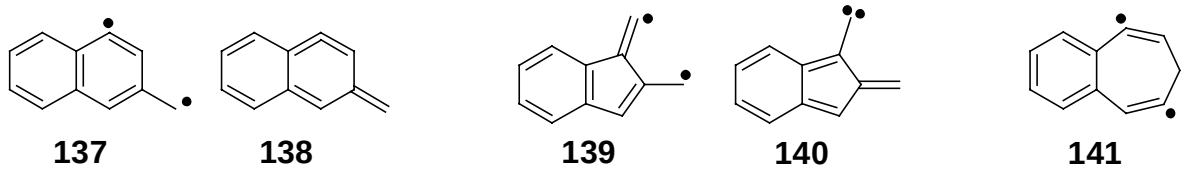


Abbildung 53. Offen- und geschlossenschalige Cyclisierungsprodukte von **122**

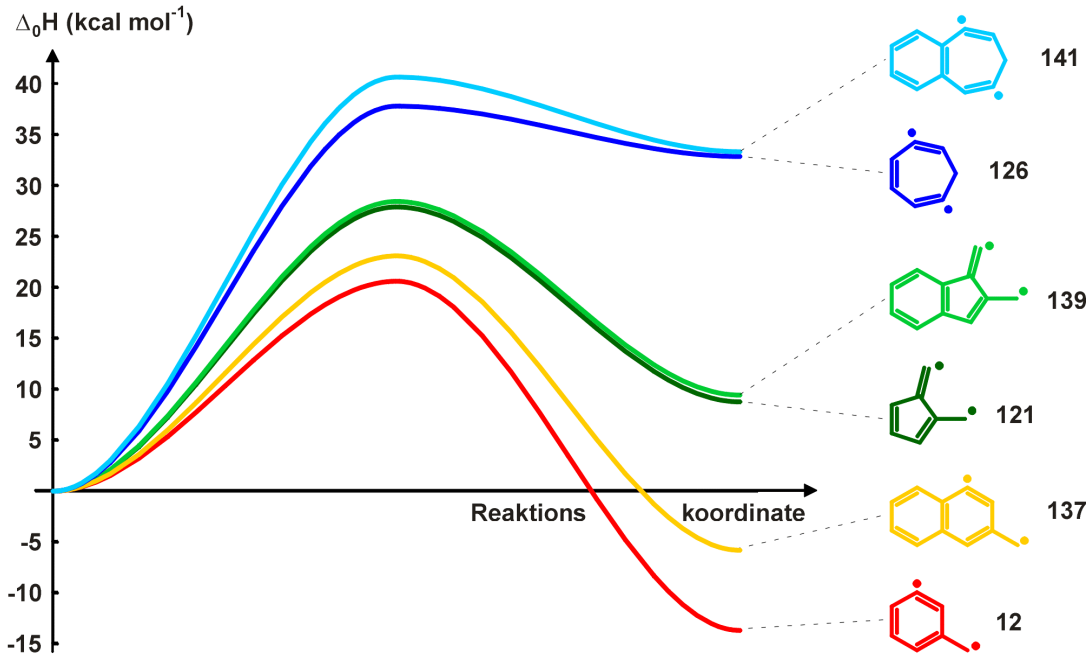


Abbildung 54. Vergleich der Potentialhyperflächen der Cyclisierungen von **11** und **122**

Tabelle 15. Barrieren und Reaktionsenthalpien (Δ_0H) der Cyclisierungspfade des benzannelierten Eninallens **122** (in kcal mol^{-1}).

Struktur	BLYP/6-31G*	BD(T)/cc-pVDZ[a]
122	0.0	0.0
122→137	19.5	23.1
137	−4.5	−5.8
138	4.7	1.4
122→139	25.2	28.4
139	11.9	9.4
140	21.7	25.1
122→141	36.7	40.7
141	35.5	33.3

[a] Geometrien und ZPVE-Korrekturen aus BLYP/6-31G*.

Ringspannung. Wie bei den cyclischen Endiinen **99a-h** sollte die Ringspannung in den cyclischen Eninallenen **123a-f** eine Verringerung der Cyclisierungsbarriere und somit eine Reaktivitätserhöhung bewirken. Ein weiterer Aspekt ist die Möglichkeit, daß durch Ringspannungseffekte die Schmittel-Cyclisierung gegenüber der Myers-Saito-Cyclisierung favorisiert wird und statt der Benzocycloalken-Biradikalen **124a-f** die 4*H*-Cyclopentacycloalken-Biradikale **125a-f** gebildet werden (Abb. 54).

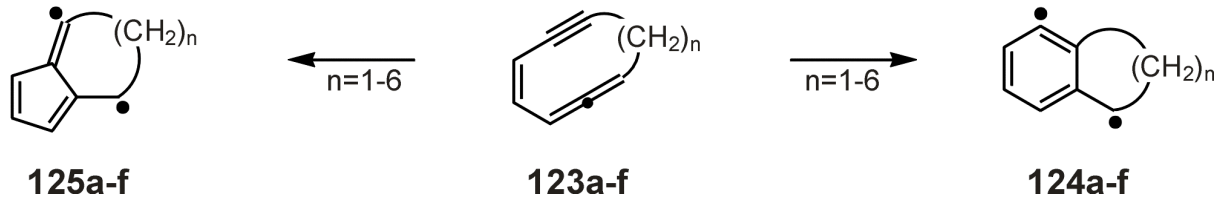


Abbildung 55. Ringschlußreaktionen der cyclischen Endiine **123a-f**

Der siebengliedrige Ring **123a**, in dem der terminale acetylenische Kohlenstoff direkt mit dem allenischen verbunden ist, stellt einen Sonderfall dar, denn weder für das Myers-Saito- (**124a**) noch für das Schmittel-Produkt **125a** ergibt sich ein offenschaliges Biradikal. Beide Strukturen existieren nur als geschlossenschalige Moleküle. Mit einer Barriere von 9.1 kcal mol^{-1} zu **124a** und einer Enthalpie von 9.0 kcal mol^{-1} ist die Rückreaktion sehr schnell und damit die Bildung des hochgespannten Benzocyclopropen-Biradikals **124a** eher unwahrscheinlich (Tab. 16, Abb. 56). Das Schmittel-Produkt **125a** scheint mit einer Barriere von 24.0 kcal mol^{-1} und einer Enthalpie von 14.0 kcal mol^{-1} experimentell erreichbar, ist jedoch ebenfalls sehr gespannt aufgrund des gebildeten viergliedrigen Ringes.

Beim achtgliedrigen **123b** sind beide Barrieren kleiner als die der Stammreaktionen. Die Barriere zu **125b** ist dabei mit 15.2 kcal mol^{-1} um 2.6 kcal mol^{-1} kleiner als die zu **124b**. Mit nur 0.5 kcal mol^{-1} Reaktionsenthalpie für **125b** sollte aus **123b** ausschließlich das Schmittel-Produkt gebildet werden und nicht **124b**, das in seiner Enthalpie 3.3 kcal mol^{-1} über **125b** liegt. Für beide Produkte **124b** und **125b** existiert jeweils auch ein geschlossenschaliges Pendant, die aber beide höher in der Energie liegen (5.7 bzw. 2.1 kcal mol^{-1}).

Die Barrieren des neungliedrigen Rings **123c** sind beide noch einmal niedriger als die von **123b**. Sie sind mit 14.2 kcal mol^{-1} zu **124c** und 12.3 kcal mol^{-1} zu **125c** die kleinsten aller cyclischen Eninallene, da bei beiden Produkten die vorteilhafte Kombination von einem fünf- und einem annelierten sechsgliedrigen Ring gebildet wird. Auch hier ist das Schmittel-Produkt bevorzugt, es wird jedoch mit 4.2 kcal mol^{-1} endotherm gebildet, während **124c** eine Exothermie von –11.8 kcal mol^{-1} besitzt. Unter kinetischer Kontrolle sollte sich aber trotzdem bevorzugt **125c** bilden. Die geschlossenschaligen Reaktionsprodukte haben etwa denselben Energieunterschied zu den offenschaligen wie bei **123b**.

Beim zehngliedrigen Ring **123d** sind die Produktverhältnisse wie beim Stammsystem, obwohl beide Barrieren im Vergleich immer noch kleiner sind. Da jedoch die Barriere nach **124d** 5.8 kcal mol^{-1} und die Reaktionsenthalpie 19.0 kcal mol^{-1} kleiner sind als die zu **125d**, ist eine Bildung des Schmittel-Produktes ausgeschlossen. Zum elfgliedrigen **123e** hin ist der Unterschied in der Barriere noch etwas größer geworden. Die Energien von **123e** entsprechen im großen und ganzen denen des Stammsystems, während sie im zwölfgliedrigen **123f** schon darüberliegen und hohe Temperaturen zum Cyclisieren benötigen. Nichtsdestotrotz wird auch dort das Myers-Saito-Produkt bevorzugt gebildet.

Bei den geschlossenschaligen Cyclisierungsprodukten von **123d-f** ist anzumerken, daß der Energieunterschied bei den Myers-Saito-Produkten abnimmt (**124c**: 5.7 kcal mol^{-1}; **124f**: 2.5 kcal mol^{-1}), während er bei den Schmittel-Produkten zunimmt (**125d**: 1.3 kcal mol^{-1}; **125f**: 6.1 kcal mol^{-1}). Die biradikalischen Produkte sind aber in jedem Fall energetisch günstiger.

Die Ringe **123d-f** können als Cyclisierungsprodukt auch Cycloheptatrien-Biradikale bilden, die jedoch mit Reaktionsenthalpien von 37.1, 42.0 und 41.3 kcal mol^{-1} weit oberhalb der anderen beiden Reaktionspfade liegen und experimentell wohl unzugänglich sein sollten.

Tabelle 16. Barrieren und Reaktionsenthalpien (ΔG_{298}) der Eninallene **123a-f**, berechnet auf dem BLYP/6-31G* Nivau (in kcal mol^{-1})

Ringgröße		**123**	**123→124** **123→125**	**124** **125**	**Geschlossenschalige Produkte**
7-Ring	**a**	0.0	9.1	—	9.0
			24.0	—	14.0
8-Ring	**b**	0.0	17.8	3.8	9.5
			15.2	0.5	2.6
9-Ring	**c**	0.0	14.2	–11.8	–6.1
			12.3	4.2	5.5
10-Ring	**d**	0.0	16.6	–11.6	–6.4
			22.4	7.4	12.9
11-Ring	**e**	0.0	18.3	–3.7	–2.0
			27.6	15.2	21.3
12-Ring	**f**	0.0	23.7	–0.2	2.3
			28.4	26.0	30.0
Stammsystem	**11**	0.0	20.2	–7.8	–2.5
			27.7	14.2	19.4

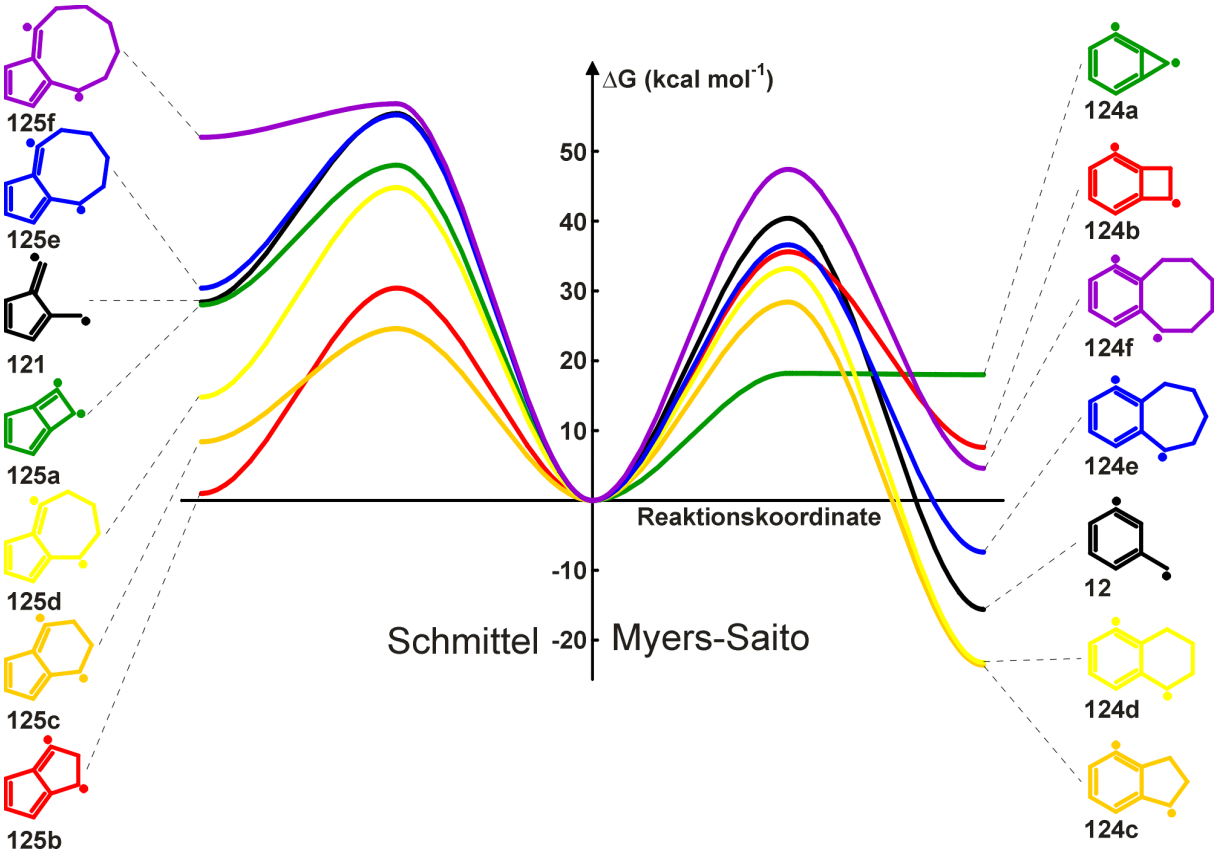


Abbildung 56. Vergleich der Barrieren und Enthalpien für die Cyclisierungen der Eninallene **123a-f** im Vergleich mit dem Stammsystem **11**

2.4.3 Die Cyclisierung von Hexa-1,3-dien-5-in ("Hopf-Cyclisierung")

Die thermische Cyclisierung von Hexa-1,3-dien-5-in-Derivaten **142** ist von großer Wichtigkeit für die Synthese von schüsselförmigen Molekülen, wie z.B. Corannulen[185-187] **143** (Abb. 57) und Semibuckminsterfulleren.[188] Die eingehende Untersuchung und das genaue Verständnis der Stammreaktion wird bei der Optimierung und Erweiterung dieser Synthesestrategie helfen.

Im Jahre 1969 konnten Hopf und Musso zeigen, daß Hexa-1,3-dien-5-in **89** thermisch zu Benzol **96** cycloisomerisiert.[189] Die Reaktion beginnt ab einer Temperatur von 274°C, bei der sich ein Isomerisierungsgleichgewicht zwischen **(*E*)-89** und **(*Z*)-89** einstellt. Aus rein geometrischer Sichtweise wurde dabei **(*Z*)-89** als die Spezies benannt, die die Cyclisierung eingeht und nicht **(*E*)-89** (Abb. 57).

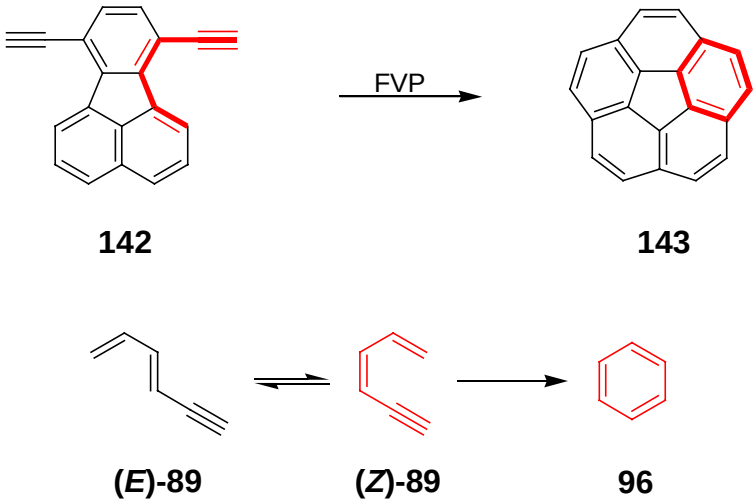


Abbildung 57. Synthese des schüsselförmigen Corannulen **143** aus dem Hexa-1,3-dien-5-in-Derivat **142** und die thermische Cycloisomerisierung von **(*Z*)-89** zu **96**

Da **89** und **96** dieselbe Anzahl von Atomen besitzen, muß vor oder nach der Cyclisierung eine Wasserstoffverschiebung stattfinden. Abbildung 58 zeigt die wahrscheinlichsten Reaktionspfade, die die Strukturen **89** und **96** verbinden:

- [1,2]-H-Shift zum Vinyliden-Carben **144** und weiter zu **96**
- thermische Cyclisierung unter Umlagerung des π-Systems zu Isobenzol (1,2,4-Cyclohexatrien) **90** und anschließendem H-Shift zu **96**
- thermische Cyclisierung zum Biradikal **91** und anschließendem H-Shift zu **96**
- Addition eines H-Radikals (**145**), Cyclisierung und anschließender Verlust von $H^{\bullet}$ zu **96**

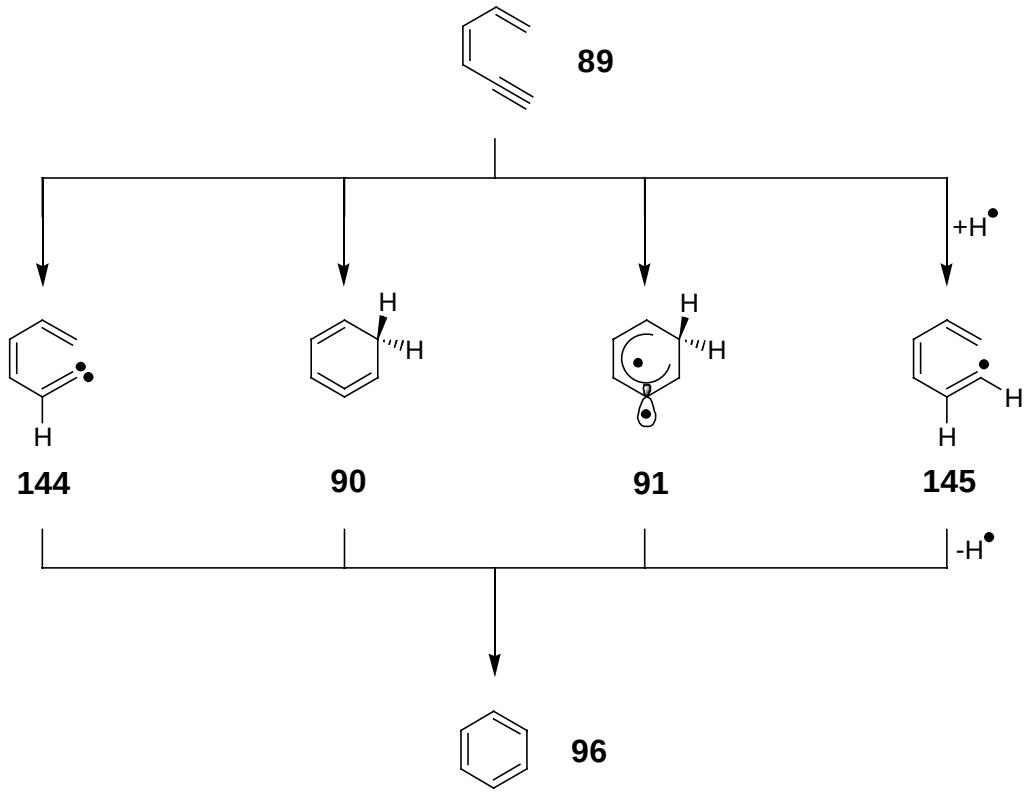


Abbildung 58. Reaktionspfade für die Cycloisomerisierung von **89** zu **96**

Experimentelle und theoretische Studien berichten, daß bei niedrigeren Temperaturen (200-400°C) hauptsächlich die Intermediate **90** oder **91** gebildet werden.[26,190,191] Die genaue Rolle von Allen **90** und Biradikal **91** ist allerdings noch unklar.[192,193] Bei höheren Temperaturen sind Prozesse bevorzugt, die über Intermediate wie **144** und **145** gehen, was sich an der vermehrten Bildung von Pentafulven als Nebenprodukt bemerkbar macht.[194-198]

Im Hinblick auf die Bildung von Fulleren-ähnlichen Teilstrukturen oder "*building blocks*" ist der Effekt der Benzannelierung auf Barriere und Enthalpie ebenso entscheidend. Wie bereits beschrieben, erhöht die Benzannelierung die Barriere der Bergman-Reaktion des Endiins kaum, die Reaktionsenthalpie dagegen erhöht sie um fast 10 kcal mol^{-1}.[119,129,150,156,158] Da die Cycloisomerisierung von **89**, im Gegensatz zur Bergman-Reaktion, offensichtlich kein einstufiger Prozeß ist, ist der Effekt der Benzannelierung nicht abzuschätzen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Verhalten der Dienin-Einheit bei der Einbindung in ein carbocyclisches System. Die strukturell ähnlichen cyclischen Endiine **99a-h** zeigen eine deutliche Abhängigkeit zwischen Ringspannung und Cyclisierungsbarriere.[32,33] In Analogie zur Bergman-Reaktion von **99a-h** sollten auch einige der kleineren Dienin-Ringe **146a-h** eine niedrigere Barriere als das Stammsystem aufweisen (Abb. 59).

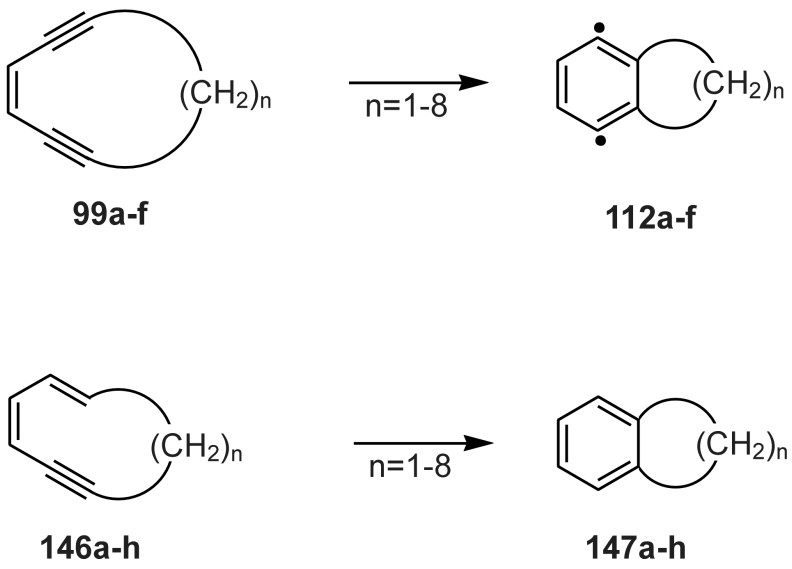


Abbildung 59. Schematische Darstellung der Endiin- (**99a-h**) bzw. Dienin-Ringverbindungen (**146a-h**) und deren Cyclisierungsprodukte (**112a-h**, **147a-h**)

Die Synthese von Cycloocta-1,3-dien-5-in **146b** ausgehend von Selendiazol **148** ist das erste Beispiel für ein cyclisches Dienin.[199,200] Der hochgespannte Ring **146b** konnte nach der Thermolyse von **148** bei 180 °C nur in Spuren detektiert werden, seine Bildung jedoch indirekt durch sein Cycloisomerisierungsprodukt Benzocyclobuten **147b** bewiesen werden (Abb.). Neben **146b** ist das einzige andere in der Literatur erwähnte cyclische Dienin Cyclodeca-1,3-dien-5-in **146d**, allerdings ist die NMR-spektroskopische Strukturzuweisung zweifelhaft.[201,202]

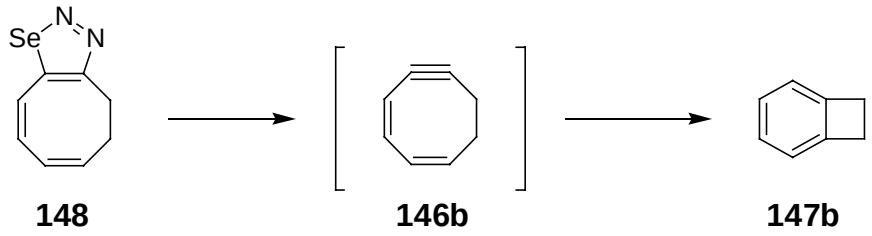


Abbildung 60. Synthese des nicht isolierbaren **146b** ausgehend von Selendiazol **148** und dessen Cyclisierungsprodukt **147b**

Im folgenden Kapitel wird die Cycloisomerisierung des Stammsystems (*Z*)-Hexa-1,3-dien-5-in **89** zu Benzol **96** im Detail untersucht, einschließlich aller möglichen Zwischenstufen und Übergangszustände. Die berechneten Daten werden mit experimentellen verglichen und daraus sollen Rückschlüsse auf die Beteiligung von Isobenzol **90** oder dem Biradikal **91** gezogen werden. Weiterhin wird der Effekt der Benzannelierung auf die

Cycloaromatisierung untersucht und Voraussagen für diese bisher nicht energetisch vermessene Reaktion gemacht.

Abschließend werden die Ringspannungseffekte auf die Cycloisomerisierung theoretisch auf der Basis der (*E*,*Z*)-Hexa-1,3-dien-5-in-Ringe **146a-h** diskutiert und die Resultate dann den entsprechenden experimentellen Daten gegenübergestellt.

Stammsystem. Das Stammsystem (*Z*)-Hexa-1,3-dien-5-in **89** kann entlang verschiedener Pfade cycloisomerisieren, bei niedrigeren Temperaturen (200-400°C) wird jedoch der elektrocyclische Ringschluß bevorzugt (*via* **90** oder **91**, Abb. 61). Frühere Arbeiten zeigen uneinheitliche Ergebnisse, was das Intermediat auf diesem Reaktionspfad betrifft. Die ersten experimentellen Berichte schlagen Isobenzol **90** vor,[203] eine erste semiempirische Studie gibt Hinweise darauf, daß das Biradikal **91** kein Grundzustand, sondern ein Übergangszustand zwischen den beiden enantiomeren Isobenzol-Strukturen **(*S*)-90** und **(*R*)-90** (C_1 Punktgruppe) ist.[204] Anhand der gemessenen Standardbildungsenthalpien wurde später das Biradikal **91** als Intermediat favorisiert.[26]

Eine sehr detaillierte B3LYP/6-31G* Studie hat sich vor kurzem dieser Fragestellung angenommen.[205] Diese Berechnungen, die mit eigenen BLYP/6-31G* Resultaten sehr gut übereinstimmen, zeigen, daß das Biradikal **91** wirklich ein Übergangszustand für die Enantiomerisierung von **90** ist. Während sich die B3LYP Studie auf die Isomerisierung von **90** zu **96** konzentriert, wird hier eher auf die Reaktionen und Reaktivitäten von **89** eingegangen. Folglich cyclisiert Dienin **89** zu Isobenzol **90**, das *via* **91** racemisiert (Abb. 61).

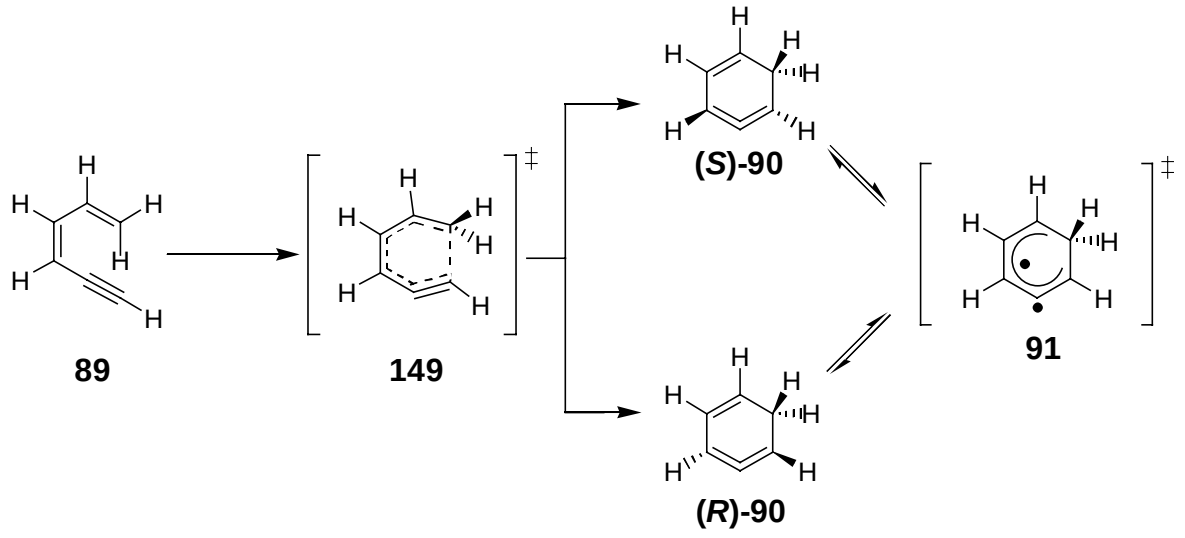


Abbildung 61. Cyclisierung von Dienin **89** zu den Isobenzolen **(*S*)-90** und **(*R*)-90**, die durch den Biradikal-ÜZ **91** verbunden sind

Die Barriere zwischen **89** und **90** ist 29.2 kcal mol^{-1} auf BLYP/6-31G* und 31.7 kcal mol^{-1} auf BD(T)/cc-pVDZ Niveau, was mit dem experimentellen Wert von 30.3 kcal mol^{-1} sehr gut übereinstimmt (Tab. 17). Die Bildungsenthalpie des Zwischenproduktes wurde experimentell mit 20.4 kcal mol^{-1} bestimmt und korreliert damit am besten mit den Werten für das Biradikal **91** (BLYP: 18.5 kcal mol^{-1}, BD(T): 17.1 kcal mol^{-1}). Allerdings konnten erweiterte Berechnungen mit mehreren verschiedenen Methoden [BLYP, G96LYP, BPW91, HF, MP2, CASSCF(8,8) mit einem 6-31G* Basissatz] zeigen, daß das planare **91** wirklich ein Übergangszustand ist (NImag = 1), in dem der imaginäre Vektor und zusätzliche IRC (*intrinsic reaction coordinates*) Berechnungen darauf hindeuten, daß sich die allenischen Wasserstoffatome aus der Ebene heraus zu einem verdrehten Allen bewegen. Folgt man dem Pfad des Diederwinkels dieser Wasserstoffatome von 0° (**91**) bis 98° (**90**) indem man den Winkel konstant hält, den Rest des Moleküls mit BLYP/6-31G* optimiert und anschließend BD(T)/cc-pVDZ Einzelpunktenergien darauf berechnet, so zeigt sich die Natur des Übergangszustandes ohne jeden Zweifel (Abb. 62). Der Triplett-Zustand liegt 1.9 kcal mol^{-1} über dem offenschaligen Singulett und ist ein echtes Minimum. Zusätzlich zeigt eine IRC Berechnung von ÜZ **149**, daß **89** und Allen **90** miteinander verbunden sind.

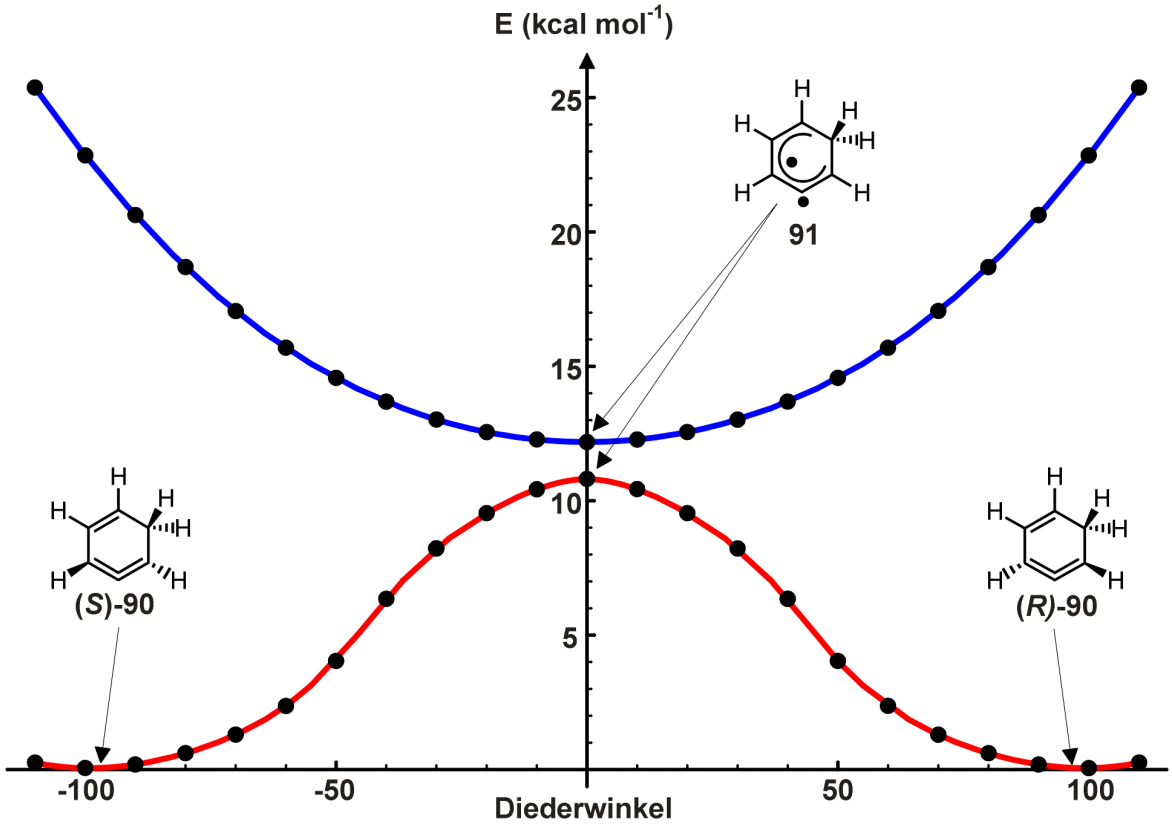
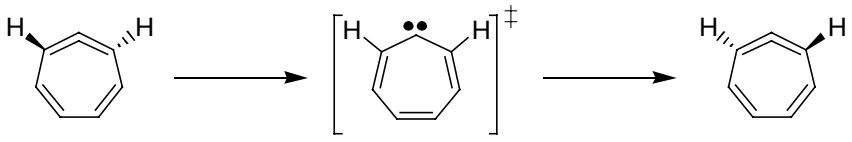


Abbildung 62. Singulett (rot) und Triplett (blau) Energiehyperflächen von **90** in Abhängigkeit vom Diederwinkel. Alle Punkte sind BD(T)/cc-pVDZ//BLYP/6-31G* Einzelpunktenergien

Diese Situation erinnert an die Enantiomerisierung von 1,2,4,6-Cycloheptatetraen **150** *via* das Singulett Cycloheptatrienyliden **151** (Abb. 63).[206-208] Das Carben **151** kann als Einzentren-Biradikal angesehen werden, das lange Zeit als Intermediat galt. Jetzt ist allerdings bekannt, daß nur der Triplett-Zustand ein Intermediat, alle Singuletts jedoch Übergangszustände sind.



(*R*)-150 **151** **(*S*)-150**

Abbildung 63. Racemisierung von 1,2,4,6-Cycloheptatetraen **150** über das planare Cycloheptatrienyliden **151**

Im Gegensatz zu früheren Berechnungen liegt der Biradikal-ÜZ **91** höher in der Energie (5.9 kcal mol^{-1} auf BLYP und 7.9 kcal mol^{-1} auf BD(T) über **90** verglichen mit ~2 kcal mol^{-1}), die Racemisierung findet jedoch immer noch schnell statt.[204,205] Die Differenz von ca. 10 kcal mol^{-1} zwischen Theorie und Experiment ist jedoch noch nicht geklärt, deshalb scheinen mehr Experimente zur Cyclisierung von **89** nötig. Für die Isomerisierung von **90** zu **96** sind mehrere Reaktionspfade denkbar (Abb. 64):

- Direkte [1,5]-Wasserstoffverschiebung vom sp^3-hybridisierten zum allenischen Kohlenstoff *via* Übergangszustand **154** (Pfad 1)
- [1,2]-Wasserstoffverschiebung vom sp^3-hybridisierten Kohlenstoff *via* ÜZ **153** zu Biradikal-Intermediat **159** und anschließendem [1,4]-H Shift *via* **160** zu **96** (Pfad 2)
- [1,2]-Wasserstoffverschiebung vom sp^3-hybridisierten Kohlenstoff *via* ÜZ **152** zum allenischen Kohlenstoff unter Bildung des Intermediats **156/157** und anschließendem [1,2]-H Shift *via* **158** zu **96** (Pfad 3)
- [1,2]-Wasserstoffverschiebung des allenischen Wasserstoffs *via* ÜZ **155** zum selben Intermediat **156/157** und anschließendem [1,2]-H Shift *via* **158** zu **96** (Pfad 4)

Wie bereits erwähnt, ist Pfad (3) der energetisch günstigste. Mit einer Barriere von 38.8 kcal mol^{-1} für BLYP und 38.4 kcal mol^{-1} für BD(T) ausgehend von **89** ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 40.5 kcal mol^{-1}. Die Barriere des vielleicht offensichtlichsten Pfades (1) ist noch ~16 kcal mol^{-1}, die von Pfad (4) mehr als 34 kcal mol^{-1} höher als die Barriere für Pfad (3). Die erste Barriere in Pfad (2) ist nur ~5 kcal

mol^{-1} höher als in (3), eine zweite Barriere von jedoch mehr als 26 kcal mol^{-1} höher macht diese Reaktion ebenfalls energetisch ungünstig.

Die Struktur des Intermediats **156/157** ist schwer zu charakterisieren. Die BLYP Energien scheinen auf das Biradikal **156** hinzudeuten, während die BD(T)-Daten auf die carbenoide Struktur **157** als Grundzustand hinweisen. Weil sich die Energiedifferenzen innerhalb der Fehlergrenzen der Berechnungen befinden ist eine klare Aussage nicht möglich. Da die Singulett-Triplett-Lücke aber nur 1.9 kcal mol^{-1} groß ist, scheint eine biradikalische Beschreibung des Zwischenproduktes angezeigt. Die Barriere des zweiten [1,2]-H Shiftes ist sehr klein (BLYP: 4.4 kcal mol^{-1} über **156**; BD(T): 0.4 kcal mol^{-1} über **157**) und war deshalb experimentell nicht zu bestimmen. Die Gesamt-Reaktionsenthalpie der Cycloisomerisierung von **89** zu **96** (Expt.: –64.9 kcal mol^{-1}) stimmt wiederum gut mit den berechneten Werten überein (BLYP: –65.1 kcal mol^{-1} und BD(T): –67.9 kcal mol^{-1}).

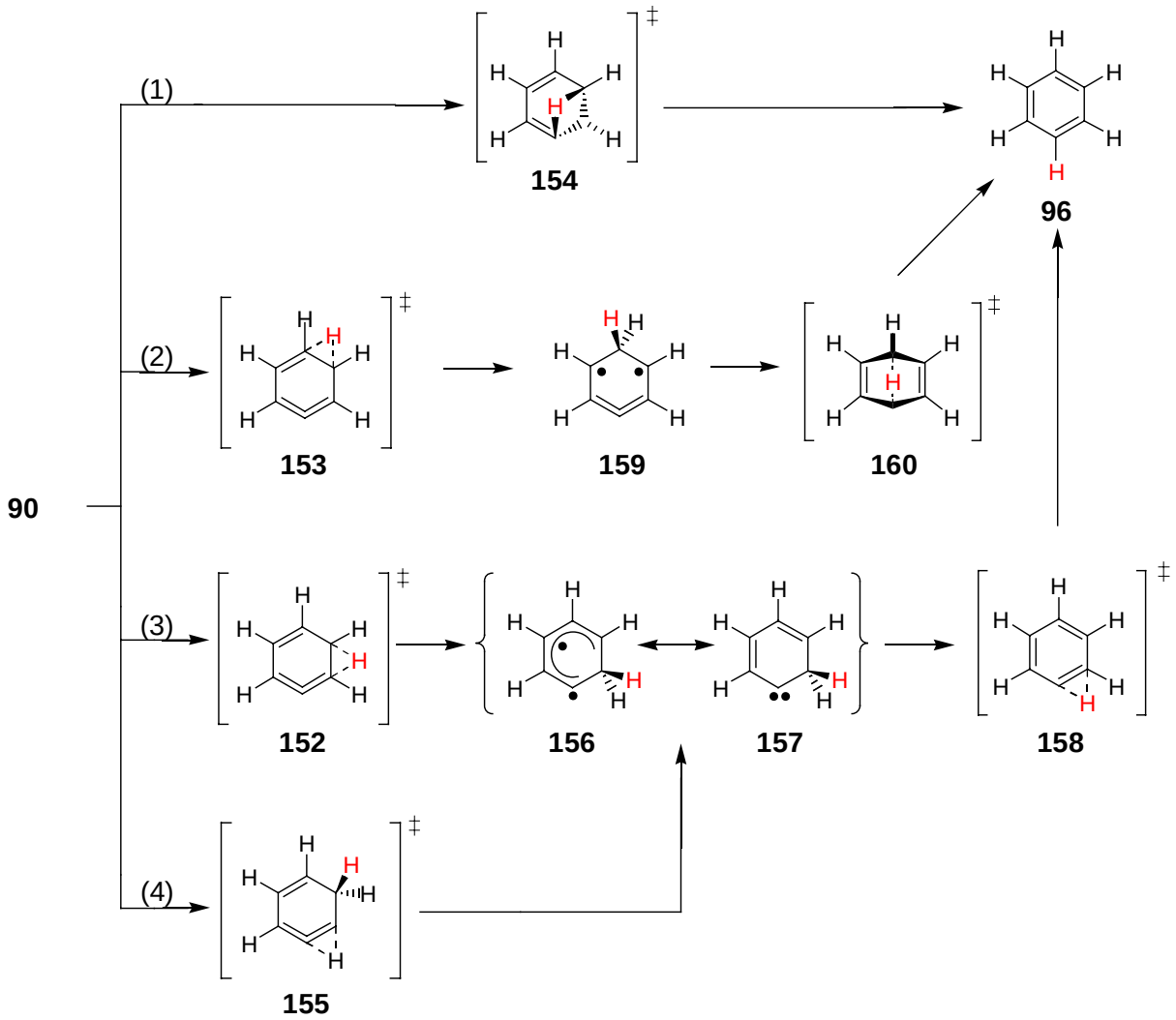
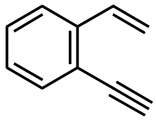


Abbildung 64. Isomerisierungs-Pfade von Isobenzol **90** zu Benzol **96**

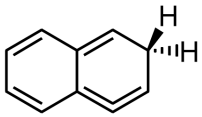
Tabelle 17. Ergebnisse der berechneten Energien für die Cycloisomerisierung von **89** verglichen mit experimentellen Daten (alle Enthalpien in kcal mol^{-1}).

Struktur	$\Delta_R H_{298}/\Delta H^{\ddagger}_{623}$ BLYP/6-31G*	$\Delta_R H_{298}/\Delta H^{\ddagger}_{623}$ BD(T)/cc-pVDZ	Experiment[26]
89	0.0	0.0	0.0
149	29.2	31.7	30.3
90	12.6	7.9	20.4
91	18.5	17.1	
152	38.8	38.4	40.5
153	44.1	45.8	
154	58.5	54.6	
155	74.4	75.0	
156	19.8	22.0	—
157	20.6	21.3	—
158	24.2	21.7	—
159	21.5	22.6	—
160	65.3	58.8	—
96	–65.1	–67.9	–64.9

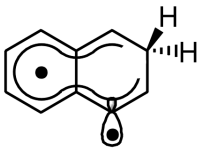
Benzannelierung. Für das benzannelierte System sind experimentelle Daten noch nicht verfügbar und deshalb sind genaue Voraussagen über die Cyclisierung von **161** äußerst nützlich. Die Benzannelierung beeinflußt die Cyclisierungsbarriere kaum (BLYP: 32.1 kcal mol^{-1}, BD(T): 36.4 kcal mol^{-1}) und liegt deshalb nur wenig höher als beim Stammsystem (Tab. 18). Der Effekt auf das Cyclisierungsprodukt **162** oder **163** ist hingegen gravierend. Das Biradikal **163** ist, im Gegensatz zum Stammsystem, kein ÜZ sondern ein stabiler Grundzustand und liegt in der Energie noch unterhalb der des Allens **162** (BLYP: 2.5 kcal mol^{-1}, BD(T): 2.1 kcal mol^{-1}). Eine Erklärung dafür kann die Vergrößerung des System sein, über das sich das benzylische π-Elektron in **163** delokalisieren kann, während **162** seine Aromatizität beim Ausbilden eines *ortho*-chinoiden Systems einbüßt (Abb. 65). Verglichen mit dem Stammsystem haben beide Strukturen **162** und **163** eine höhere Energie.



161



162



163

Abbildung 65. Das benzannelierte Dienin **161** und dessen Cyclisierungsprodukte **162** und **163**

Die weitere Isomerisierung zu Naphthalin **164** findet ebenfalls über zwei aufeinanderfolgende [1,2]-Wasserstoffverschiebungen statt. Die Barrieren der anderen Reaktionspfade sind zu hoch, als daß sie eine Rolle im H-Transfer spielen könnten. Die höhere Barriere des zweistufigen Shifts (BLYP: 44.1 kcal mol^{-1}, BD(T): 46.0 kcal mol^{-1}) liegt 6 kcal mol^{-1} über der entsprechende des Stammsystems, was eine erhöhte Reaktionstemperatur bedeutet. Das Zwischenprodukt **165/166** stellt wiederum ein Problem dar (ein Biradikal **165** auf BLYP, auf BD(T) aber ein Carben **166**). Die Barriere zwischen **165/166** und **164** ist sehr niedrig und kann experimentell nicht bestimmt werden. Die Gesamt-Reaktionsenthalpie ist ein wenig kleiner als die der Stammreaktion (~60 kcal mol^{-1} *vs.* ~67 kcal mol^{-1}), da im Edukt **161** schon ein Aromat vorhanden ist. Während **89** die volle aromatische Stabilisierungsenergie beim Ausbilden von **96** bekommt, ist bei **161** nur ein Teil der Energie zugänglich wenn aus dem schon aromatischen **161** Naphthalin **164** entsteht.

Tabelle 18. Ergebnisse der berechneten Energien für die Cycloisomerisierung von **161** (alle Enthalpien in kcal mol^{-1})

Struktur	$\Delta_R H_{298}/\Delta H^{\ddagger}_{298}$ BLYP/6-31G*	$\Delta_R H_{298}/\Delta H^{\ddagger}_{298}$ BD(T)/cc-pVDZ
161	0.0	0.0
161→162	32.1	36.4
162	25.3	25.5
163	22.8	23.4
162→165	44.1	46.0
165	20.8	21.2
166	21.8	20.7
165→164	24.8	22.0
164	–59.3	–60.1

Ringspannung. In Analogie zu den Endiinen **99a-h** sollten die cyclischen Dienine **146a-h** in ihrer Reaktivität stark von der Ringspannung beeinflußt werden. Wie experimentell bekannt, cyclisieren die neun- und zehngliedrigen Endiin-Ringe **99c** und **99d** bereits bei Raumtemperatur, während das Stammsystem hohe Temperaturen benötigt ($t_{1/2} \approx 1$h bei 155 °C).[32,33,119] Der Grund für die erhöhte Reaktivität ist der Abbau von Ringspannung in den Edukten hin zu den weniger gespannten Produkten. Entsprechend sollten zumindest die kleineren (und damit gespannteren) Dienine **146** bei niedrigeren Temperaturen cyclisieren als das Stammsystem **89**.

Die folgende Untersuchung behandelt ausschließlich die (*E*,*Z*)-carbocyclischen Dienine **146a-h** und deren Cyclisierungspfade, die zu den Benzocycloalkenen **147a-h** führen, da diese Spezies in einer anderen Arbeitsgruppe synthetisiert und untersucht worden ist. Zu Vergleichszwecken wurden nur die Strukturen **(*Z*,*Z*)-146a-h** berechnet. Während **146a** und **146b** viel stabiler in der (*Z*,*Z*)- als in der (*E*,*Z*)-Konformation sind (38.2 und 16.1 kcal mol^{-1}), sind **146c** und **146d** nur noch wenig stabiler in der (*Z*,*Z*)-Form (7.7 und 2.9 kcal mol^{-1}). Für **146e** haben beide Isomere nahezu die gleiche Energie, während für die größeren Ringe **146f-h** die (*E*,*Z*)-Konformation die stabilere ist.

Die (*E*,*Z*)-Isomere **146a-h** können in der *cis*- und in der *trans*-Form auftreten (Abb. 66), wobei die kleinen Ringe erstere, die großen hingegen letztere Form bevorzugen. Die Cyclisierung zu **168a-h** kann allerdings nur vom *cis*-Konformer aus stattfinden. Wie Rechnungen an dem 14-gliedrigen Ring **146h** zeigen, ist die *trans*-Form nur 1.4 kcal mol^{-1} stabiler als die *cis*-Form, und die Barriere für die Umwandlung der Konformere ineinander beträgt nur 5.6 kcal mol^{-1}. Da **146h** als größter Ring natürlich die stabilste *trans*-Form besitzt, bevorzugen die kleineren Ringe die *cis*-Konformation oder haben eine niedrigere Barriere als **146h**. Das bedeutet, daß die *cis/trans*-Isomerisierung vor der eigentlichen Cyclisierung kinetisch vernachlässigt werden kann.

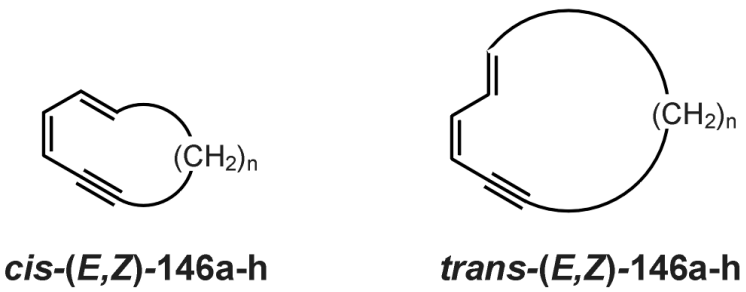


Abbildung 66. Dienine **146a-h** in *cis*- und *trans*-Konformation

Generell ergeben die (*E*,*Z*)-Isomere **146a-h** zunächst die *trans*-Allene *trans*-**168a-h** über die Übergangszustände **167a-h**, während die (*Z*,*Z*)-Isomere von **164a-h** die *cis*-Allene *cis*-**168a-h** ergeben. Die zwei diastereomeren Formen der Allene **168a-h** sind über die Biradikal-ÜZ **169a-h** miteinander verbunden (Abb. 67). Die *trans*-Allene **168a-h** gehen dann durch [1,2]-H Shift in die Intermediate **171a-h** über, die durch eine zweite [1,2]-H Verschiebung zu den entsprechenden Benzocycloalkenen **147a-h** reagieren. Da die zweiten [1,2]-H Shifte eine wesentlich niedrigere Barriere haben als die ersten, sind sie kinetisch nicht relevant und werden deshalb nur in Tabelle 19 erwähnt.

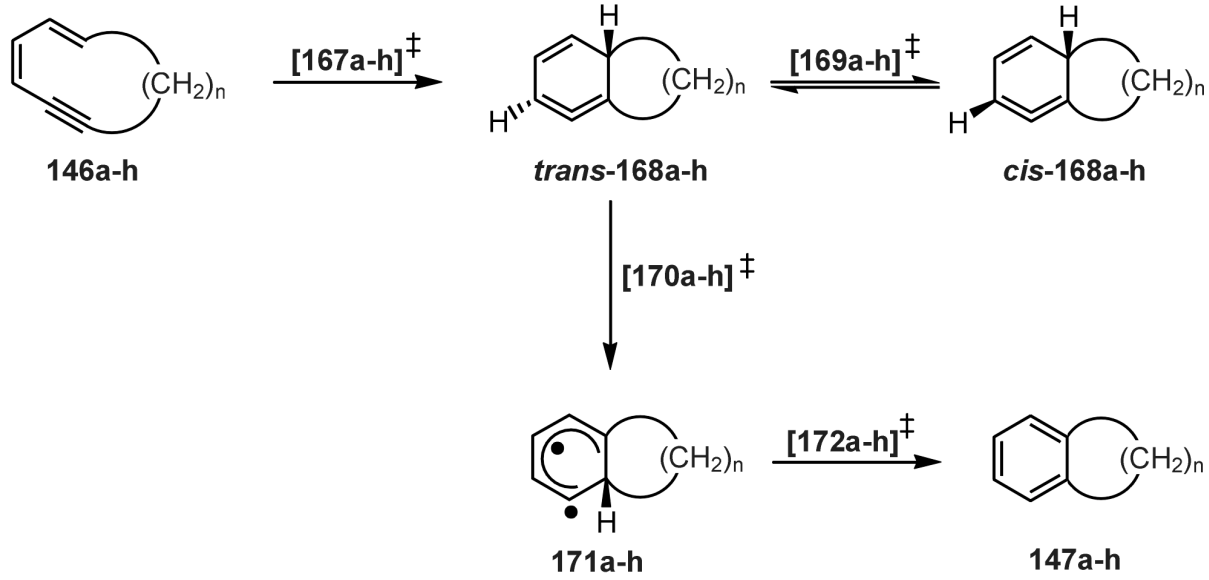


Abbildung 67. Die Cyclisierung der cyclischen Dienine **146a-h**

Die Reaktionen des sieben- und achtgliedrigen Dienins **146a** und **146b** sind Spezialfälle und müssen separat von den anderen Ringen behandelt werden. Ein *trans*-Allen kann aus **146a** wegen der großen Ringspannung eines hypothetischen *trans*-konfigurierten Cyclopropanringes nicht ausgebildet werden. Aus demselben Grund kann es auch den ÜZ **169a** nicht geben. Da die Reaktion zu **171a** nur ausgehend von *trans*-**168a** möglich ist, kann diese Reaktion nicht stattfinden und soll deshalb nicht weiter betrachtet werden. Das achtgliedrige **146b** ist in der Lage das *trans*-Allen **168b** auszubilden, ist jedoch ebenfalls hochgespannt, was die relativ hohe Barriere von 28.0 kcal mol^{-1} und eine Reaktionsenthalpie von 27.8 kcal mol^{-1} verständlich macht. Die Barriere des ersten [1,2]-H Shift ist mit 37.0 kcal mol^{-1} etwas geringer als bei der Stammreaktion, was **146b** etwas reaktiver als **89** macht.

Der neungliedrige Ring **146c** ist mit einer Cyclisierungsbarriere von 20.2 kcal mol^{-1} und der H-Verschiebungsbarriere von 26.7 kcal mol^{-1} wesentlich reaktiver als **89**. Nur die

Energien des Allens ***trans*-168c** (14.4 kcal mol^{-1}) und **90** sind vergleichbar aufgrund der zusätzlichen Ringspannung des *trans*-konfigurierten fünfgliedrigen Cycloalkenringes in **168c** (Abb. 68). Die Cyclisierungsbarriere des zehngliedrigen **146d** (22.9 kcal mol^{-1}) ist wenig höher als die von **146c**, während die H-Shift-Barriere mit 34.3 kcal mol^{-1} schon einen großen Unterschied zu der von **146c** aufweist, jedoch immer noch weit unterhalb der von **89** liegt. Das Allen ***trans*-168d** hat kaum zusätzliche Ringspannung durch die *trans*-Konfiguration des Alkylrings und liegt deshalb unterhalb von ***trans*-168c**. Mit 12.1 kcal mol^{-1} ist ***trans*-168d** das energetisch günstigste aller Allene **168**. Der elfgliedrige Ring **146e** hat nahezu dieselben Energien wie das Stammsystem. Mit den Barrieren von 28.1 kcal mol^{-1} und 39.5 kcal mol^{-1} für Cyclisierung und H-Verschiebung ist **146e** nur wenig reaktiver als **89**. Alle anderen cyclischen Dienine **146f-h** haben höhere Barrieren als das Stammsystem und sind deshalb weniger reaktiv.

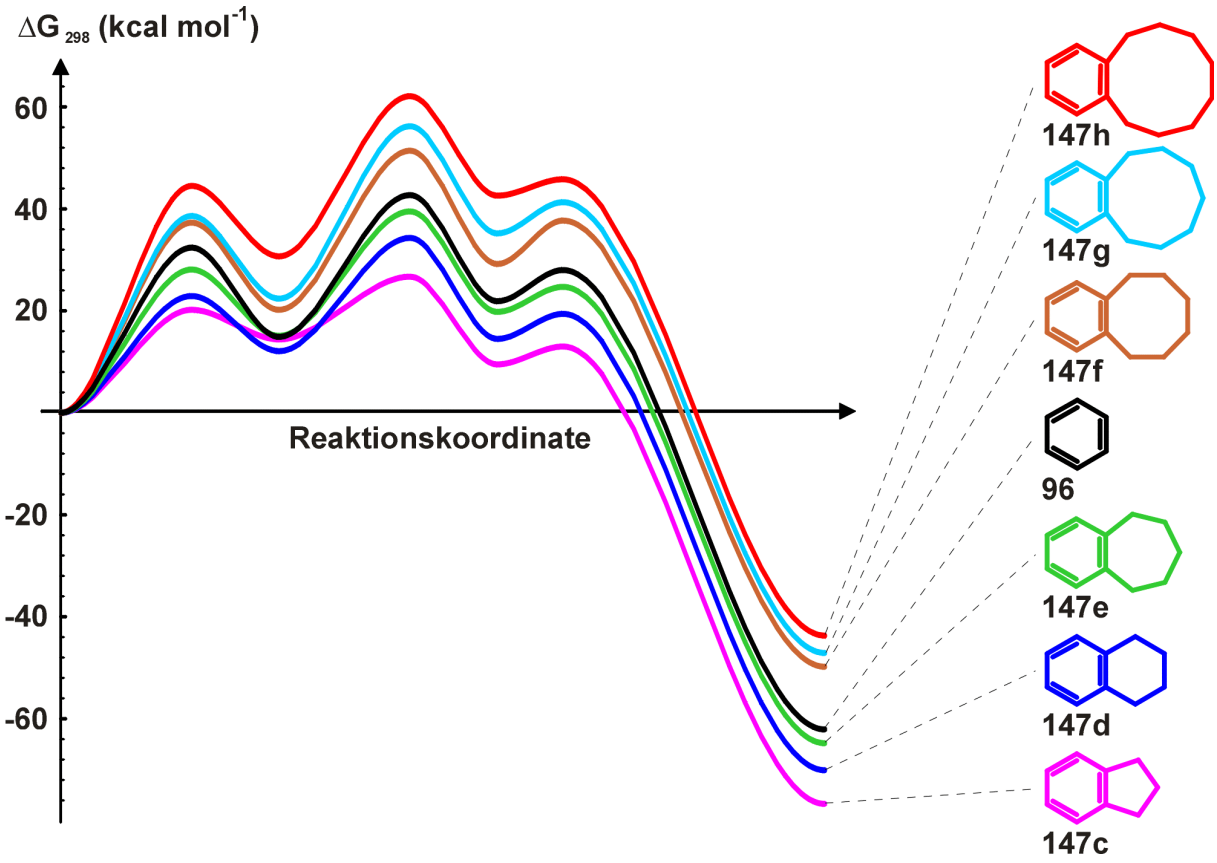


Abbildung 68. Energiehyperflächen der Cycloisomerisierungen von **146c-h** to **147c-h**

Tabelle 19. Ergebnisse der berechneten Energien (ΔG_{298}) für die Cycloisomerisierung von **146b-h** (in kcal mol^{-1})

Ringgröße	8	9	10	11	12	13	14	Stamm-system
Struktur	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**g**	**h**	
146	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
167	28.0	20.2	22.9	28.1	37.3	38.6	44.5	32.4
***trans*-168**	27.8	14.4	12.1	15.1	20.2	22.4	30.7	14.9
169	—	—	13.8	24.3	33.5	37.5	42.4	21.1
170	37.0	26.7	34.3	39.5	51.4	56.2	62.1	42.7
171	15.9	9.5	14.5	21.4	29.2	34.8	42.6	21.9
172	23.1	13.0	19.4	24.7	37.7	41.3	45.8	28.0
147	–65.8	–76.7	–70.1	–64.8	–49.8	–47.1	–43.7	–62.1

Experimentelle Ergebnisse. Die 1,3-Cyclodien-5-ine **146d-h** konnten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Hopf in einer fünfstufigen Synthese als farblose, flüchtige Flüssigkeiten in Gesamtausbeuten zwischen 2 und 22 % erhalten werden.[209]

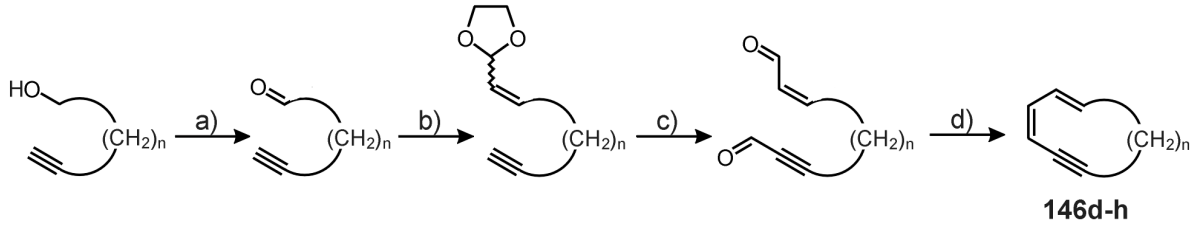


Abbildung 69. Synthese der 1,3-Cyclodien-5-ine **146d-h**: a) $(COCl)_2$, DMSO, CH_2Cl_2, NEt_3, –60°C; b) [1,3]Dioxolan-2-ylmethyl-triphenyl-phosphoniumbromid, KO-*t*Bu, THF, RT; c) *n*-BuLi, Diethylether, –50°C, DMF, –70°C, d) $TiCl_3(DME)_{1.5}$, Zn/Cu, DME, Rückfluß

Erste Experimente zur Thermocyclisierung von **146d-h** wurden in *o*-$C_6D_4Cl_2$-Lösung durchgeführt und NMR-spektroskopisch überwacht. Die Messungen zeigen deutlich eine Korrelation zwischen Ringgröße (und deshalb auch Ringspannung) und der Cyclisierungstemperatur. 1,3-Cyclodecadien-5-in **146d** cyclisiert bereits bei Raumtemperatur, während die höheren Homologe wie erwartet höhere Temperaturen benötigen. Bei 1,3-Cyclotetradecadien-5-in **146h** konnte bis 210°C (Sdp. von *o*-Dichlorbenzol) keine Cyclisierung beobachtet werden (Tab. 20).

Erste kinetische Messungen für **146d-f** ergaben die Halbwertszeiten und damit die Reaktionsbarrieren für die Cyclisierung (Tab. 20). Wie erwartet handelt es sich dabei um Reaktionen erster Ordnung. Der Vergleich der experimentellen mit den berechneten Daten zeigt, daß die Cyclisierungs-Barrieren mit dem Experiment sehr gut übereinstimmen. Die anschließenden [1,2]-H Shifte, die alle höhere Barrieren haben als die Cyclisierung selbst, sind jedoch in der Berechnung viel zu hoch, um die Bildung von Benzocycloalkanen unterhalb von 200°C zuzulassen. Dieses Problem ist noch nicht vollständig gelöst. Eine Möglichkeit könnte sein, daß in den cyclischen Systemen **146a-h** aufgrund der aliphatischen Ketten andere Wasserstoff-Verschiebungen auftreten können als im Stammsystem. Um diese Fragen beantworten zu können, sind weitere experimentelle und theoretische Arbeiten notwendig.

Tabelle 20. Cyclisierungstemperaturen und Resultate der kinetischen Experimente für **146d-h**

Substanz	T_{min} [°C]	Temperatur $T_{therm.}$ [°C (K)]	10^6 k [s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [h]
146d ($CDCl_3$)	r.t.	40 (313.15)	7.1 ± 0.3	27.0 ± 1.0
146e (o-$C_6D_4Cl_2$)	100	165 (438.15)	70 ± 5	2.8 ± 0.2
146f (o-$C_6D_4Cl_2$)	150	165 (438.15)	3.5 ± 0.1	55.0 ± 1.5
146g	Spuren bei 210°C	—	—	—
146h	keine Reaktion bis 210°C	—	—	—

2.4.4 Die Cyclisierung von Hexa-1,3,5-trien ("[$_\pi$6]-disrotatorische Cyclisierung")

Die Cyclisierung von Hexa-1,3,5-trien **7** wurde bei der Synthese von **7** aus **173** bei hohen Temperaturen entdeckt (Abb. 70).[9,10] Als Nebenprodukt wurde dabei eine nicht unerhebliche Menge an **8** erhalten. Bei der thermischen Cyclisierung handelt es sich um einen disrotatorischen Vorgang, der für (*E*,*Z*,*E*)-Hexatriene **7** die entsprechenden *cis*-Cyclohexadiene **8** liefert.

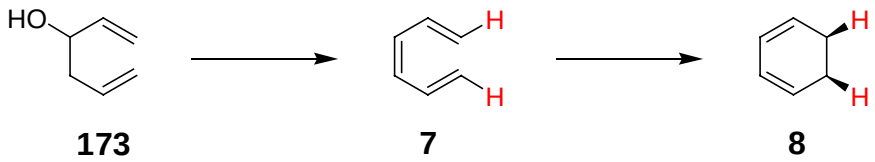


Abbildung 70. Darstellung und Cyclisierung von Hexa-1,3,5-trien **7**

Stammsystem. Mit einer Barriere von 28.4 kcal mol^{-1} auf BLYP- und 31.4 kcal mol^{-1} auf BD(T)-Niveau wird das Experiment mit 29.0 kcal mol^{-1} gut reproduziert (Tab. 21).[11] Damit benötigt **7** noch höhere Temperaturen zum Cyclisieren als die Bergman-Reaktion. Die Reaktionsenthalpie ist mit –8.3 bzw. –15.5 kcal mol^{-1} (Experiment: –15.2 kcal mol^{-1})[11] jedoch günstiger als die der drei zuvor beschriebenen, da mit **8** weder ein offenschaliges, noch ein gespanntes cyclisches System entsteht.

Benzannelierung. Durch den Einfluß der Benzannelierung wird die Cyclisierungsbarriere von **174** um ~8 kcal mol^{-1} angehoben und damit auch die Cyclisierungstemperatur im Vergleich zum Stammsystem gesteigert (Tab. 21). Der Effekt auf die Reaktionsenthalpie ist jedoch gravierender. Durch die Aufhebung der Aromatizität des Benzolringes durch das Ausbilden eines *ortho*-chinoiden Systems in **175** wird die Reaktion endotherm (BLYP: 3.8 kcal mol^{-1}; BD(T): 0.2 kcal mol^{-1}) und zumindest nicht mehr vollständig ablaufen, da die Barrieren für hin und Rückreaktion praktisch gleich sind (Abb. 71).

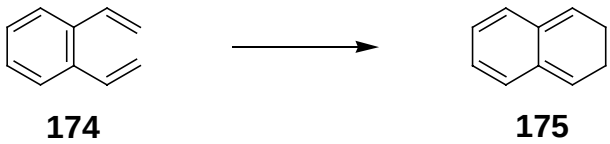


Abbildung 71. Cyclisierung des benzannelierten **174**

Tabelle 21. Barrieren und Reaktionsenthalpien (Δ_0H) der Cyclisierung der Triene **7** und **174** (in kcal mol^{-1})

	BLYP/6-31G*	BD(T)/cc-pVDZ
7	0.0	0.0
7→8	28.4	31.4
8	–8.3	–15.5
174	0.0	0.0
174→175	33.5	39.1
175	3.8	0.2

2.4.5 Die Cyclisierung von Octa-1,2,4,6,7-pentaen

Dieses System ist bisher wenig untersucht und es existieren noch keine thermodynamischen Daten für die Cyclisierungen. Um so wichtiger ist es durch Berechnungen eine Vorhersage darüber zu machen, wie das Energieprofil für die Reaktion aussieht. Erste Hinweise auf den Cyclisierungsverlauf stammen von Bravermann, der die Cyclisierung des benzannelierten Endiallens **176** untersuchte und eine Cyclisierung mit anschließender H- bzw. D-Verschiebung unter Aromatisierung zu **177** beobachtete (Abb. 72).[210] Neuere Erkenntnisse Stammen von Toda, der das Endiin **178** mit $SOCl_2$ behandelte und in einem Schritt das Cyclisierungsprodukt **180** erhielt, das, wie er zeigen konnte, über die Zwischenstufe des Endiallens **179** reagierte (Abb. 72).[211] Durch die fehlenden Wasserstoff-Atome in α-Position zu den Allen-Bindungen schlägt die Reaktion hier einen anderen Aromatisierungspfad unter Ausbildung eines Cyclobutenrings ein. Auf diesem Wege konnte Toda eine der längsten C–C-Einfachbindungen mit 1.72 Å darstellen.

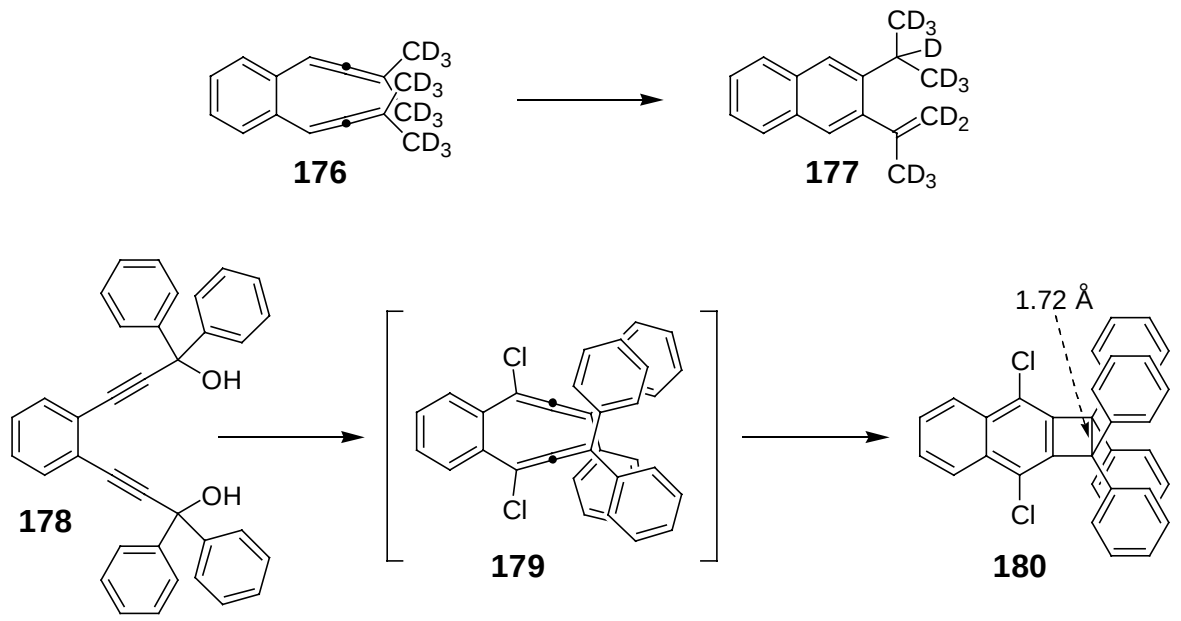


Abbildung 72. Cyclisierungsreaktionen benzannelierter Endiallen-Derivate

Stammsystem. Die Beispiele deuten an, daß beide Reaktionen zunächst zu einer *ortho*-chinoide Zwischenstufe **95** cyclisieren, von wo aus dann zwei unterschiedliche Aromatisierungsschritte folgen (Abb. 73). Im Stammsystem **94**, das experimentell bisher nur als *trans*-Verbindung bekannt ist, kann nur die Stufe zum Benzocyclobuten **147b** folgen. Obwohl der Cyclisierungsschritt von **94** das *ortho*-Chinon **95** ergibt wird im Gegensatz zu

anderen *ortho*-chinoiden Stufen, die bisher besprochen wurden, keine Aromatizität zerstört oder herabgesetzt. Deshalb hat die Cyclisierung auch eine kleine Barriere (17.3 kcal mol^{-1} für beide Methoden) und eine hohe Exothermie (BLYP: –39.7 kcal mol^{-1}; BD(T): –50.5 kcal mol^{-1}; Tab. 22). Der anschließende Aromatisierungsschritt unter Ausbildung des Cyclobutenringes **147b** hat eine etwas höhere Barriere (~25 kcal mol^{-1}) ist aber durch die hohe Exothermie des ersten Schrittes leicht zu überwinden. Das aromatische Produkt **174b** hat trotz der Ringspannung des viergliedrigen Ringes eine niedrigere Energie als das Zwischenprodukt **95** (BLYP: –50.0 kcal mol^{-1}; BD(T): –62.3 kcal mol^{-1}).

Das tetramethylsubstituierte Cyclisieriungszwischenprodukt **181** aromatisiert jedoch wie im Experiment beobachtet[210] zu **182** und nicht zum Benzocyclobuten **183**, da die Barriere zu **182** 5.2 kcal mol^{-1} niedriger ist als zu **183** und **182** 11.0 kcal mol^{-1} exothermer gebildet wird.

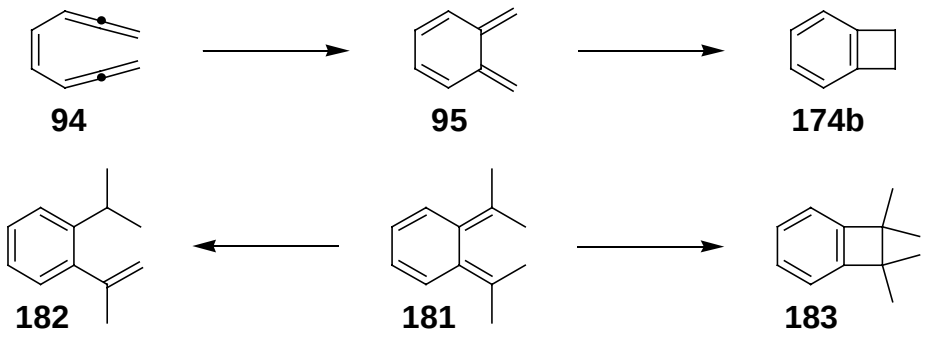


Abbildung 73. Cyclisierung des Endiallens **94** und Reaktionen des Tetramethyl-Zwischenproduktes **181**

Benzannelierung. Auch das benzannelierte Endiallen **184** sollte mit einer Barriere von 18.7 kcal mol^{-1} bei wenig Wärmezufuhr cyclisieren (Tab. 22). Die Barriere ist nur geringfügig höher als im Stammsystem (1.4 kcal mol^{-1}), die Reaktionsenthalpie jedoch mehr als 10 kcal mol^{-1}, was auf die Aufhebung der Aromatizität in **185** zurückzuführen ist (Abb. 74). Die zweite Barriere ist mit 19.3 kcal mol^{-1} ebenfalls etwas erhöht, jedoch immer noch kleiner als die Reaktionsenthalpie zu **185**. Die Gesamtreaktionsenthalpie zu **186** ist mit –47.6 kcal mol^{-1} nur ein wenig höher als beim Stammsystem, was auf den bereits in **184** vorhandenen Aromaten zurückzuführen ist.

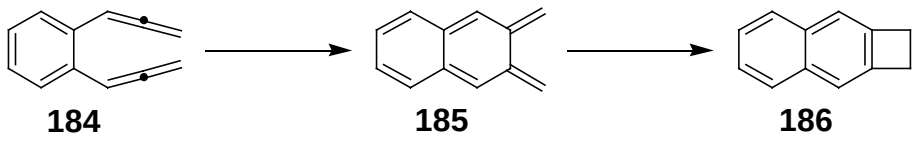


Abbildung 74. Cyclisierung des benzannelierten Endiallen **184**

Tabelle 22. Barrieren und Reaktionsenthalpien (Δ_0H) der Cyclisierung der Endiallene **94** und **184** (in kcal mol^{-1})

	BLYP/6-31G*	BD(T)/cc-pVDZ
94	0.0	0.0
94→95	17.3	17.3
95	–39.7	–50.5
95→174b	–14.4	–23.3
174b	–50.0	–62.3
184	0.0	—
184→185	18.7	—
185	–28.4	—
185→186	–9.1	—
186	–47.6	—

2.4.6 Die Cyclisierung von Hepta-1,2,4,6-tetraen

Die Cyclisierung des Dienallen-Stammsystems ist noch kaum untersucht, da die Isolierung bisher nicht gelungen ist. Hinweise auf **92** kommen von IR-Messungen in der Argon-Matrix.[212] Die Cyclisierung kann jedoch *in situ* ausgehend von **187** durchgeführt werden, bei der als Zwischenprodukt **92** entsteht. Als Produkte werden 5-Methylencyclohex-1,3-dien **93** und in geringen Mengen Cycloheptatrien **188** erhalten (Abb. 75).[212]

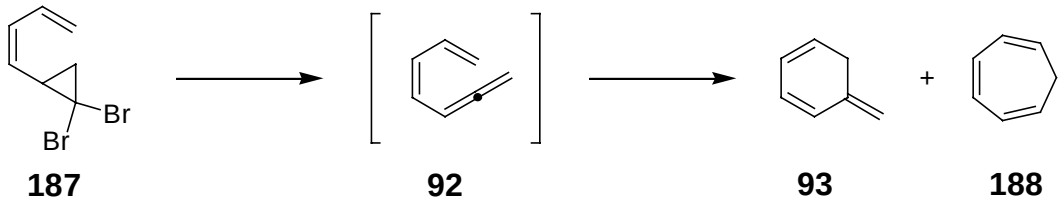


Abbildung 75. Cyclisierung des instabilen Dienallens **92** ausgehend vom Vorläufermolekül **187**

Stammsystem. Das Stammsystem **92** hat mit 18.3 bzw. 19.4 kcal mol^{-1} eine kleine Barriere und ist deshalb bei Raumtemperatur unbeständig. Mit einer Reaktionsenthalpie von –23.0 bzw. –31.5 kcal mol^{-1} wird **93** hoch exotherm gebildet (Abb. 76, Tab. 23). Eine Weiterreaktion und Aromatisierung zu Toluol **189** ist thermodynamisch möglich, da die Enthalpie noch einmal 30 kcal mol^{-1} abgesenkt würde. Tatsächlich wird bei der Reaktion in Spuren **189** gebildet. Die Barriere für die H-Übertragung ist jedoch fast 60 kcal mol^{-1} hoch und eine thermische Bildung von **189** daher auszuschließen und eher ein katalytischer H-Transfer in Erwägung zu ziehen.

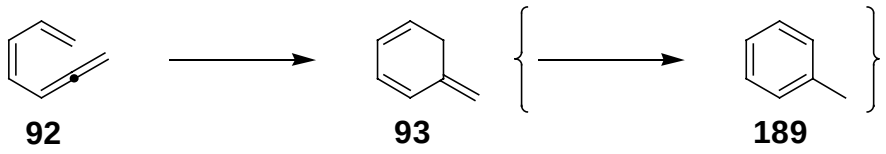


Abbildung 76. Cyclisierung des Dienallen **92**

Benzannelierung. Die Barriere des benzannelierten **190** ist mit 19.5 kcal mol^{-1} nur geringfügig höher als die des Stammsystems (1.2 kcal mol^{-1}). Der experimentelle Wert von 19.6 ± 0.56 kcal mol^{-1} wird jedoch sehr gut reproduziert.[213] Das Produkt **191** bildet sich mit –11.2 kcal mol^{-1} immer noch exotherm, jedoch ist es 11.8 kcal mol^{-1} energiereicher als **93** (Abb. 77, Tab. 23). Die Weiterreaktion zu 2-Methylnaphthalin **192** wird auch hier in Spuren

beobachtet, eine thermische Reaktion ist jedoch nicht möglich, obgleich die Barriere "nur" noch 47.5 kcal mol^{-1} beträgt.

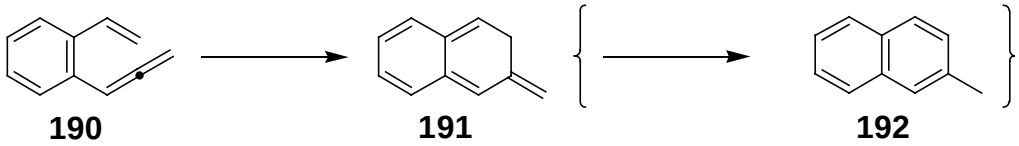


Abbildung 77. Cyclisierung des benzannelierten Dienallen **190**

Tabelle 23. Barrieren und Reaktionsenthalpien (Δ_0H) der Cyclisierung der Dienallene **92** und **190** (in kcal mol^{-1})

	BLYP/6-31G*	BD(T)/cc-pVDZ
92	0.0	0.0
92→93	18.3	19.4
93	–23.0	–31.5
93→189	32.2	30.1
189	–56.1	–63.1
190	0.0	—
190→191	19.5	—
191	–11.2	—
191→192	36.3	—
192	–54.5	—

2.5 Schlußbetrachtung

Im Rahmen des ersten, theoretischen Teils dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Reaktion, die als Cope-Umlagerung bekannt ist, nur ein Mitglied einer großen Familie von Umlagerungen ist. Alle Reaktionen dieser Cope-Familie haben einen mehr oder weniger aromatischen, sechsgliedrigen Übergangszustand bzw. ein Zwischenprodukt oder Endprodukt gemeinsam. Die Zwischen- und Endprodukte sind größtenteils offenschalige, biradikalische Systeme, die normalerweise schwer, durch die Kombination der gewählten, theoretischen Niveaus (BLYP/6-31G* und BD(T)/cc-pVDZ) aber sehr gut beschrieben werden können. Ein Vergleich mit bekannten experimentellen Daten konnte die hervorragende Qualität der theoretischen Berechnungen zeigen, auf deren Grundlage präzise Voraussagen über bisher nicht bekannte Reaktionen gemacht wurden.

Die Cope-Familie kann in zwei Familienzweige unterteilt werden, die sich nur durch die Verbindung der Einzelelemente unterscheiden (Abb. 78). In Familienzweig 1 werden die Einzelbausteine durch eine Einfachbindung verknüpft, was eine Vielfalt an verschiedenen Edukten und Produkten ergibt, die über sechsgliedrige Zustände ineinander übergehen können. Bei Familienzweig 2 wird die Verbindung der Bausteine über eine Doppelbindung hergestellt, was die Anzahl und die Auswahl der Bausteine deutlich einschränkt. Beide Familienzweige wurden im Rahmen dieser Arbeit im Detail untersucht.

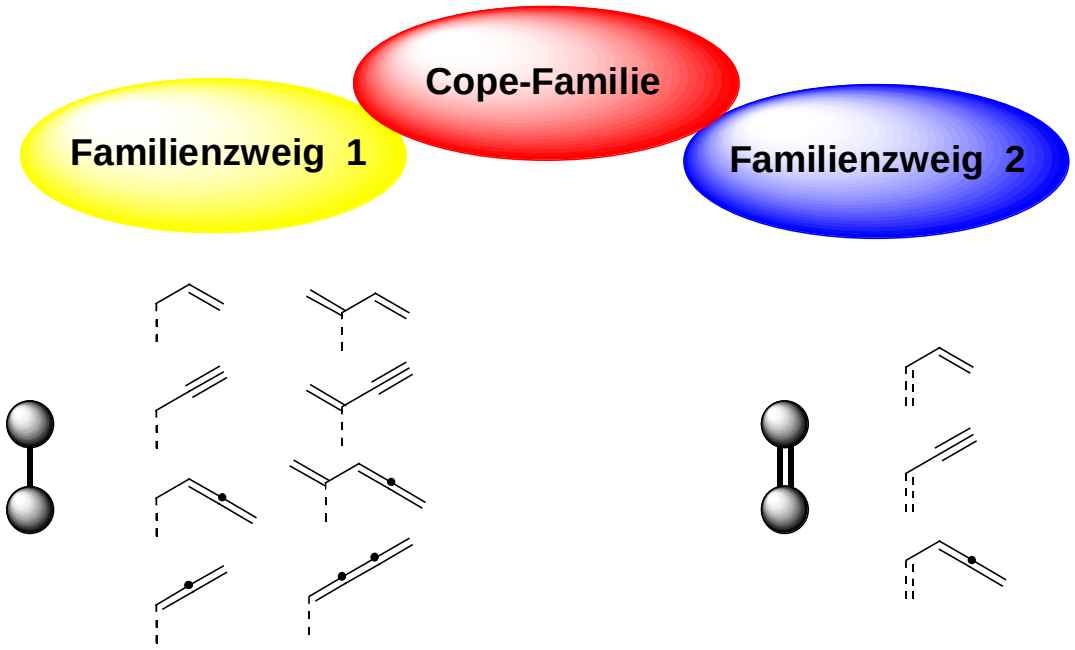


Abbildung 78. Schematische Darstellung der zwei Familienzweige der Cope-Familie

Der Familienzweig 1 der Cope-Familie konnte in drei Teile gegliedert werden, wovon eine Untergruppe ausschließlich π,π-Biradikale bilden kann und deshalb auch keine Dreifachbindungen beinhaltet (Abb. 79). Die Reaktivität hängt dabei maßgeblich von der Stabilisierung des Zwischenproduktes ab, d.h. je besser das biradikalische Zwischenprodukt durch die exocyclischen Doppelbindungen stabilisiert wird, indem die π-Radikale delokalisiert werden, desto kleiner sind Barriere und Reaktionsenthalpie. Während **1** noch über einen konzertierten Prozeß bei hohen Temperaturen umlagert, findet die Cyclisierung von **54** zu **88** schon bei niedrigen Temperaturen und exotherm statt. Bei den Molekülen, die bei der Cyclisierung reine σ,σ-Biradikale bilden können, die also Dreifachbindungen und Allen- bzw. Kumuleneinheiten direkt an der zu brechenden bzw. zu knüpfenden Bindung haben, zeigt sich ein ähnliches Bild (Abb. 79). Während **45** und **59** konzertiert umlagern, bildet **69** eine echte biradikalische Zwischenstufe mit kleiner Barriere. Die Stabilisierung der Biradikale ist in diesem Fall nicht ganz so simpel wie bei den π,π-Biradikalen, kann aber über teilweise Aromatisierung durch die exocyclischen Doppelbindungen und durch die Bildung von Elektronomeren erklärt werden. Gemischte σ,π-Zustände haben in der Regel Energien zwischen oder nahe den reinen Zuständen.

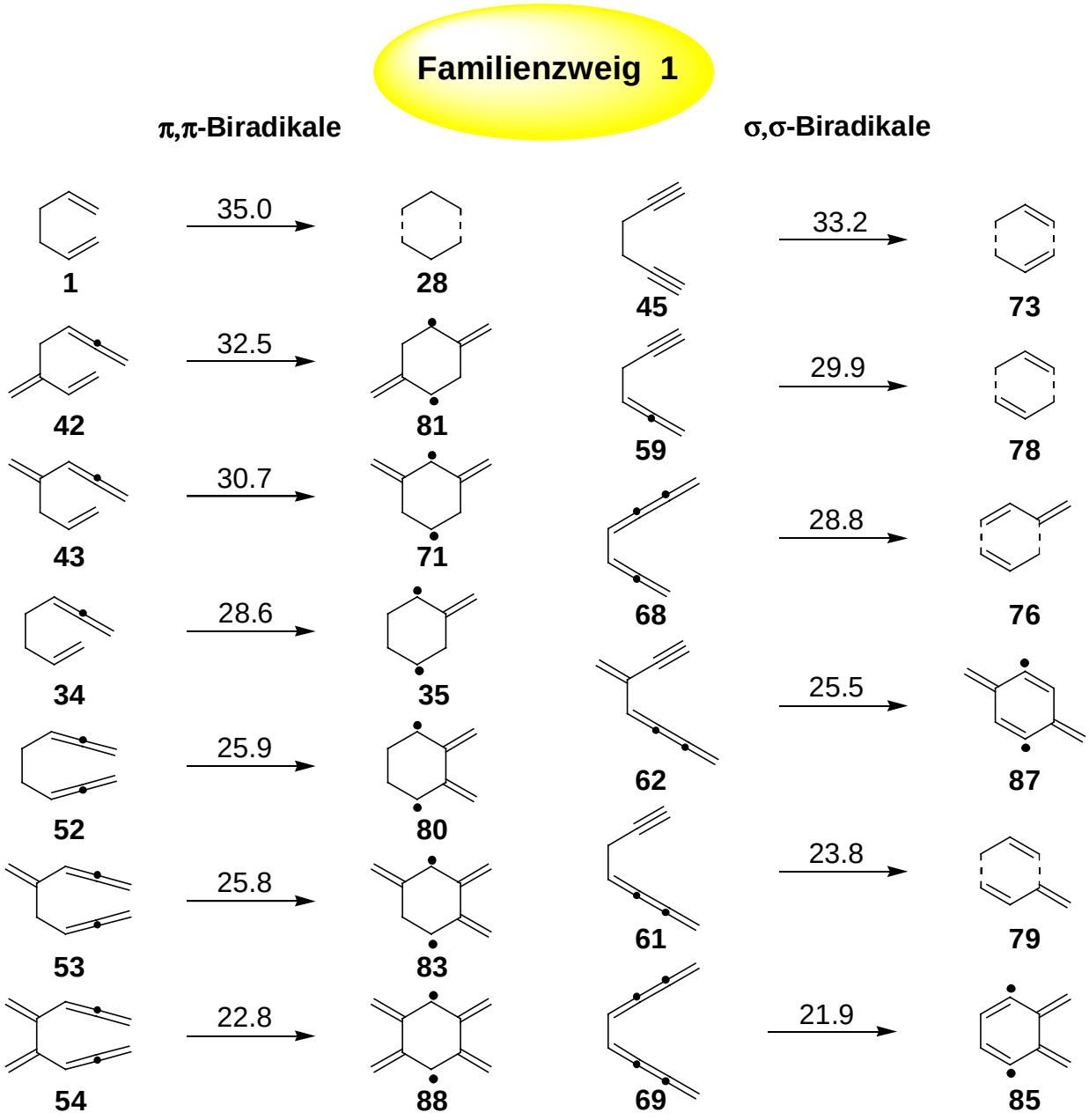


Abbildung 79. Umlagerungen des ersten Familienzweigs der Cope-Familie

In Familienzweig 2 gibt es insgesamt sechs Umlagerungsedukte (Abb. 80). Bei der Cyclisierung des Endiin **9** konnte neben der bekannten Bergman-Reaktion zu 1,4-Didehydrobenzol **10** noch zwei weitere Cyclisierungen entdeckt werden. Die experimentellen Werte der Bergman-Cyclisierung konnten dabei sehr gut reproduziert werden, die Reaktionen zu Didehydrofulven **97** und Didehydrodimethylencyclobuten **103** sind jedoch aufgrund fehlender Stabilisierung hoch endotherm und deshalb experimentell noch nicht beobachtet worden. Bei der Cyclisierung des Eninallen **11** konnte, neben den bekannten Myers-Saito- **12** und Schmittel-Produkten **121**, ein weiterer Ringschluß zum siebengliedrigen Cycloheptatrien-Biradikal **126** gefunden werden. Dieser ist, wie die Schmittel-Reaktion, im Stammsystem

nicht zu beobachten, da der Myers-Saito-Pfad energetisch bevorzugt ist. Bei entsprechender Substitution kann es jedoch möglich sein, diesen Pfad, so wie bei der Schmittel-Cyclisierung, zur Hauptreaktion zu machen. Für die Hopf-Cyclisierung des Dienin **89** konnte der Cycloaromatisierungsmechanismus aufgeklärt werden, der mit den experimentell bestimmten Barrieren sehr gut übereinstimmt. Es wurden alle möglichen Reaktionspfade diskutiert und alle bis auf einen ausgeschlossen. Insbesondere konnte zweifelsfrei geklärt werden, daß das Intermediat in dieser Reaktion nicht das Biradikal **91**, sondern das Isobenzol **90** ist. Die experimentelle Barriere und die Reaktionsenthalpie der Cyclisierung des Trien **7** konnten sehr genau berechnet werden, was wiederum für die Wahl der Methoden spricht. Die Cyclisierungen der, aufgrund der Instabilität der Edukte bisher nicht isolierten, Endiallen **94** und Dienallen **92** konnten beschrieben werden und thermische Folgereaktionen zu Benzocyclobuten **147b** bzw. Toluol **189** daher bestätigt bzw. ausgeschlossen werden.

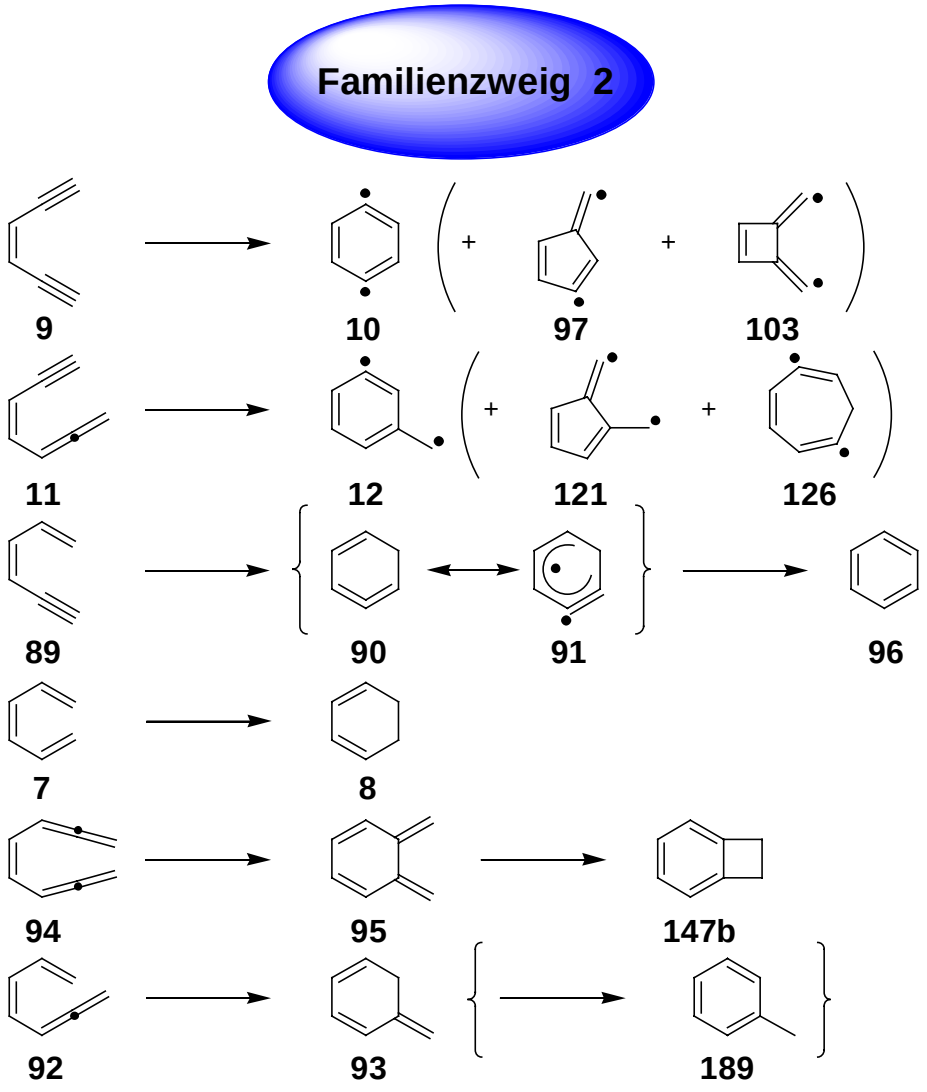


Abbildung 80. Cyclisierungen der Mitglieder des zweiten Cope-Familienzweigs

Die benzannelierten Analoga zeigen alle dieselben Reaktionspfade wie die Stammsysteme, unterschiede bestehen nur in den Barrieren und den Reaktionsenthalpien. Während die Barrieren nur geringfügig erhöht sind, werden die Produkte erheblich weniger exotherm bzw. endothermer gebildet. Dafür gibt es zwei verschiedene Gründe: Bei den biradikalbildenden Cycloaromatisierungen des Endiin **98** und Eninallen **122** liegt es daran, daß im Edukt schon ein aromatischer Ring vorhanden ist und ein zweiter annelierter Ring weniger aromatische Stabilisierungsenergie liefert als ein einzelner, neu gebildeter Ring aus den Edukten (Abb. 81). Bei der Cycloaromatisierung von Dienin **161** spielt dieser Grund für die Gesamtreaktionsenthalpie zu **164** ebenfalls eine Rolle, für die reine Cyclisierung zu **162** jedoch, bei der kein neues aromatisches System ausgebildet wird, ist der Grund die Aufhebung der Aromatizität des im Edukt vorhandenen Benzolrings durch die Ausbildung eines *ortho*-chinoiden Systems. Dieser letzte Grund ist ebenfalls für die Energieerhöhung bei den Cyclisierungen von Trien **174**, Endiallen **184** und Dienallen **190** verantwortlich.

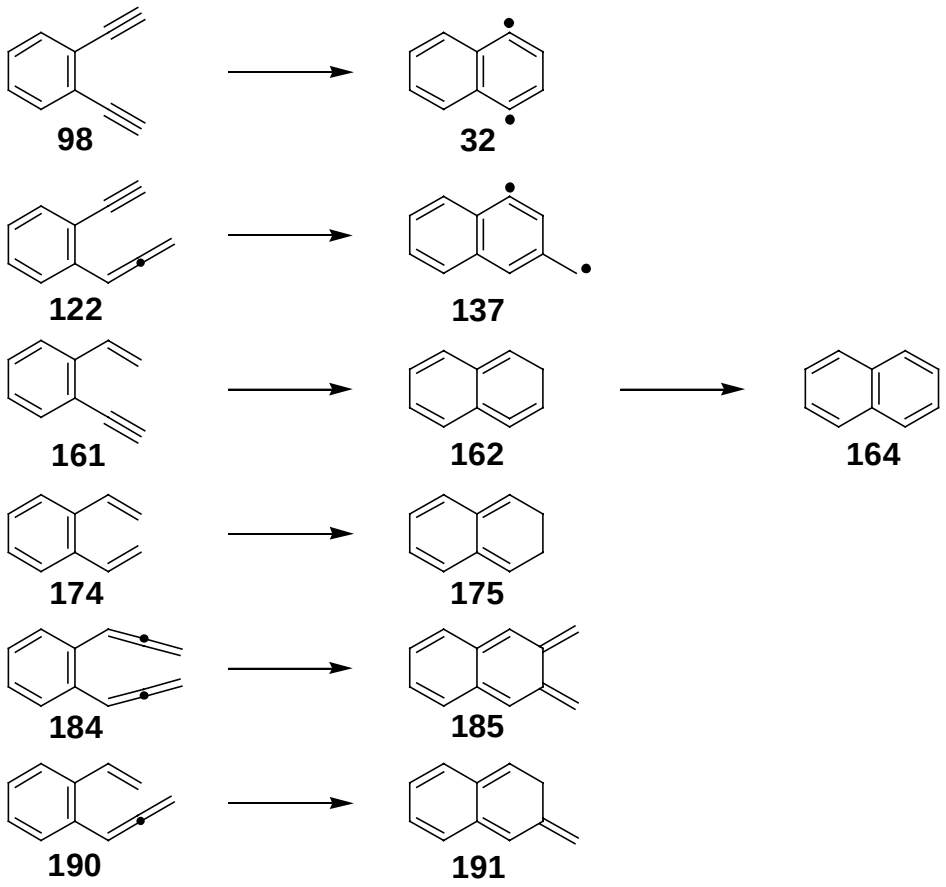


Abbildung 81. Cyclisierungen der benzannelierten Analoga des Familienzweigs 2

Bei den cyclischen Varianten des Endiin **99**, Eninallen **123** und Dienin **146** gilt es, drei verschiedene Fälle zu unterscheiden. Die sieben- und achtgliedrigen Ringe cyclisieren nicht, da hochgespannte Produkte zu erwarten sind. Die neun-, zehn- und teilweise elfgliedrigen Ringe erniedrigen die Barriere, verglichen mit dem Stammsystem, und erhöhen somit die Reaktivität. Alle größeren Ringe cyclisieren bei höheren Temperaturen als das Stammsystem, da sterisch und energetisch ungünstige, mittelgroße Cycloalkenringe gebildet werden müssen. Bei der Bergman-Reaktion konnte gezeigt werden, daß die Annelierung der Endiineinheit an Cycloalkenringe zu keinerlei Energieänderungen in der Cyclisierung führt, und daß bei fehlendem Radikalfänger die exocyclischen Endiine **113** über die Biradikale **112** in die endocyclischen Endiine **99** überführt werden können, jedoch nicht umgekehrt. Bei der Cyclisierung der Eninallene **123** ergab sich bei dem neun- und zehngliedrigen Ring eine mehr oder weniger ausgeprägte Bevorzugung des Schmittel-Produktes **125**, während bei größeren Ringen, wie im Stammsystem, ausschließlich das Myers-Saito-Produkt **124** gebildet wird. Bei der Hopf-Cyclisierung der Dienin-Ringe **146** sind ebenfalls die Allene **147** das Zwischenprodukt und nicht die Biradikale. Experimentelle Cyclisierungsbarrieren zum Allen konnten bestätigt werden, die Gesamtbarriere war bei den Computerberechnungen jedoch viel höher als bei den Experimenten, was möglicherweise einen vom Stammsystem verschiedenen Umlagerungsmechanismus für die Carbocyclen bedeutet.

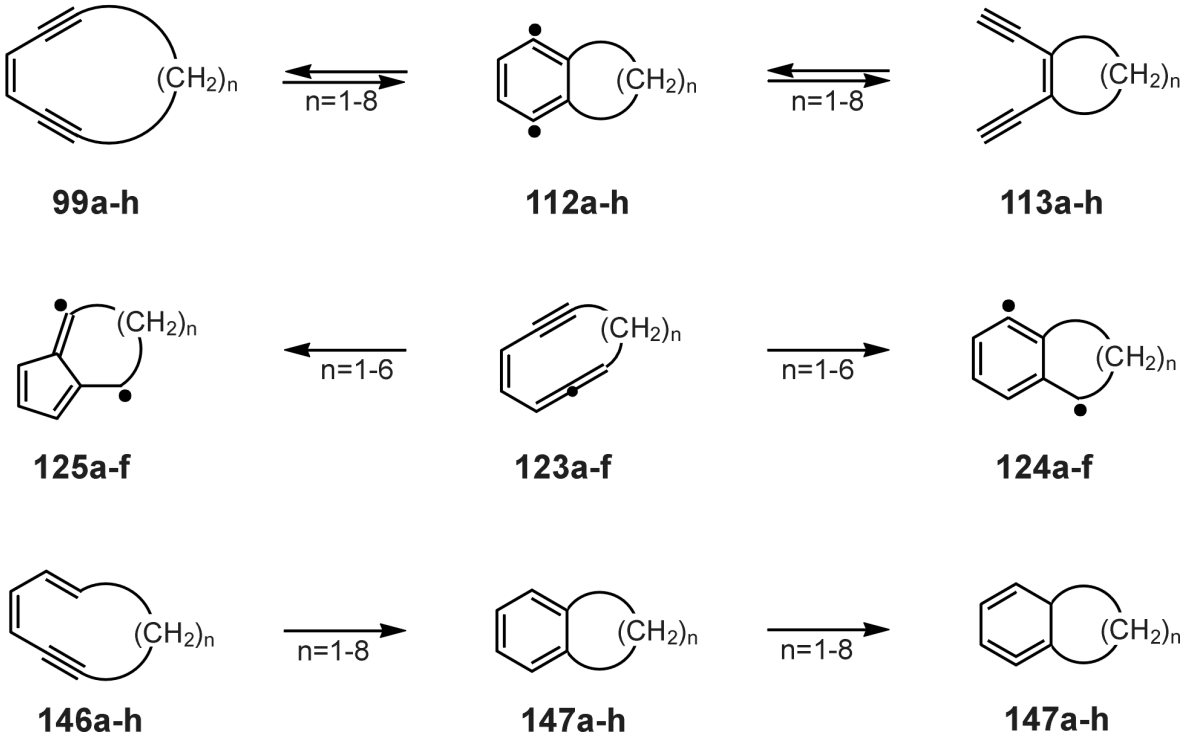


Abbildung 82. Cyclisierungen der cyclischen Analoga des Familienzweigs 2

Bei der Bergman-Reaktion konnte eindringlich demonstriert werden, daß die Substitution der acetylenischen Wasserstoffatome durch funktionelle Gruppen einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktivität hat (Abb. 83). Substituenten mit σ-akzeptierenden und π-donierenden Eigenschaften erniedrigen die Barriere und Enthalpie, während π-akzeptierende und σ-donierende Substituenten diese erhöhen. So ist das Difluor-Endiin **100rr** bei Raumtemperatur instabil und cyclisiert exotherm zum Bergman-Produkt **117rr**, während die Barriere des Diboranyl-Endiin **100aa** um 10 kcal mol^{-1}, die Reaktionsenthalpie sogar um 25 kcal mol^{-1} erhöht ist. Zusätzlich zu den elektronischen sind noch sterische und Coulomb-Effekte zu berücksichtigen. Das Diphenylendiin **100ee** ist aufgrund seiner großen Substituenten im Bergman-Produkt **117ee** sterisch gehindert und hat deshalb erhöhte Energiewerte. Im Diamino-Endiin **117ll** ist der Substituent zwar recht klein und ein guter σ-Akzeptor, die beiden positiven Ladungen stoßen sich jedoch derart ab, daß Barriere und Enthalpie im Vergleich zum Stammsystem verdoppelt werden. Substitution eines vinylischen Wasserstoffatoms hat hingegen keine großen Auswirkungen auf die Energien.

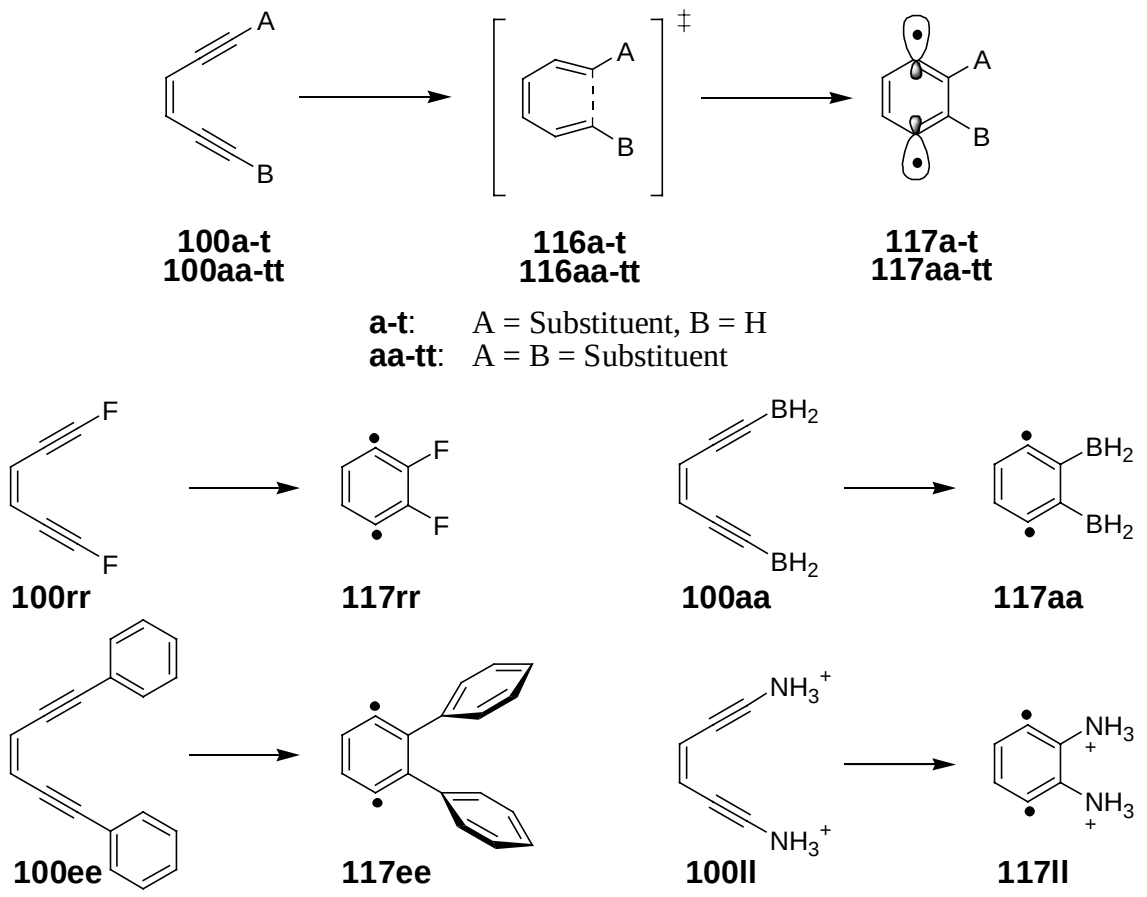


Abbildung 83. Substituierte Endiine und ihre Cyclisierung

Im Rahmen des ersten, theoretischen Teils dieser Arbeit konnte ein umfassender Überblick über die Mitglieder und Reaktionen der Cope-Familie gegeben werden. Die Zusammenhänge zwischen allen Reaktion konnten deutlich aufgezeigt werden und präzise Voraussagen über noch nicht untersuchte Reaktionen wurden gemacht. Die Grundlagen für eine Systematisierung der Cope-Familie wurden geschaffen. Bei den Mitgliedern des zweiten Familienzweigs konnte gezeigt werden, daß die Benzannelierung grundsätzlich die Reaktivität herabsetzt, und daß sich sowohl durch Ringspannungseffekte als auch durch geeignete Substitution die Reaktivitäten der ungesättigten Verbindungen steuern lassen.

Neben der Bergman-Reaktion konnte darüber hinaus eine neue interessante Cyclisierung des Endiins zum Didehydrofulven gefunden werden. Diese ist jedoch hoch endotherm und konnte experimentell noch nicht beobachtet werden. Thermisch ist der einfache Zugang zu Fulvenderivaten **193** also nicht möglich, es wird das Bergman-Produkt **19** gebildet. Durch elektrophile Angriffe, z.B. durch Brom, ist das Verhältnis jedoch genau umgekehrt, es werden ausschließlich Fulven-Produkte **195** gebildet und keine sechsgliedrigen Aromaten **194** (Abb. 84). Diese ungewöhnlichen Reaktionen zu fulvenischen Produkten durch Addition von Brom, die, im Gegensatz zur Bergman-Reaktion, bei Raumtemperatur stattfinden, sollen im nächsten Teil dieser Arbeit eingehend untersucht werden.

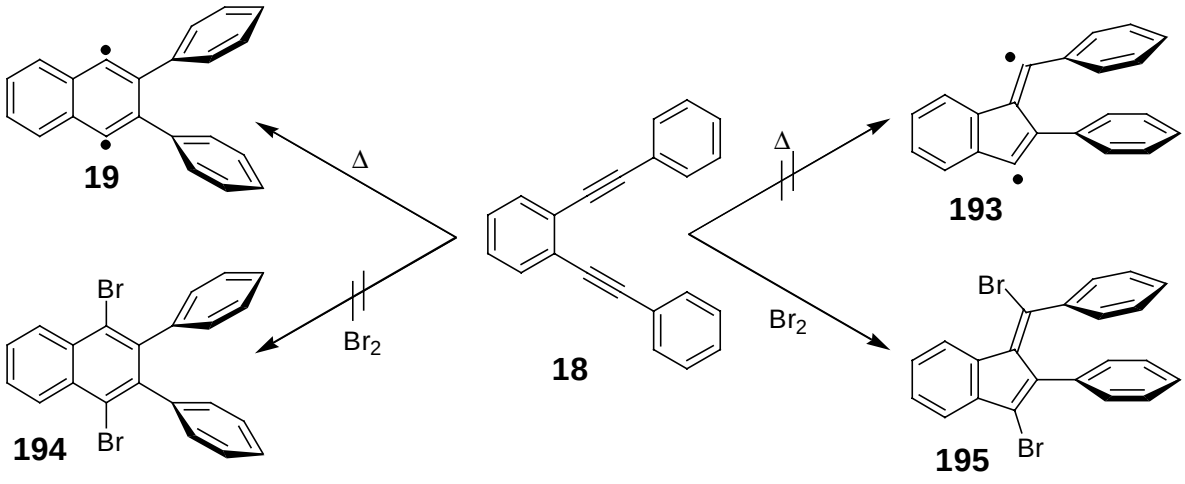


Abbildung 84. Gegenüberstellung von thermischer und elektrophil induzierter Cyclisierung des Endiin **18**

3 Teil II: Experimente zur kationisch induzierten Cyclisierung

3.1 Grundlagen

Der elektrophile Angriff von Brom an C-C-Mehrfachbindungen gehört zu den bekanntesten und am besten untersuchten Reaktionen in der organischen Chemie. Die wichtigsten Vertreter sind die elektrophile Addition an Doppel- und Dreifachbindungen sowie die elektrophile Substitution an Aromaten (Abb. 85).[214] Allen Reaktionen gemeinsam ist die Ausbildung eines Bromoniumions in einem ersten Schritt, das dann entsprechend unter Addition bzw. Eliminierung eines Nucleophils weiterreagiert.

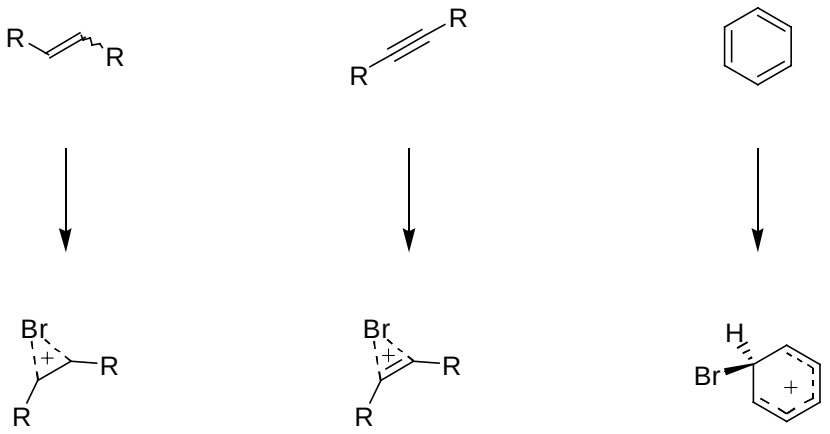


Abbildung 85. Bromoniumionen bei elektrophilen Angriffen

Die elektrophile Addition von Brom an eine Doppelbindung ist im Allgemeinen *trans*-selektiv, da der Angriff auf derselben Seite sterisch gehindert ist und die Addition daher von der anderen Seite aus erfolgt.[214] Bei den Alkinen gilt dies entsprechend, so daß sich, je nach Substitution, vorwiegend *trans*-Dibromalkene bei der Addition von einem Äquivalent Brom bilden. Bei arylsubstituierten Alkinen ist die Situation allerdings etwas anders. Bei der Addition von "Br^+" an Diphenylacetylen **196** entsteht kein Bromoniumion **197**, sondern das mesomeriestabilisierte Carbenium-Ion **198**, das dann unter Addition von Br^- ein Gemisch aus *cis*- **199** und *trans*-Dibromstilben **199** ergibt (Abb. 86).[215]

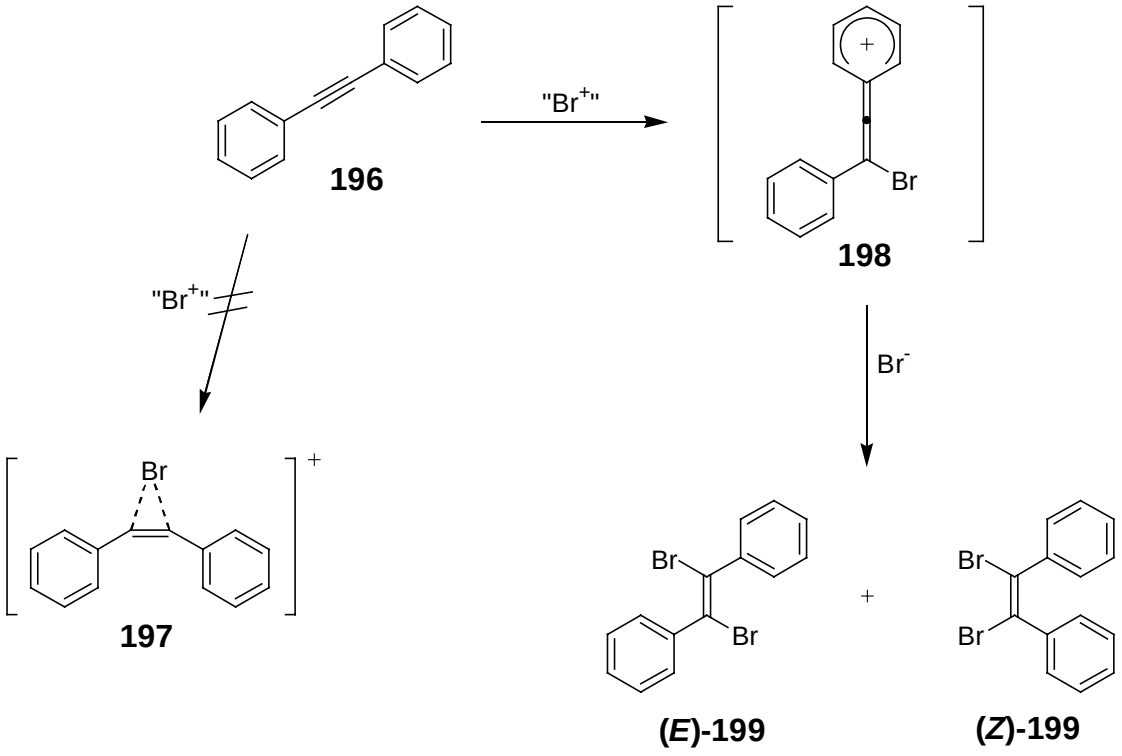


Abbildung 86. Mechanismus der elektrophilen Addition von Brom an Diphenylacetylen **196**

Für die Addition von Brom an Moleküle mit benachbarten Dreifachbindungen, wie z.B. im 1,2-Bis(phenylethinyl)benzol **18**, könnte man dem Additionsmechanismus nach Produkte des Typs **200** erwarten, die durch die Reaktion von Brom mit einer Dreifachbindung entstehen und die zweite acetylenische Bindung unberührt lassen (Abb. 87). Wie jedoch experimentell bekannt ist, interagieren die beiden Dreifachbindungen beim Erhitzten miteinander und bilden das Biradikal **19**, das unter Abstraktion von zwei H-Atomen von einem geeigneten Donor 2,3-Diphenylnaphthalin ergibt (Bergman-Reaktion).[12,14,48] Bei dem elektrophilen Angriff von Brom ist deshalb davon auszugehen, daß auch dort die benachbarten Dreifachbindungen miteinander reagieren und kein **200** erhalten wird. Theoretisch ist die Bildung von drei verschiedenen Ringsystemen durch den Angriff von "Br^+" auf eine der Dreifachbindungen und die anschließende Faltung und Interaktion mit der zweiten Dreifachbindung möglich (Abb. 87). Tatsächlich konnte Whitlock zeigen, daß weder das Bergman-ähnlich Produkt **194**, noch das viergliedrige **201** gebildet wird, sondern ausschließlich das Diphenylbenzofulven-Produkt **195** als eine Mischung aus den (*E*)- und (*Z*)-Isomeren.[45] Ähnliche Produkte wurden auch durch elektrophile Addition von HBr und I_2, sowie den nucleophilen Angriff von BuLi und radikalische Reaktionen mit Lithium und PhSH erhalten.[45] Die Benzofulven-Cyclisierung scheint also eine prinzipielle Reaktion von **18** zu sein, unabhängig von der angreifenden Spezies.

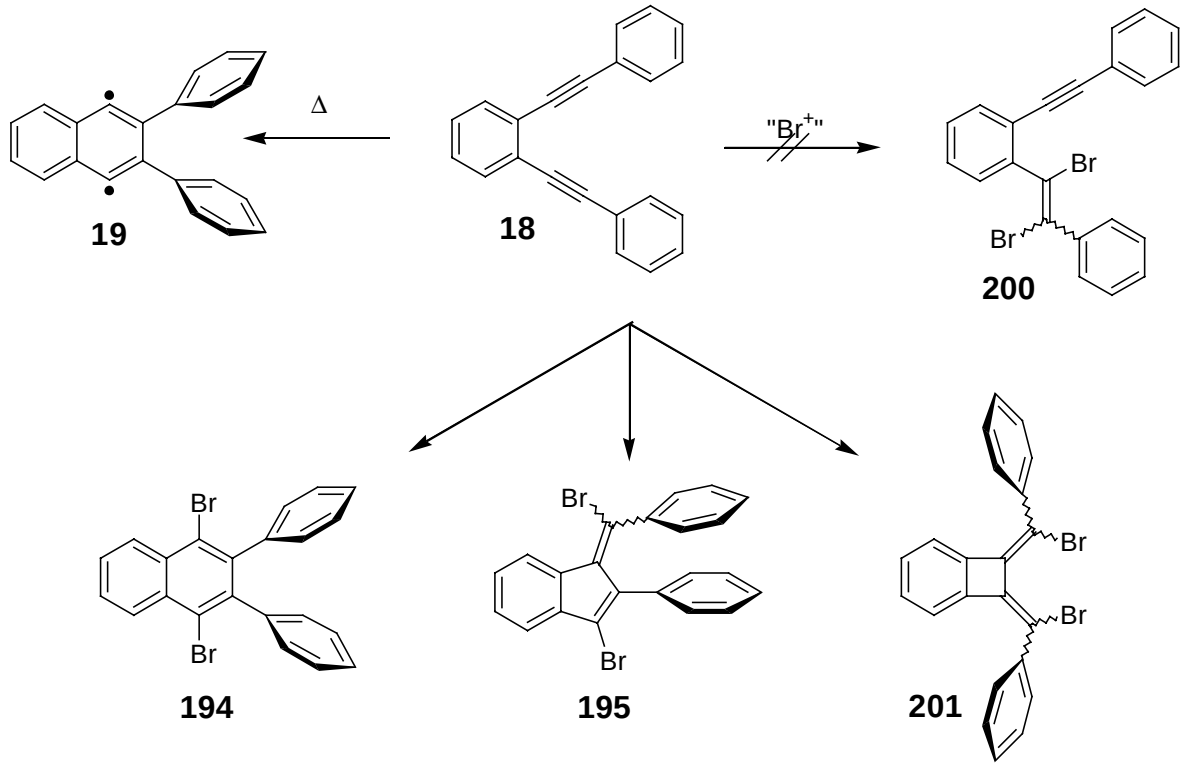


Abbildung 87. Mögliche Cyclisierungsarten von 1,2-Bis(phenylethinyl)-benzol **18**

Durch zusätzliche Versuche mit HBr konnte gezeigt werden, daß der elektrophile Angriff auf die Dreifachbindung kernnah und nicht substituentennah erfolgt (Abb. 88).[45] Daher ist auch die Bildung von **201** (ganz abgesehen von der Ringspannung) nicht möglich. Für den Angriff, die Faltung der Bindung und die Interaktion mit der zweiten Dreifachbindung wurde ein konzertierter Schritt vorgeschlagen, in dem sich die Br–C- und die neue C–C-Bindung simultan bilden. Das gebildete resonanzstabilisierte Carbenium-Ion **202** kann dann von dem Nucleophil (Br^-) von zwei Seiten angegriffen werden, was auch hier die Mischung aus *cis*- und *trans*-**195** erklärt. Bromierungsversuche eines 1:1 Gemisches von **18** und Diphenylacetylen **196** mit einem Äquivalent Brom ergaben ausschließlich **195** und unreagiertes **196** als Produkte, jedoch kein Dibromstilben **199**.[45] Diese Beobachtung läßt die zwei Schlußfolgerungen zu, daß die Interaktion in **18** eindeutig die Reaktion gegenüber der normalen Addition beschleunigt, und daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht die Trennung der Ladungen im Br_2 zu "Br^+" und Br^- ist, sondern der elektrophile Angriff.

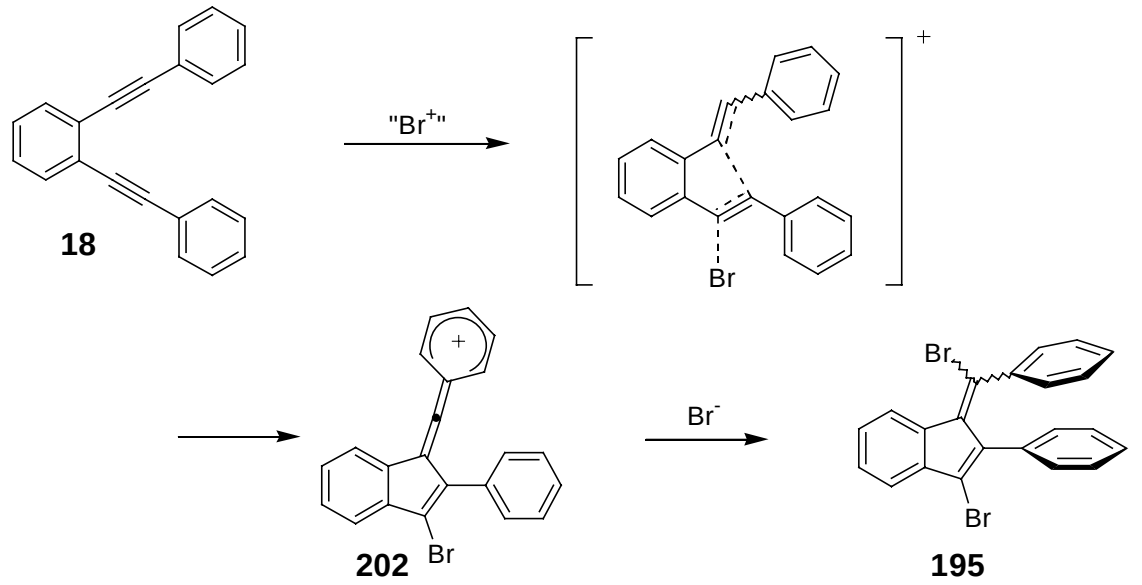


Abbildung 88. Cyclisierung von 1,2-Bis(phenylethinyl)-benzol **18**

Eine ähnliche Cyclisierungsreaktion wurde für das 1,8-Bis(phenylethinyl)naphthalin **203** beobachtet.[44] Obwohl die Acetylen-Gruppen hier ein C-Atom weiter voneinander entfernt sind und sich deshalb ein sechsgliedriger Ring **204** bilden könnte, wird wiederum nur die Cyclisierung zu einem fünfgliedrigen Ring beobachtet (Abb. 89). Für diesen Angriff wurde ein anderes Bromoniumion **205** als Zwischenprodukt vorgeschlagen, aus dem dann aus sterischen Gründen nur **206** entstehen sollte.[44] Ob es sich bei dem Produkt aber wirklich um **206** oder eins seiner Isomere handelt, konnte damals nicht zufriedenstellend geklärt werden.[44]

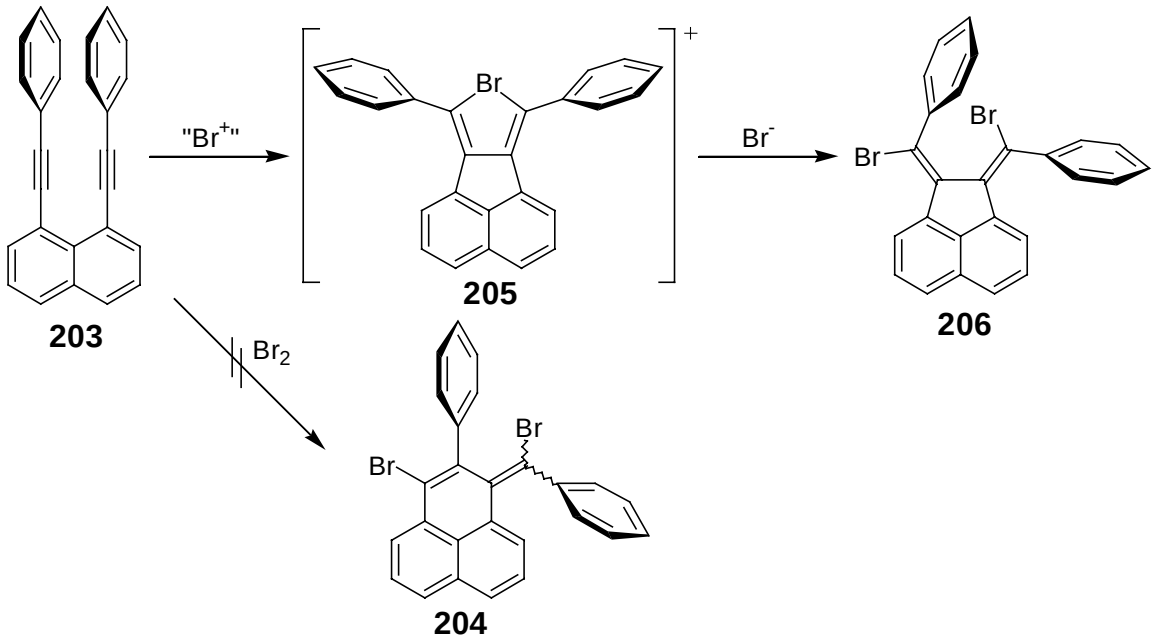


Abbildung 89. Cyclisierung von 1,8-Bis(phenylethinyl)naphthalin **203**

Die Reaktion von 1,8-Dipropinyl-naphthalin **207** mit Brom ergibt keine Cyclisierung, sondern ausschließlich das Tetrabromid **208**, unabhängig von der Menge des zugegebenen Broms (Abb. 90).[44] Zumindest im Naphthalin-Fall scheint die Anwesenheit der aromatischen Ringe an den Acetylen-Einheiten essenziell für eine Cyclisierung zu sein.

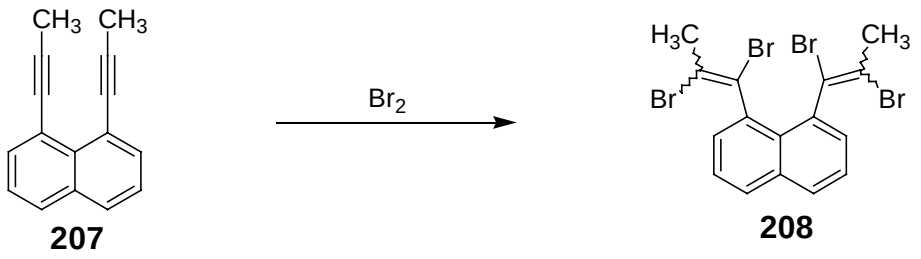


Abbildung 90. Die Reaktion von 1,8-Dipropinyl-naphthalin **207** mit Brom.

Bei einer Erweiterung des Endiin-Gerüstes von **18** zu 2,2'-Bis(phenylethinyl)diphenylacetylen **209** sollte sich ein weiterer Cyclisierungsschritt im Anschluß an den von **18** ergeben und somit eine Kaskaden-"Zipper"-Reaktion ablaufen.[46] Das Ergebnis bei der Addition eines Äquivalents Brom war jedoch nicht das gewünschte. Es wurde eine Mischung der beiden von der einfachen Cyclisierung abgeleiteten Benzofulvene **210** und **211** erhalten, zusammen mit dem Edukt und einem Tetrabrom-Produkt (Abb. 91).[46] Mit einem hohen Überschuss an Brom konnte das Tetrabromid rein erhalten werden und ihm wurde die Struktur **212** zugeordnet. Die Zipper-Reaktion läuft offensichtlich nicht ab, da als Zwischenprodukt das energetisch ungünstige Kation **213** gebildet werden müßte, das nicht resonanzstabilsiert ist.

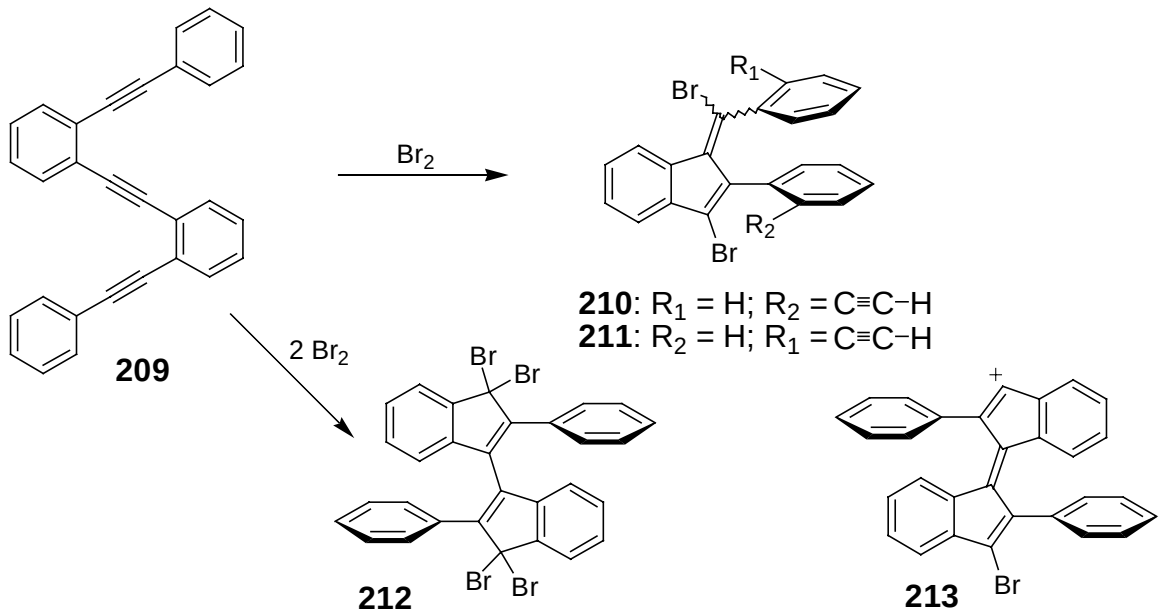


Abbildung 91. Cyclisierung von 2,2'-Bis(phenylethinyl)diphenylacetylen **209**

Ein ähnlicher Fall liegt bei der Cyclisierung von [4.4]Orthocyclopha-1,3,11,13-tetrain **214** vor (Abb. 92).[47] In dieser cyclischen Variante des Endiins erfolgte eine doppelte Iod-Addition und eine zweifache Zipper-Reaktion zu dem Tetraiodid **215**. Die Struktur konnte jedoch nicht vollständig charakterisiert werden, da die Löslichkeit von **215** für eine NMR-spektroskopische Untersuchung zu gering war. Folgereaktionen von **215** zu **216**, das eindeutig charakterisiert wurde, deuten jedoch stark auf die angegebene Struktur hin.[47]

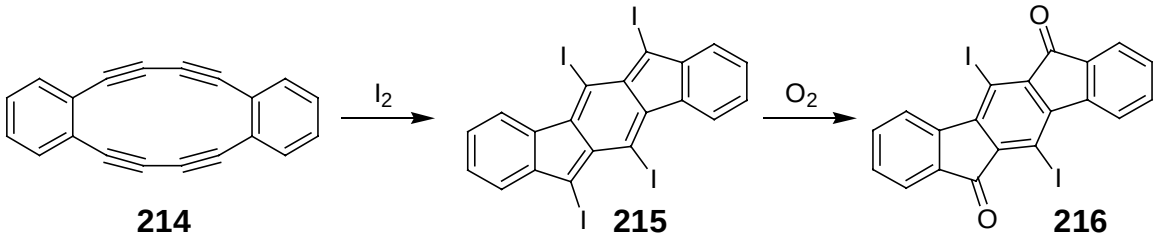


Abbildung 92. Cyclisierung von [4.4]Orthocyclopha-1,3,11,13-tetrain **214**

Ein Beispiel für eine Methode zur Synthese von sechsgliedrigen Ringen durch elektrophil induzierte Cyclisierung ist die Reaktion des $I(py)_2BF_4/HBF_4$ Systems mit 1,4-Diphenylbut-1-in **217** bzw. 1,4-Diphenylbut-1-en **218**.[43] Hierbei wird zunächst "I^+" an die Doppel- bzw. Dreifachbindung addiert, und das so entstandene Kation greift dann den aromatischen Ring nach einem S_EAr-Mechanismus an, wobei die entsprechenden Benzocyclohexadien- **219** bzw. Benzocyclohexen-Derivate **220** entstehen (Abb. 93).[43] Im Falle von (Z)-**218** entsteht sogar stereoselektiv nur *cis*-**220**. Obwohl bei der Cyclisierung von **218** theoretisch auch ein fünfgliedriger Ring entstehen könnte, konnte nur **220** als Produkt nachgewiesen werden. Auch im Falle einer unsubstituierten Doppelbindung wird nur der sechsgliedrige Ring erhalten. Für Cyclisierungen, die einen S_EAr-Schritt enthalten, ist die Reaktion zu Benzocyclohexen-Derivaten anscheinend ein allgemeines Prinzip.

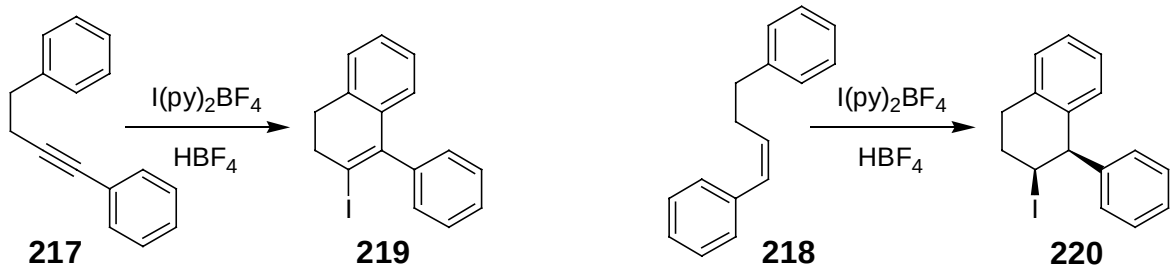


Abbildung 93. Cyclisierungen von 1,4-Diphenylbut-1-in **217** und 1,4-Diphenylbut-1-en **218**

Die gegebenen Beispiele zeigen, daß die Interaktion zwischen verschiedenen ungesättigten C-Atomen während eines elektrophilen Angriffes durchaus zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Um eine Systematik in die verschiedenen Reaktionen zu bringen und um eine Basis zu haben, auf der es möglich ist, Vorhersagen über die Reaktivität und Selektivität bei der Cyclisierung zu machen, wurden eine Reihe mehrfach ungesättigter Verbindungen dargestellt und der elektrophilen Reaktion mit Brom unterworfen. Ältere Ergebnisse wurden teilweise reproduziert, um deren NMR-spektroskopische Eigenschaften zu bestimmen und zum Vergleich bei höheren Homologen heranzuziehen. Im Folgenden werden zunächst die Synthesen der ungesättigten Edukte beschrieben, bevor im Weiteren auf deren Cyclisierungsverhalten gegenüber Brom eingegangen wird.

3.2 Synthese der Cyclisierungs-Ausgangsverbindungen

Zur Einführung ungesättigter Gruppen gibt es einige wichtige organische Standard-Reaktionen, zu denen unter anderen die Eliminierung, die Wittig-,[216] Heck-[217-219] und Sonogashira-Reaktion[220] gehören. Die in dieser Arbeit am häufigsten verwendete Reaktion ist die Sonogashira-Kupplung von terminalen Acetylenen mit Vinyl- oder Arylhalogeniden unter Kupfer(I)- und Pd-Katalyse.[220] Dabei wird zunächst aus Bis(triphenylphosphin)palladium-(II)-chlorid **221** durch reduktive Kupplung zweier Acetylene die reaktive Palladium-(0)-Spezies **222** gebildet, die dann den Katalysecyclus in Gang setzt (Abb. 94). Durch oxidative Insertion in die Vinyl- oder Aryl-Halogen-Bindung ensteht die Palladium-(II)-Spezies **223**, an der, durch Kupfer-(I) katalysiert, das Halogenatom durch den Acetylenrest ausgetauscht wird. Durch reduktive Eliminierung wird aus **224** das disubstituierte Acetylen frei und der Palladium-(0)-Katalysator **222** dabei zurückgebildet.

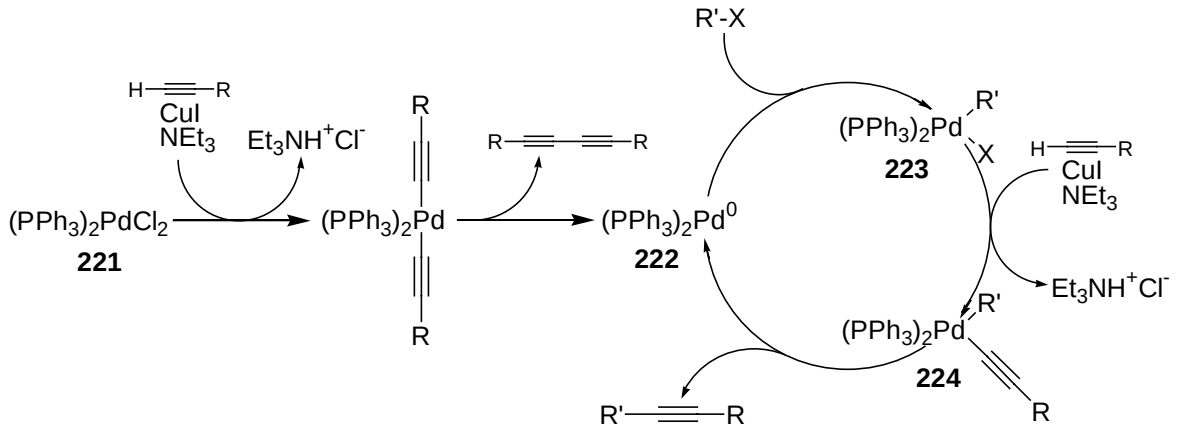


Abbildung 94. Der Katalysecyclus der Sonogashira-Reaktion

Für die Reihe der benzannelierten Enpolyine wurden zunächst die für die Sonogashira-Kupplung notwendigen Halogenbenzole nach literaturbekannten Verfahren dargestellt, sofern sie nicht erwerblich waren. Durch die Sandmeyer-Reaktion der entsprechenden bromierten Aniline **225**, **226** und **227** und anschließendes Umkristallisieren aus Ethanol, konnten 1,2,3-**228** und 1,2,4-Tribrombenzol **229** sowie 1,2,3,5-Tetrabrombenzol **230** in guten bis mäßigen Ausbeuten erzielt werden (Abb. 95).[221] Das 1,2,3,4-Tetrabrombenzol **231** konnte aus Hexabrombenzol **232** in 66% Ausbeute durch Erhitzen mit einem großen Überschuß Hydrazin in Ethanol bis zum Verschwinden des schlecht löslichen **232** dargestellt werden.[222] Während bei Hexachlorbenzol durch diese Reaktion zwei Chloratome in *para*-Stellung entfernt werden, sind es bei Hexabrombenzol aus sterischen Gründen zwei Bromatome in *ortho*-Stellung.[222]

Durch die Umgrignardisierung von Phenylmagnesiumbromid mit Hexabrombenzol **232** und anschließende saure Aufarbeitung wurde 1,2,3,4,5-Pentabrombenzol **233** in 18% Ausbeute erhalten.[223]

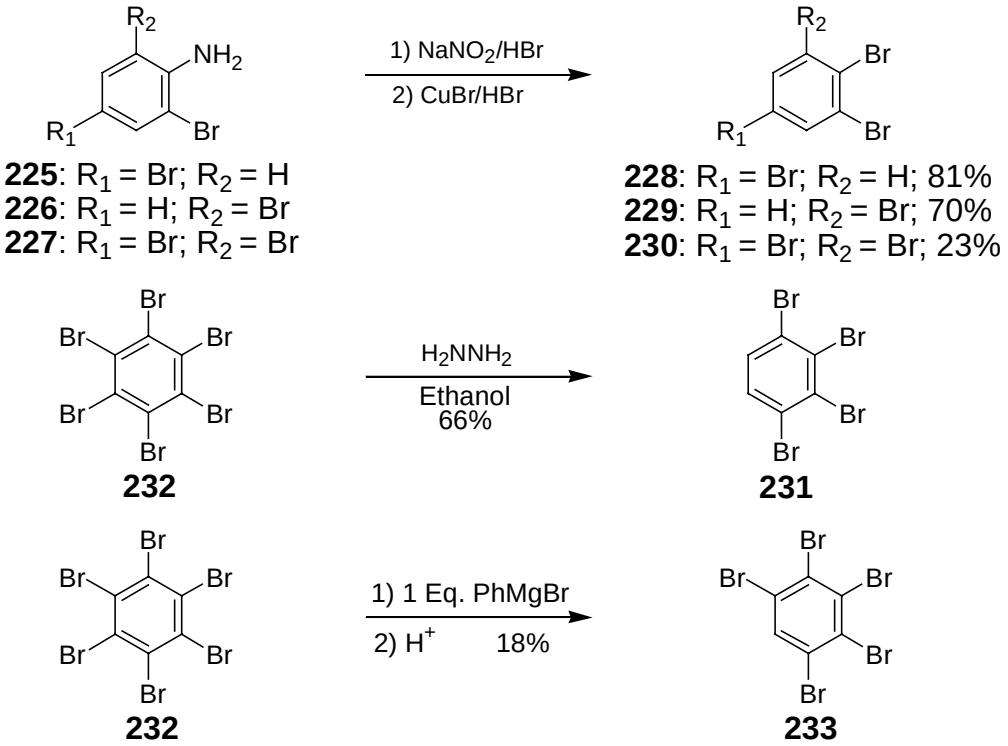


Abbildung 95. Darstellung der Brombenzole für die Reihe der benzannelierten Enpolyinen

Alle zwölf möglichen Bromide wurden dann nach der Sonogashira-Vorschrift mit Phenylacetylen in Triethylamin unter Rückfluß gekuppelt (Abb. 96, 97).[220] Die Aufarbeitung erfolgte je nach Systemgröße durch einfaches Abfiltrieren für die Systeme mit eins bis drei Phenylethinyl-Gruppen, für die größeren Systeme durch Lösen in Chloroform und Ausschütteln mit verdünnter HCl. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeuten waren gut bis sehr gut, mit Ausnahme des Hexakis(phenylethinyl)benzol **242**, das aufgrund der geringen Löslichkeit von Hexabrombenzol nur eine Ausbeute von 18% ergab. Die Verbindungen **22**, **236**, **238**, **239** und **241** konnten dabei durch die Sonogashira-Kupplung erstmals dargestellt werden.

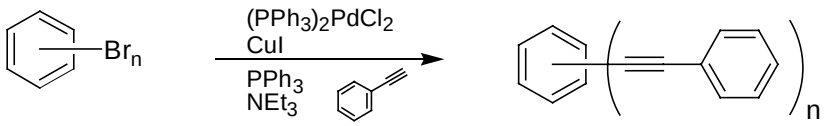
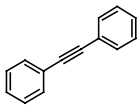
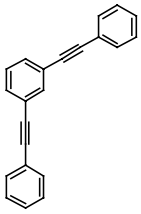


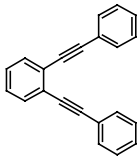
Abbildung 96. Sonogashira-Kupplung der Brombenzole



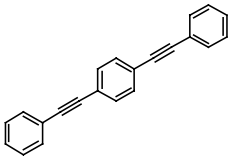
196 87%



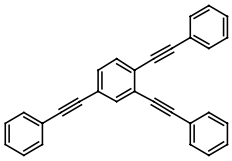
234 79%



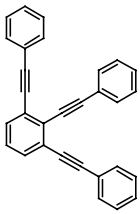
18 75%



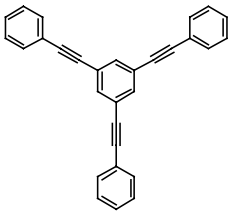
235 91%



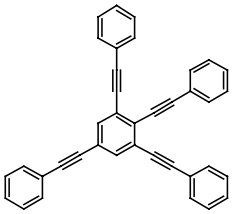
236 83%



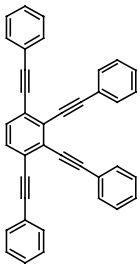
22 80%



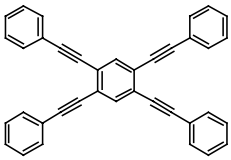
237 78%



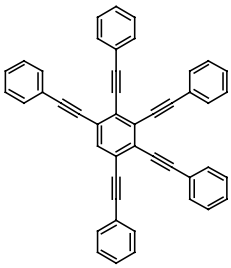
238 78%



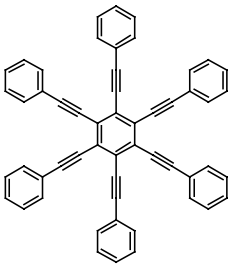
239 68%



240 82%



241 74%



242 18%

Abbildung 97. Alle Phenylethinyl-Benzole und ihre Ausbeuten bei der Sonogashira-Reaktion

Durch Sonogashira-Kupplung aus den entsprechenden Bromiden und Phenylacetylen konnten auch die literaturbekannten Verbindungen 2-Vinyldiphenylacetylen **243** (88%) und 2-(Phenylethinyl)-biphenyl **24** (79%) dargestellt werden (Abb. 98). Das 2-Brombiphenyl wurde durch Sandmeyer-Reaktion aus 2-Aminobiphenyl erhalten.[221]

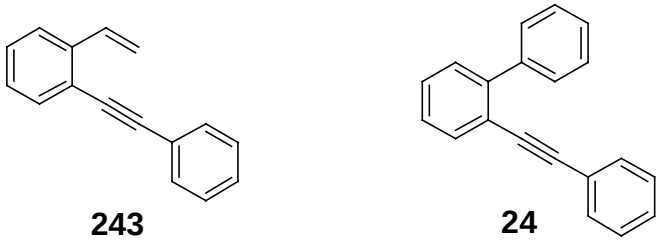


Abbildung 98. Nach der Sonogashira-Vorschrift dargestellt: 2-Vinyldiphenylacetylen **243** und 2-(Phenylethinyl)-biphenyl **24**

Aus 1-Bromnaphthalin **244** und Phenylacetylen wurde 1-(Phenylethinyl)naphthalin **245** in 88% Ausbeute erhalten (Abb. 99). Das 1,8-Bis(phenylethinyl)naphthalin **203** konnte ausgehend von 1,8-Diaminonaphthalin **246**, wie in der Literatur beschrieben, dargestellt werden.[44] Dafür wurde **246** zunächst durch Sandmeyer-Reaktion mit 37% Ausbeute in das 1,8-Diiodnaphthalin **247** überführt[224] und anschließend die Sonogashira-Kupplung mit Phenylacetylen durchgeführt, was **203** in einer Ausbeute von 22% ergab. Die bekannte, jedoch nocheinmal selbst vermessene Kristallstruktur von **203** zeigt, daß die beiden Phenylringe um 60° bzw. 63° aus der Ebene des Naphthalin herausgedreht sind (Abb. 99).

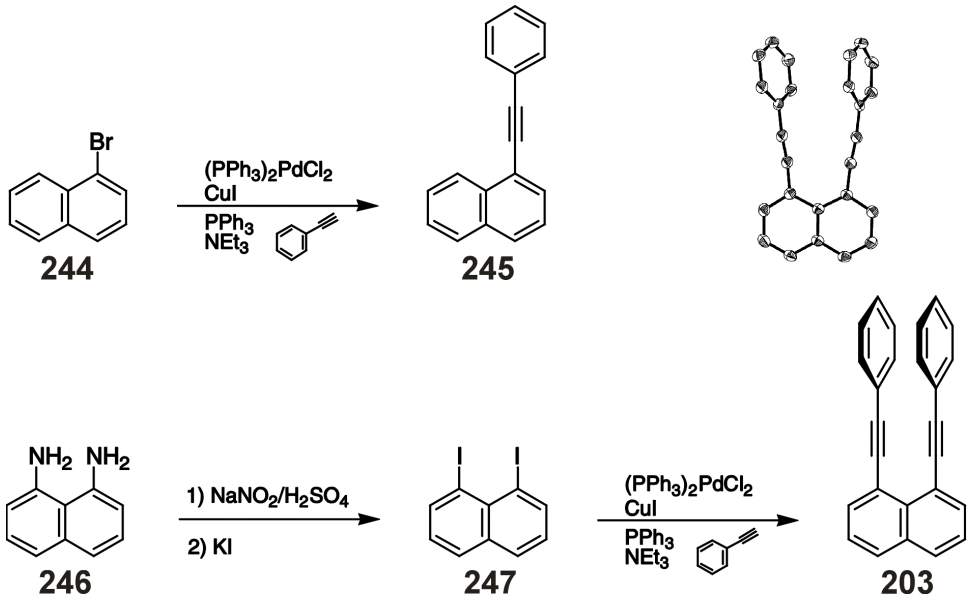


Abbildung 99. Darstellung von 1-(Phenylethinyl)naphthalin **245** und 1,8-Bis(phenylethinyl)naphthalin **203** und die Kristallstruktur von **203**.

Um das 1-(Phenylethinyl)-2-ethinylbenzol **248** zu erhalten, wurde auf eine von der Literatur abweichende Strategie zurückgegriffen. Das trimethylsilylgeschützte Derivat von **248** wurde nicht aus schlecht zugänglichem 1-Iod-2-brombenzol oder aus 1,2-Dibrombenzol mit mäßigen Ausbeuten hergestellt und anschließend entschützt. Stattdessen diente 2-Brombenzaldehyd **249** als Ausgangsmaterial, das standardmäßig mit Phenylacetylen mit einer Ausbeute von 80% zu 2-(Phenylethinyl)-benzaldehyd **250** gekuppelt wurde (Abb. 100). Dieses konnte dann mit einer abgewandelten Corey-Fuchs-Synthese in **248** überführt werden.[225] Dazu wurde zunächst **251** durch die Reaktion von **250** mit CBr_4/PPh_3 in 88% Ausbeute erhalten, anschließend wurde mit LDA zu **248** umgesetzt (83% Ausbeute).

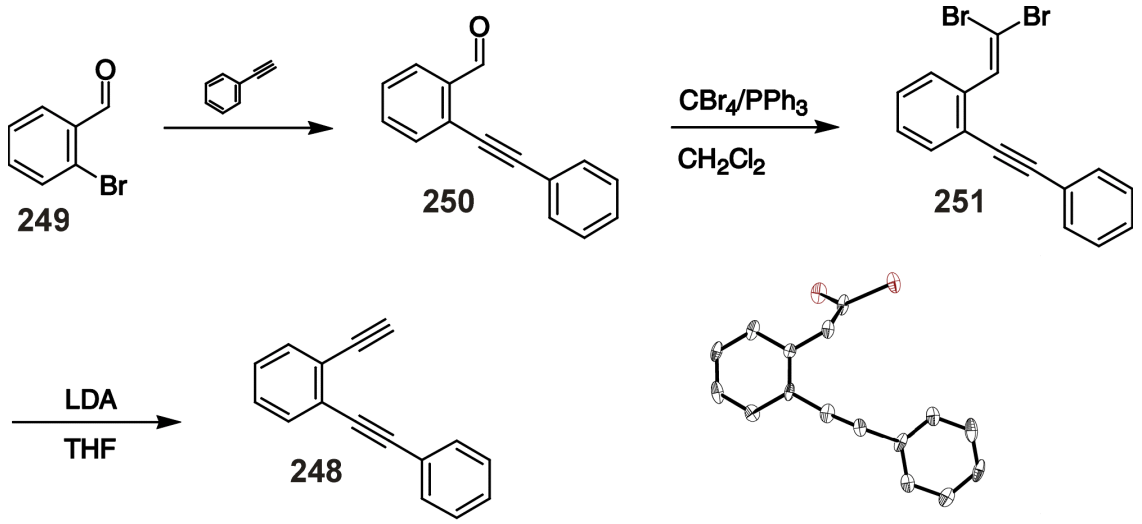


Abbildung 100. Darstellung von 1-(Phenylethinyl)-2-ethinylbenzol **249**

Ausgehend von **248**, konnten die drei neuen Moleküle **252**, **253** und **23** synthetisiert werden (Abb. 101). Durch die Sonogashira-Kupplung mit 2-Brombiphenyl konnte 1-(2'-Biphenylethinyl)-2-(phenylethinyl)benzol **252** mit einer Ausbeute von 27% erhalten werden. Das 1-(4'-Phenylbuta-1',3'-diinyl)-2-(phenylethinyl)benzol **253** war durch eine Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung mit Bromphenylacetylen unter Kupfer-(I)-Katalyse mit 52% Ausbeute zugänglich.[226] Das formale Dimere von **249**, 2',2'-(Phenylethinyl)-1,4-diphenylbuta-1,3-diin **23**, wurde durch eine der Glaser-Reaktion[227] verwandten Eglinton-Kupplung[228] unter Zugabe einer äquimolaren Menge Kupfer-(II)-acetat (Ausbeute 75%) dargestellt. Die Kristallstruktur von **23** zeigt, daß alle Atome nahezu in einer Ebene liegen (Abb. 101). Während die Phenylringe der Butadiineinheit etwas gegeneinander versetzt sind, gleichermaßen eine Stufe mit zwei parallelen Phenylringen bilden, die einen Diederwinkel von 5.7° aufweisen, sind die Phenylringe der Acetyleneinheiten gleichsinnig um 5.6° gegen die Butadiin-Phenylringe verdreht.

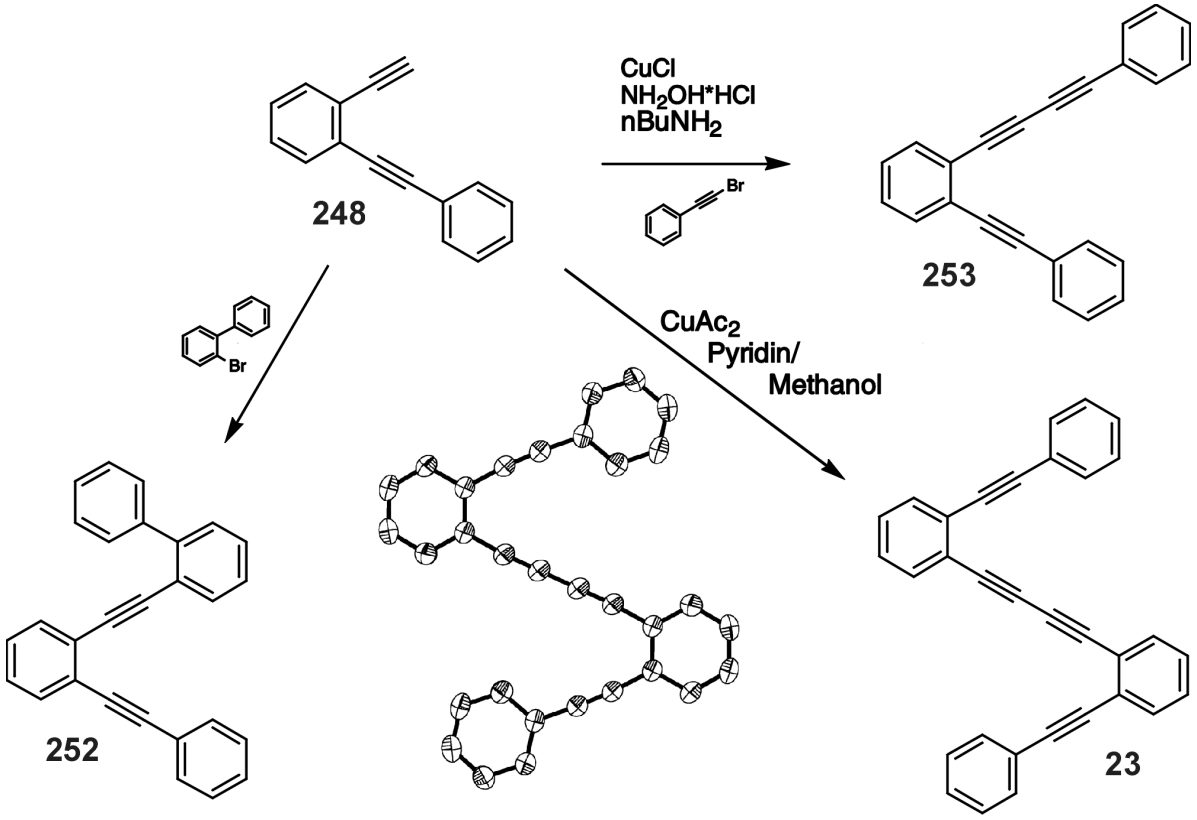


Abbildung 101. Synthese von 1-(2'-Biphenylethinyl)-2-(phenylethinyl)benzol **252**, 1-(4'-Phenylbuta-1',3'-diinyl)-2-(phenylethinyl)benzol **253** und 2',2'-(Phenylethinyl)-1,4-diphenylbuta-1,3-diin **23** und die Kristallstruktur von **23**

Wie in der Literatur beschrieben, wurde durch Eglinton-Kupplung 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin **254** durch die Dimerisierung von Phenylacetylen in 92% Ausbeute erhalten (Abb. 102).[229]

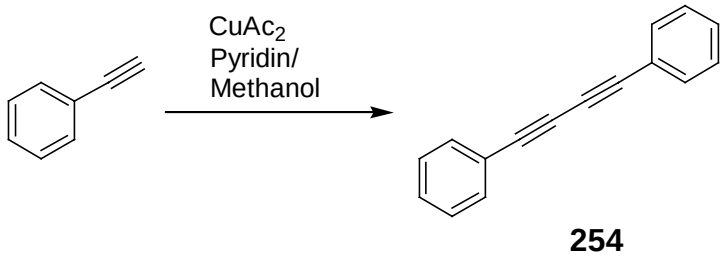


Abbildung 102. Darstellung von 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin **254**

Durch die Kupplung von 2-Methyl-but-3-in-2-ol mit 1,2-Dibrombenzol zu **255** und anschließender baseninduzierter Retro-Favorskii Reaktion, konnte 1,2-Diethinylbenzol **98** in 56% Gesamtausbeute nach einer Standardmethode hergestellt werden (Abb. 103).[230] Vom Zwischenprodukt **255** konnte eine bis dato unbekannte Kristallstruktur erhalten werden, bei

der man deutlich sehen kann, daß die Hydroxy-Gruppen nicht untereinander wechselwirken, sondern mit denen von Nachbarmolekülen.

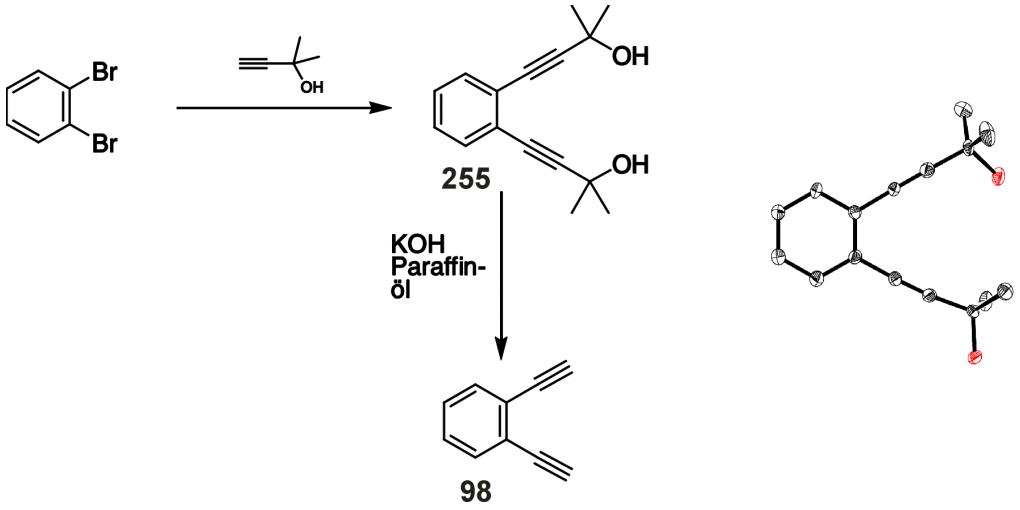


Abbildung 103. Darstellung von 1,2-Diethinylbenzol **98** und Kristallstruktur des Zwischenproduktes **255**

Das bereits bekannte, aber nicht vollständig charakterisierte 1,2-Bis(4'-phenylbuta-1',3'-diinyl)-benzol **256**, konnte durch eine Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung mit Bromphenylacetylen an **98** mit 74% Ausbeute dargestellt werden (Abb. 104).[231] Die Kristallstruktur zeigt, daß beide Butadiin-Phenylringe konrotatorisch aus der Ebene gedreht sind, einer 73°, der andere 76°.

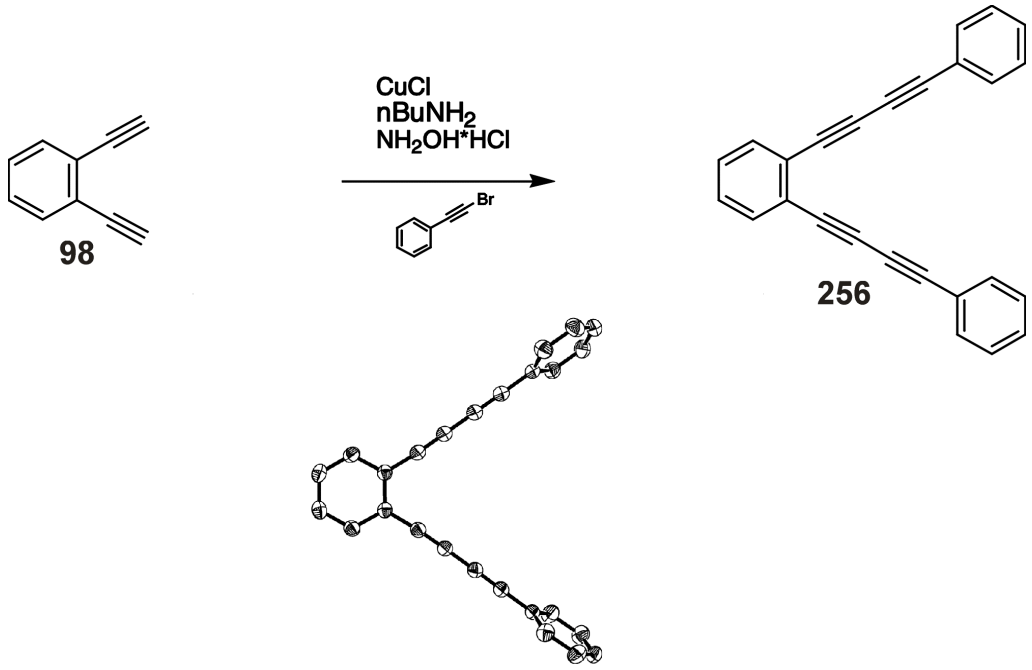


Abbildung 104. Darstellung und Kristallstruktur von 1,2-Bis(4'-phenylbuta-1',3'-diinyl)-benzol **256**

Um zu überprüfen, ob der elektrophile Angriff von Brom auf 1,4-Diphenylbut-1-in **217** ebenso wie das bereits beschriebene System $I(py)_2BF_4/HBF_4$ eine Cyclisierung einleitet,[43] wurde **217** aus 3-Phenylpropanal **257** über die Zwischenstufen 1,1-Dibrom-4-phenylbut-1-en **258** und 4-Phenylbut-1-in **259** durch eine Corey-Fuchs-Synthese und anschließende Sonogashira-Reaktion mit einer Gesamtausbeute von 41% über alle Schritte dargestellt (Abb. 105).

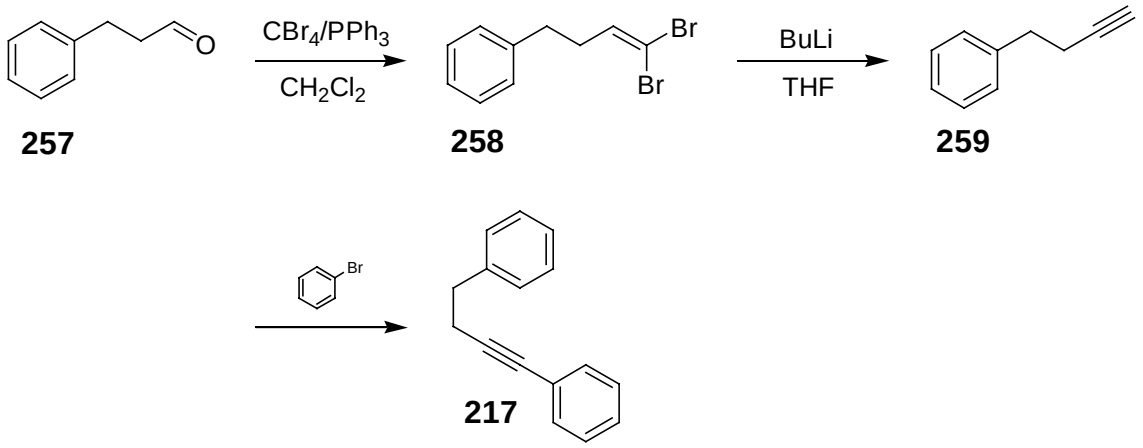


Abbildung 105. Darstellung von 1,4-Diphenylbut-1-in **217**

Zur Einführung von Doppelbindungen wurde die Wittig-Reaktion mit THF als Lösungsmittel und Butyl-Lithium in Hexan als Base verwendet. Durch die Reaktion von **250** mit Benzyl-triphenylphosphoniumbromid konnte das bekannte aber nicht vollständig charakterisierte (*E*)-2'-(Phenylethinyl)stilben **260** in einer Ausbeute von 63% dargestellt werden (Abb. 106).[232] Während ansonsten bei der Wittig-Reaktion *cis*-/*trans*-Gemische auftreten, wird von **260** ausschließlich das *trans*-Isomer gebildet, was vermutlich am Einfluß der Phenylethinylgruppe auf die Wittig-Zwischenprodukte liegt. An sterischen Einflüssen liegt es auch, daß bei der Reaktion von **250** mit Diphenylmethyl-triphenylphosphoniumbromid die neue Verbindung 1-(Phenylethinyl)-2-(2',2'-diphenylvinyl)-benzol **25** nur in 19% Ausbeute gebildet wurde.

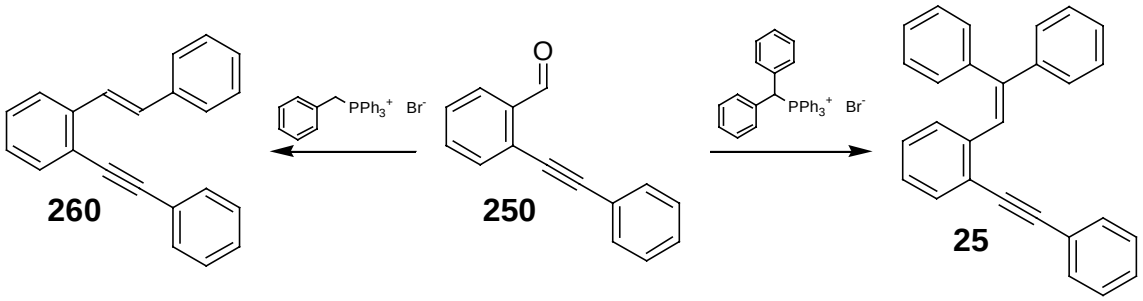


Abbildung 106. Darstellung von (*E*)-2'-(Phenylethinyl)stilben **260** und 1-(Phenylethinyl)-2-(2',2'-diphenylvinyl)benzol **25**

Ebenfalls durch die Wittig-Reaktion konnten die bekannten Verbindungen 2-Methyl-5-phenylpent-2-en **261** und 1,1,4-Triphenylbut-1-en **262** aus (3-Phenylpropyl)-triphenylphosphoniumbromid und Aceton bzw. Benzophenon in 44% bzw. 72% Ausbeute erhalten werden (Abb. 107).

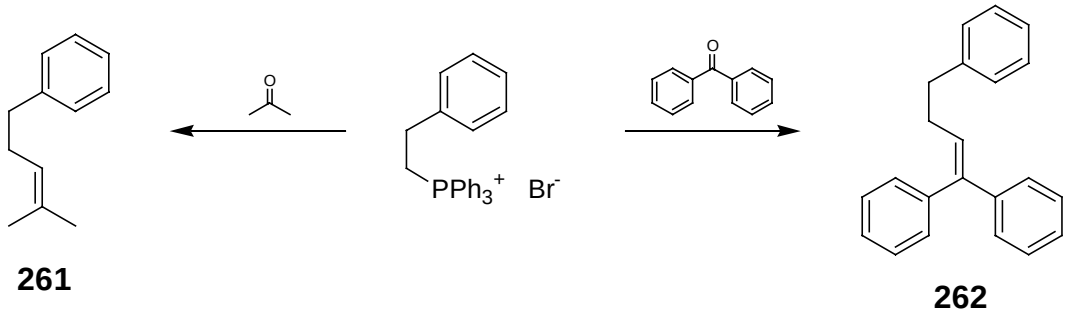
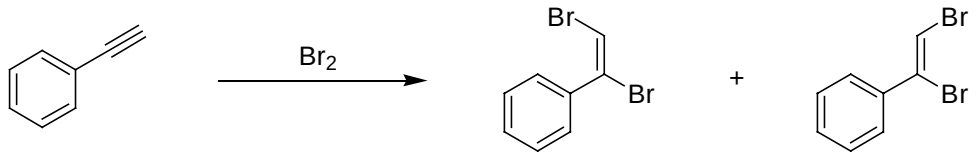


Abbildung 107. Darstellung von 2-Methyl-5-phenylpent-2-en **261** und 1,1,4-Triphenylbut-1-en **262**

3.3 Kationisch induzierte Additions- und Cyclisierungsreaktionen

Die kationisch induzierten Reaktionen wurden alle durch Zutropfen eines Äquivalents einer 0.4 molaren Bromlösung in Chloroform zu dem entsprechenden Eduktmolekül bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Ausschütteln mit Natriumsulfit-Lösung, Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels.

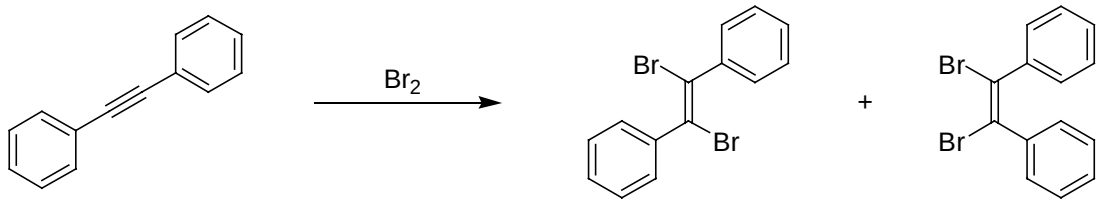
Die einfachste der durchgeführten Reaktionen, die Addition von Brom an Phenylacetylen **263**, zeigt, daß die Reaktion bei einfacher Aromatensubstitution noch über ein Bromoniumion ablaufen muß, da die Produkte *trans*-selektiv gebildet werden (*E* : *Z* = 95 : 5, Abb. 108). Ein Kontrollexperiment mit 1-Phenyl-1-octin beweist, daß auch mit einem Aromaten- und einem Alkylsubstituenten die Dreifachbindung immer noch selektiv *trans* addiert (*E* : *Z* = 90 : 10).



263 **(*E*)-264** 95% **(*Z*)-264** 5%

Abbildung 108. Addition von Brom an Phenylacetylen **263**

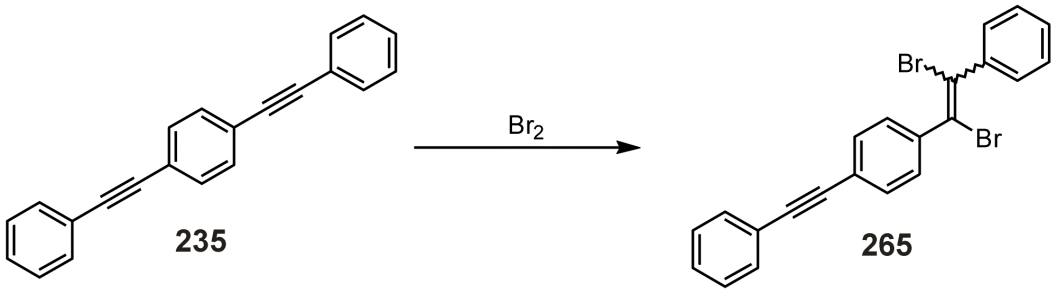
Bei doppelter Aromatensubstitution läuft die Addition nicht mehr über das Bromoniumion als Zwischenstufe ab, sondern es wird ein offenes, resonanzstabilisiertes Benzylkation gebildet, das von beiden Seiten aus durch Br^- angegriffen werden kann. Die Addition von Brom an Diphenylacetylen ergibt demnach ein nahezu äquimolares Gemisch von *cis*- und *trans*-Dibromstilben (*E* : *Z* = 60 : 40, Abb. 109).



196 **(*E*)-199** 60% **(*Z*)-199** 40%

Abbildung 109. Addition von Brom an Diphenylacetylen **196**

In der Literatur existieren wenige spektroskopische Daten über die isomeren Dibromstilbene **199**. In einer Quelle werden nur ^{1}H-Verschiebungen angegeben, die mit den hier für **(*E*)-199** gemessenen übereinstimmen, es gibt dort jedoch zusätzlich eine Kristallstruktur, die eindeutig **(*E*)-199** zeigt.[233] In eine zweiten Quelle werden nur ^{13}C-Verschiebungen für **(*E*)-199** angegeben, die aber mit den hier gemessenen von **(*E*)-199** nicht übereinstimmen, sondern mit **(*Z*)-199**, obwohl **(*E*)-199** aus Diphenylacetylen **196** und Tetra-*n*-butylammoniumtribromid hergestellt wurde, das stereoselektiv das *anti*-Addukt liefern sollte.[215] Es besteht deshalb grundlegendes Interesse, diese widersprüchlichen Ergebnisse in Einklang zu bringen. Die kristallographische Vermessung eines Einkristalls von **(*E*)-199** war leider nicht erfolgreich, der direkte Beweis durch die Verknüpfung der Kristallstruktur mit akkuraten NMR-Daten konnte so nicht geführt werden. Allerdings konnte ein naher Verwandter von **196** auf dieselbe Art bromiert werden und ergab eine Mischung aus **(*E*)-265** und **(*Z*)-265** im Verhältnis 60:40 (Abb. 110). Aus dem Gemisch konnte **(*E*)-265** durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt und untersucht werden. Zusätzlich gelang es, einen Einkristall zu züchten und eine Röntgenstruktur zu erhalten. Diese zeigt klar, daß es sich um ein *trans*-Produkt handelt, bei dem die beiden Doppelbindungs-Kohlenstoffatome im ^{13}C-NMR eine Verschiebung von 118.48 und 117.34 ppm zeigen. Dieser Wert stimmt mit der Verschiebung von 118.05 ppm des Dibromstilbens **(*E*)-199** überein, die Zuordnung ist also in der zweiten Literaturquelle trotz stereoselektiver Reaktionsführung offensichtlich nicht richtig. Unterstützt wird diese Tatsache noch durch eigene *ab initio* Berechnungen der NMR-Verschiebungen, die aufgrund der relativistischen Effekte des Broms zwar keine guten absoluten Werte liefern, für die Doppelbindungs-C aber brauchbare relative Werte produzieren. Auch hier ist **(*Z*)-199** zu tieferem Feld verschoben als **(*E*)-199**.



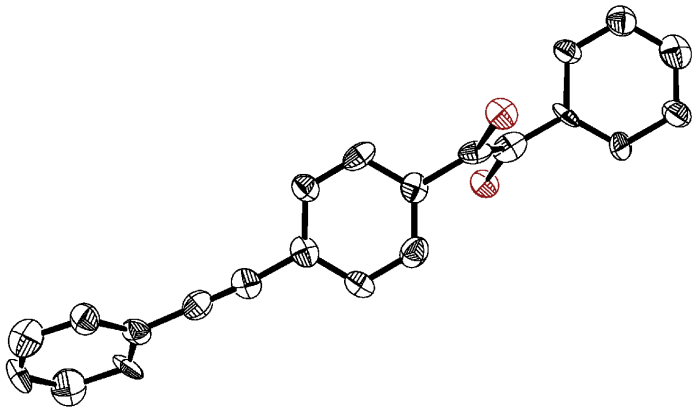


Abbildung 110. Addition von Brom an 1,3-Bis(phenylethinyl)benzol **235** und Kristallstruktur von **(*E*)-265**

Wie schon aus der Literatur bekannt, wird Brom nicht einfach nur an 1,2-Bis(phenylethinyl)benzol **18** addiert, sondern die beiden Acetyleneinheiten interagieren miteinander, was zu der Cyclisierung zu den Benzofulvenen **(*E*)-195** und **(*Z*)-195** im Verhältnis 85:15 führt (Abb. 111).[45] Die Isomere können auf einfachem Weg durch Umkristallisieren aus Ethanol bzw. Hexan rein erhalten werden. Durch Säure wird jedoch die Isomerisierung an der Doppelbindung katalysiert und es wird wieder das Gleichgewicht von **(*E*)**- und **(*Z*)-195** hergestellt. Selbst in $CDCl_3$, das Spuren von HCl enthält, findet die Umlagerung statt. Auf die spezielle ^{1}H-NMR-spektroskopische Eigenschaft des Wasserstoffatoms an C-7 (Abb. 111, rot markiert) wurde in der Literatur bereits hingewiesen, aufgrund der damals schlechten NMR-Auflösung konnten jedoch keine verläßlichen Daten erhalten werden.[45] Es wurde spekuliert, daß die Nähe zu dem elektronenreichen Brom in **(*E*)-195** eine Tieffeldverschiebung zu 8.80 ppm auslöst, während die Nähe zu dem Ringstrom des Phenylrings in **(*Z*)-195** eine Verschiebung zu hohem Feld (6.15 ppm) ergibt. Diese Vermutungen konnten mittels eines hochaufgelösten ^{1}H-NMR-Spektrums, sowie erstmals

aufgenommenen ^{13}C- und 2D-NMR-Spektren bestätigt und durch die bis dato unbekannte Kristallstrukturanalyse eines gezüchteten Einkristalls von **(*E*)-195** untermauert werden. Die Eigenschaften dieser intramolekularen Protonen-"Sonde" wird auch in weiteren Strukturanalysen herangezogen, um Aussagen über die Stellung der Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung zu machen.

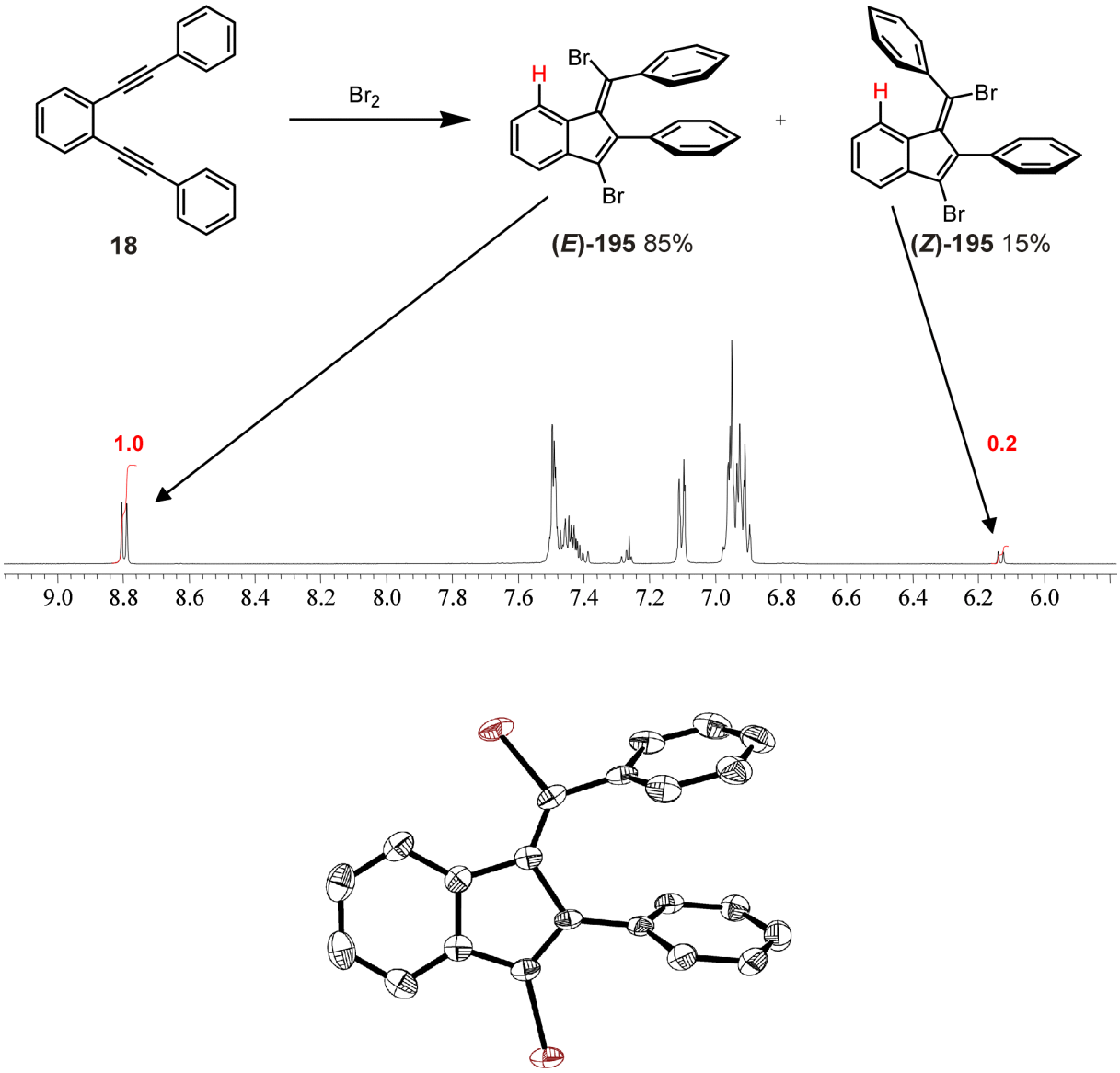


Abbildung 111. Cyclisierung von 1,2-Bis(phenylethinyl)benzol **18**, ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung und Kristallstruktur von **(*E*)-195**

Bei der Addition von Brom an das nächsthöhere Endiin-Homolog 1,2,3-Tris(phenylethinyl)benzol **22** ergaben sich große Probleme bei der Trennung der bromierten Produkte. Aus dem ^{1}H-NMR konnte auf mindestens drei verschiedene Produkte geschlossen werden (Abb. 112, unteres Spektrum). Anhand der Verschiebungen des "Sonden"-Protons,

wie sie auch bei den Cyclisierungsprodukten von **18** auftraten, wurden den Signalen bei 6.02 und 8.16 ppm die Strukturen **(*E*)-266** und **(*Z*)-266** zugeordnet. Durch fraktionierte Kristallisation konnte **(*Z*)-266** abgetrennt werden, die beiden Signale bei 8.20 und 8.26 ppm wurden jedoch in unverändertem Verhältnis zueinander und zum Hauptprodukt wiedergefunden (1 : 1 : 4). Durch präparatives Säulen waren die Bromide nicht zu trennen, vielmehr bildete sich während der Trennung durch die sauren Eigenschaften des Kieselgels **(*Z*)-266** aus **(*E*)-266**. Eine Trennung konnte schließlich durch präparative HPLC erreicht werden, wobei durch die schlechte Löslichkeit der Bromide in Acetonitril jeweils nur einige Milligramm auf die Säule appliziert werden konnten. Anhand der sauberen ^{1}H-, ^{13}C- und 2D-NMR-Spektren konnte dem isolierten Produkt die Formel von **(*E*)-266** zugeordnet werden (Abb. 112, oberes Spektrum). Die Probe wurde dabei in CD_2Cl_2 vermessen, um bei der lange Meßzeit, die durch die geringe Konzentration der Probe obligat war, die Isomerisierung zu **(*Z*)-266** zu vermeiden. Die anderen Produkte konnten nicht rein erhalten werden. Aufgrund seiner offensichtlichen Ähnlichkeit zu dem isolierten Produkt wurde dem unbekannten Nebenprodukt vorläufig die Formel **267** zugeschrieben.

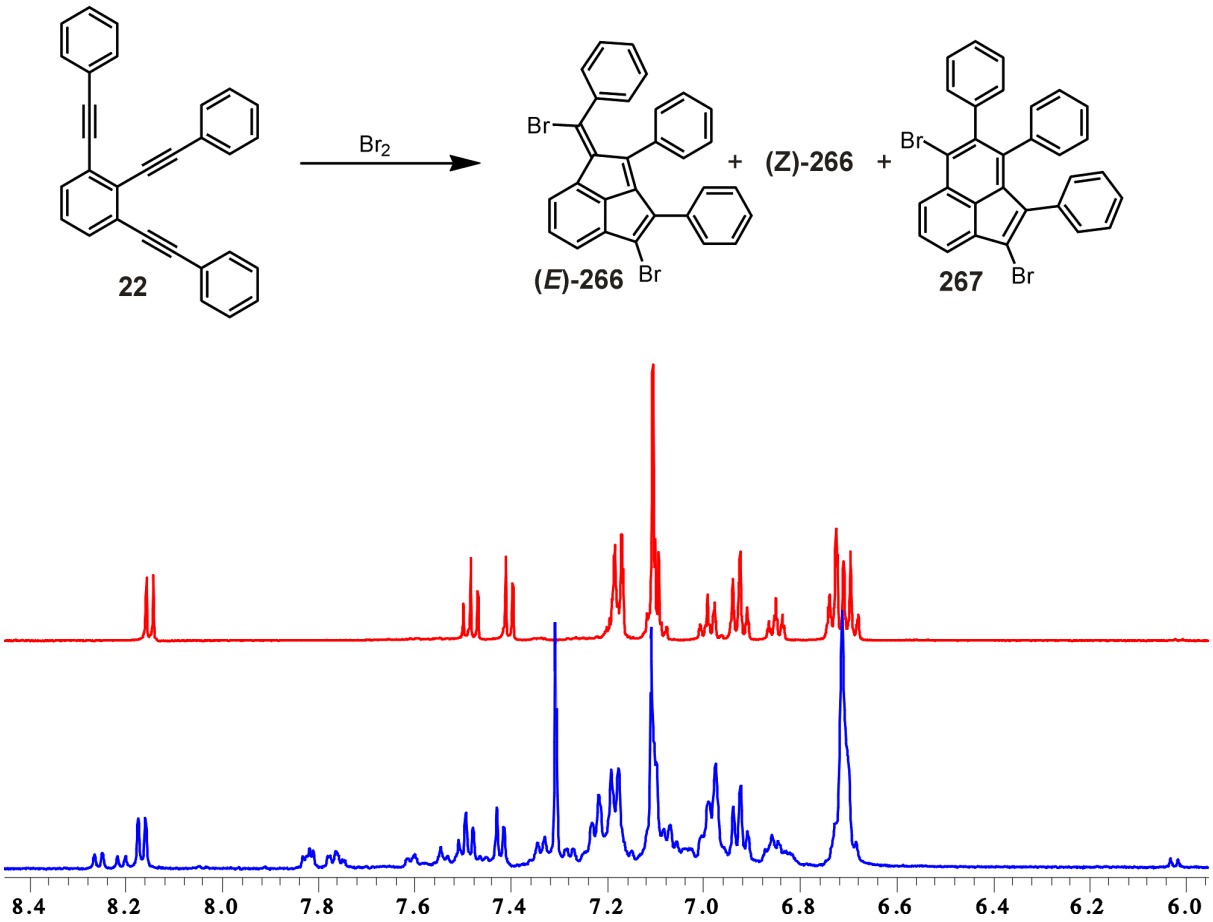


Abbildung 112. Cyclisierung von 1,2,3-Tris(phenylethinyl)benzol **18**, das Rohproduktspektrum (unten) und das Spektrum des reinen **(*E*)-266**

Das 1-Phenylethinylnaphthalin **245** wurde als Edukt für die Bromierung ausgewählt, um die Frage zu beantworten, ob sich auch fünfgliedrige Ringe bei einem elektrophilen Angriff, gefolgt von einer S_EAr am Aromaten bilden können, oder ob sich wirklich nur sechsgliedrige Ringe ergeben, so wie in der Einleitung behauptet. Die Reaktion von **245** und Brom ergab tatsächlich nur **(*E*)-267** und **(*Z*)-267** als Additionsprodukt an die Dreifachbindung und keine Reaktionskaskade zu **268** (Abb. 113). Das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Isomer ist dabei 60 : 40, wie bei der Bromierung von **196**.

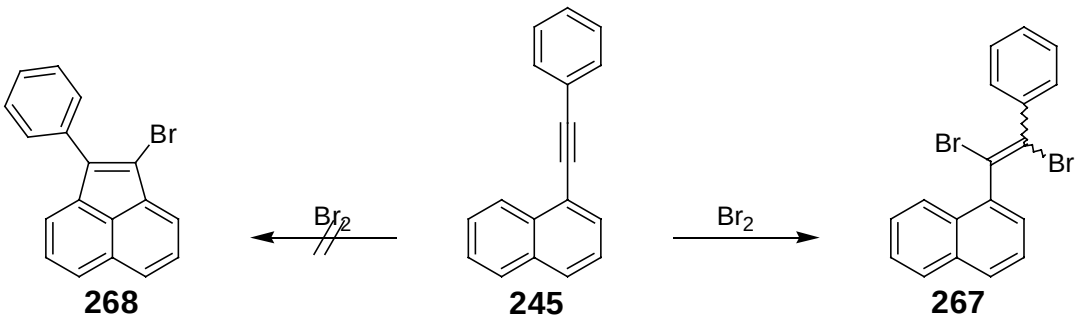


Abbildung 113. Addition von Brom an 1-Phenylethinylnaphthalin **245**

Beim Versuch die spektroskopischen Daten des Reaktionsproduktes von 1,8-Bis(phenylethinyl)naphthalin **203** zu vervollständigen, konnte als Hauptprodukt nicht eines der isomeren Acenapthenderivate **206**, wie in der Literatur beschrieben,[44] beobachtet werden. Vielmehr wurde das einfache Additionsprodukt **269** gefunden, das sich im ^{13}C-NMR-Spektrum durch seine, vom Edukt verschiedenen, Acetylenkohlenstoff-Signale verrät (Abb. 114). Das Produkt konnte nicht vollständig gereinigt werden, es ist jedoch klar, daß es sich dabei nicht um **206** handelt, zumal es sich um einen, wie auch in der Literatur beschrieben,[44] farblosen Feststoff handelt, das entsprechende **206** ohne Bromatome jedoch bereits orange ist und deshalb die Verbindung **206** selbst ebenfalls farbig sein sollte. Die in der gleichen Quelle beschriebene Reaktion von **203** mit Bromwasserstoff ergibt nur das zweifache Additionsprodukt, obwohl auch hier ein elektrophiler Angriff vorliegt. Die experimentellen Daten wurden offensichtlich nicht richtig interpretiert, es sind allerdings zur Absicherung noch weitere Experimente nötig.

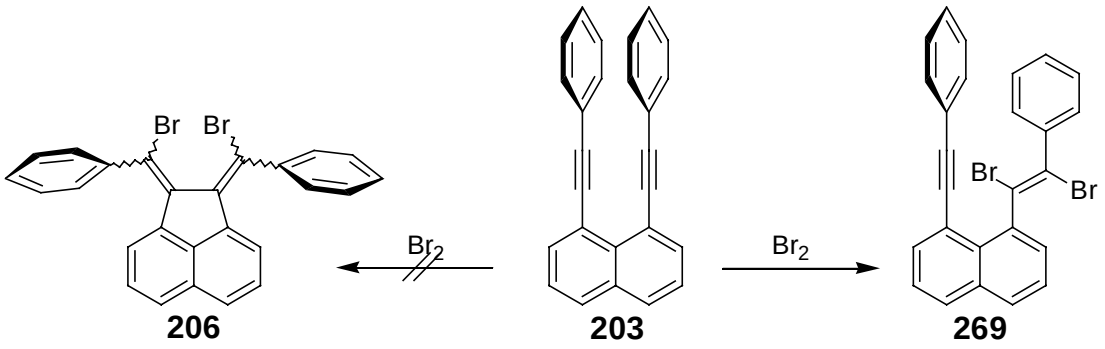


Abbildung 114. Reaktion von 1,8-Bis(phenylethinyl)naphthalin **203** mit Brom

Die bekannte Iodierung von 1,4-Diphenylbut-1-in **217** mit $I(py)_2BF_4/HBF_4$ wurde bereits vorgestellt.[43] Die einfache Zugabe von Brom statt des komplizierten Iodosylkomplexes führt jedoch zum gleichen Ergebnis, einer Cyclisierung zu **270** (Abb. 115). Der Angriff des "Br^+" erzeugt in diesem Fall ein stabilisiertes Benzylkation, das dann den anderen Aromaten nach einem elektrophilen, aromatischen Substitutionsmechanismus (S_EAr) angreift. Im Gegensatz zu allen vorherigen Reaktionen enthält das Zielmolekül **270** nur ein Bromatom, es handelt sich also eher um eine Kaskaden-Substitution. Im Einklang mit den Baldwin-Regeln[234] wird in diesem Fall ein sechsgliedriger Ring mit endocyclischer Doppelbindung einem fünfgliedrigen mit exocyclischer Doppelbindung vorgezogen.

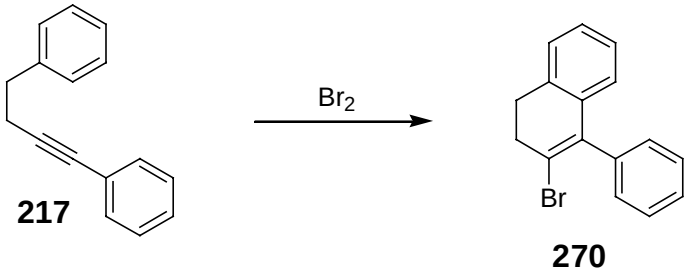


Abbildung 115. Cyclisierung von 1,4-Diphenylbut-1-in **217**

Die Cyclisierung von 2-Phenylethinyl-biphenyl **24** läuft analog der vorgenannten Cyclisierung von **217** ab, da man **24** als benzanneliertes Derivat von **217** ansehen kann. Die Reaktion mit Brom führt zu 9-Brom-10-phenylphenanthren **271**, das schon auf anderem, komplizierterem Wege über die entsprechende Substitution am Phenanthrenkörper dargestellt werden konnte, dessen spektroskopische Eigenschaften jedoch noch nicht bekannt sind (Abb. 116).[235] Die Kristallstrukturanalyse von **271** zeigt, daß die annelierten Ringe alle, wie zu erwarten, in einer Ebene liegen, und daß der Phenylsubstituent 74° gegen die Ebene verdreht ist, um Platz für den Bromsubstituenten zu schaffen.

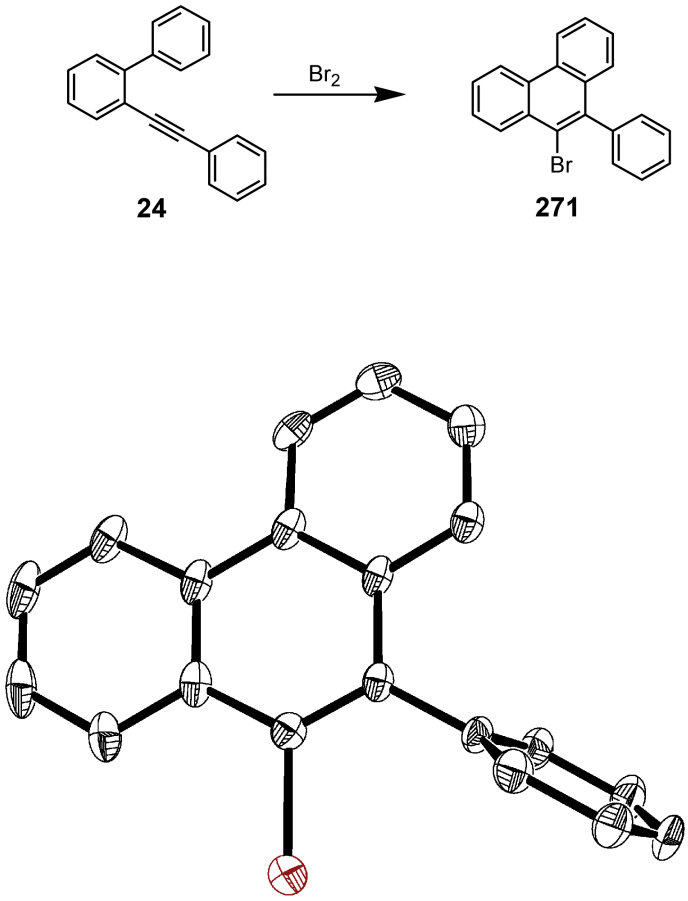


Abbildung 116. Cyclisierung von 2-Phenylethinyl-biphenyl **24** und Kristallstruktur von **271**

Das Produkt **271** der Cyclisierung von **24** hat dasselbe Strukturelement wie das Edukt von **24**, nämlich 2-Brombiphenyl. Dieser Vergleich legt es nahe, die Reaktionsfolge in einer Art "Selbstreplikation" fortzuführen. Deshalb wurde **271** wiederum nach der Sonogashira-Vorschrift mit Phenylacetylen gekuppelt, um 9-Phenyl-10-(phenylethinyl)-phenanthren **272** zu erhalten, das das gleiche Strukturelement wie das 2-Phenylethinyl-biphenyl **24** aufweist (Abb. 117). Die Kristallstrukturanalyse von **272** zeigt, daß alle Atome, bis auf die des Phenylsubstituenten, in einer Ebene liegen, die aber leicht verdreht ist (< 5°). Der Phenylsubstituent selbst ist wie bei **271** um 76° aus der Ebene gedreht.

Die Reaktion mit Brom ergibt 9-Brom-10-phenyl-benzo[g]chrysen **273**, das wiederum die gleiche Struktur wie 2-Brombiphenyl und **271** aufweist. Leider konnte es weder durch präparatives Säulen noch durch mehrfaches Umkristallisieren von einem nicht zu bestimmenden Nebenprodukt getrennt werden. Eine weitere "selbstreplizierende" Stufe wurde nicht untersucht, es sollte ab dieser Stufe auch etwas schwieriger werden, denn das System müßte sich ab jetzt wie die Helicene aus der Ebene herausbewegen.

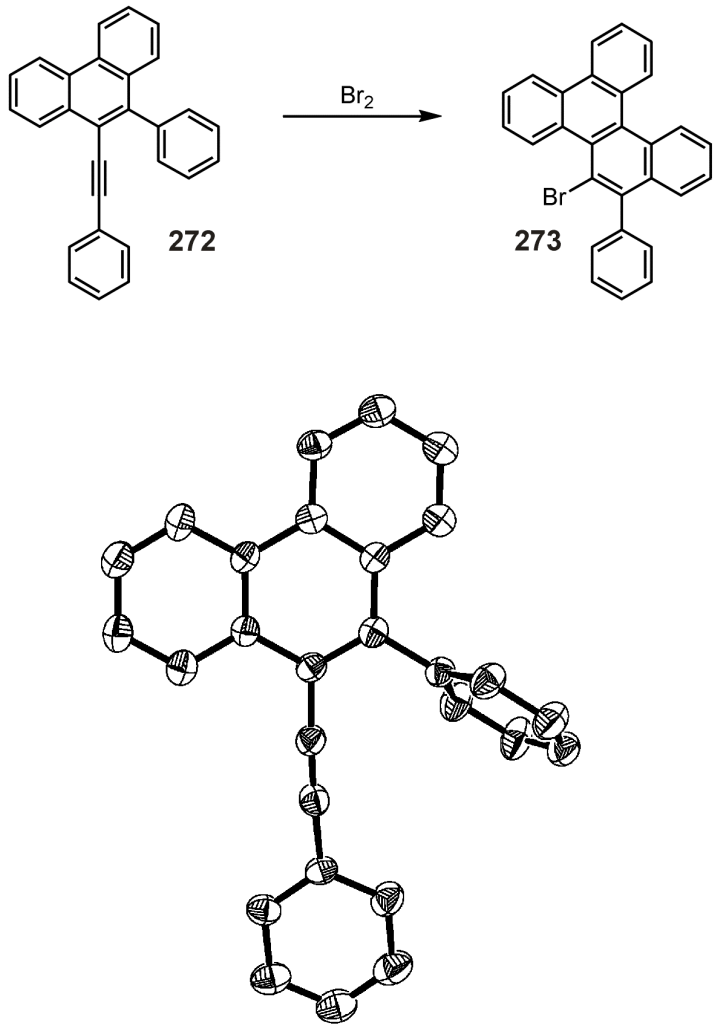


Abbildung 117. Cyclisierung von 9-Phenyl-10-(phenylethinyl)-phenanthren **272** und Kristallstruktur von **272**

Bei der Reaktion von Brom mit 2-Vinyldiphenylacetylen **243**, einem System ähnlich **24**, bei dem ein Phenylring durch eine Vinylgruppe ersetzt ist, macht sich sowohl die Reaktivität der Doppelbindung als auch die fehlende Phenylsubstitution bemerkbar (Abb. 118). Das "Br^+" greift in diesem Fall die Doppelbindung zuerst an und zwar, nach der Regel von Markownikow, an der $=CH_2$-Gruppe. Das gebildete stabilisierte Benzylkation könnte als Cyclisierung nur den viergliedrigen Ring **274**, der wegen der hohen Ringspannung praktisch auszuschließen ist, oder den fünfgliedrigen Ring **275** bilden, der jedoch nicht durch Delokalisierung stabilisiert ist. Da beide Cyclisierungen unvorteilhaft sind, geschieht als Hauptreaktion die einfache Addition von Brom an die Doppelbindung zu 2-(1',2'-Dibromethyl)diphenylacetylen **276** ohne Cyclisierung.

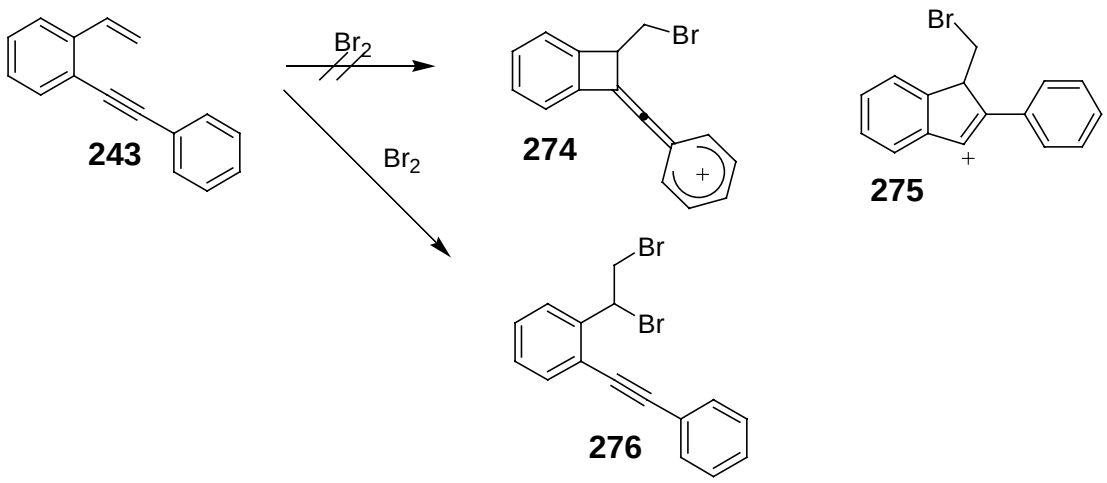


Abbildung 118. Reaktion von Brom mit 2-Vinyldiphenylacetylen **243**

Die Reaktion von (*E*)-2'-(Phenylethinyl)stilben **260** liefert leider eine Anzahl untrennbarer Additions- und Cyclisierungsprodukte, da in **260** die Doppelbindung immer noch reaktiver als die Dreifachbindung ist. Ein Angriff des "Br^+" an der Substituentenseite der Doppelbindung sollte wie zuvor bei **243** zu einem einfachen Additionsprodukt **277** führen (Abb. 119). Bei einem kernnahen Angriff sollte eine Cyclisierung stattfinden, wobei **278** als (*E*)- und (*Z*)-Isomer an der neuen Doppelbindung und zusätzlich als *cis*/*trans*-Isomer am neuen fünfgliedrigen Ring gebildet werden kann. Ein trotz der geringeren Reaktivität möglicher Angriff auf die Dreifachbindung sollte zu dem Cyclisierungsprodukt **279** führen. Die Ähnlichkeit aller dibromierten Produkte machte die Trennung jedoch unmöglich.

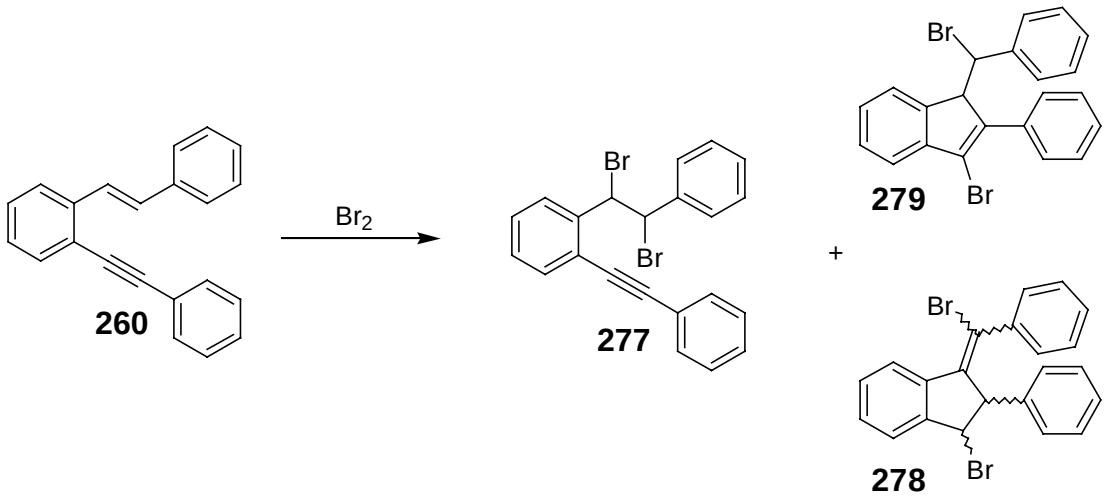
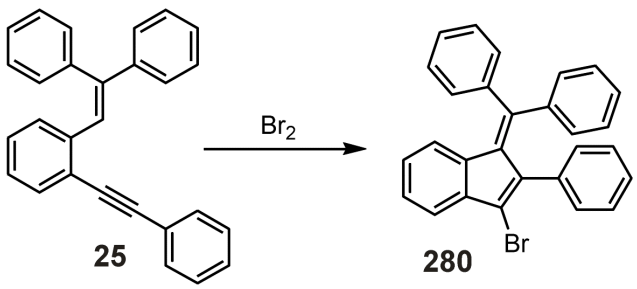


Abbildung 119. Reaktion von Brom mit (*E*)-2'-(Phenylethinyl)stilben **260** unter Bildung eines nicht trennbaren Gemisches der Dibromide **277**, **278** und **279**

Bei der Reaktion von 2-(2',2'-diphenylvinyl)diphenylacetylen **25** mit Brom ergibt sich ein überraschendes Produkt (Abb. 120). Es findet weder die Addition an die Doppelbindung statt, noch reagiert das Brom überhaupt mit der Doppelbindung. In **25** ist die Dreifachbindung reaktiver als die Doppelbindung und wird elektrophil von "Br^+" angegriffen, um dann anschließend die Doppelbindung zu attackieren. Dieses cyclisierte Kation stabilisiert sich nicht durch die Addition von Br^-, da die zwei Phenylgruppen des Vinylsubstituenten das Kohlenstoffatom an dem sie sitzen sterisch zu sehr abschirmen. Es findet statt dessen, wie bei den Aromaten, ein Additions-Eliminations-Mechanismus statt, bei dem das Kation ein Proton zur Stabilisierung abgibt, und es entsteht das triphenylsubstituierte Benzfulven **280**. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß die Benzfulven-Einheit planar ist, und daß der Phenylring in der 2-Position um 50° aus der Ebene gedreht ist. Um der sterischen Spannung auszuweichen, ist die exocyclische Doppelbindung um 22°, die Phenylringe um 80° bzw. 75° gegen die Benzfulvenebene verdreht.



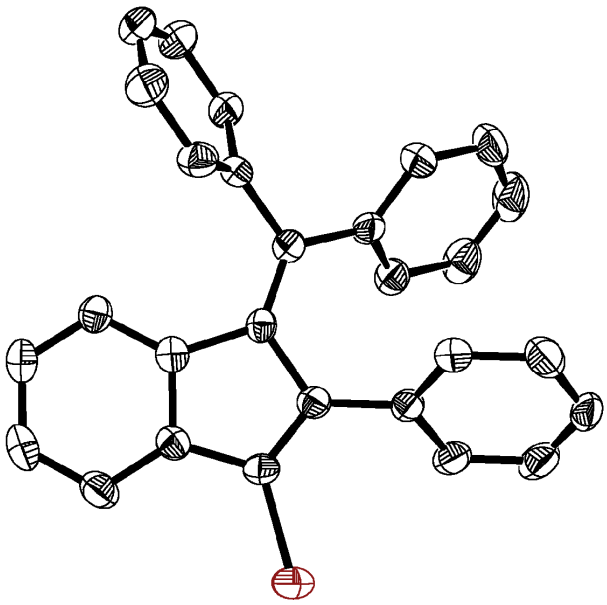


Abbildung 120. Cyclisierung von 2-(2',2'-diphenylvinyl)diphenylacetylen **25** und Kristallstruktur von **280**

Die Auswirkungen eines elektrophilen Angriffs auf Butadiin-Einheiten sind bisher wenig untersucht. Die Ergebnisse der Reaktion von Brom mit 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin **254** stammen vom Anfang des letzten Jahrhunderts und charakterisieren die Produkte entsprechend schlecht.[236] Immerhin wurde als Produkt bereits ein Tetrabromid beschrieben, das trotz äquimolarer Zugabe von Brom das Hauptprodukt war. Eine genauere Untersuchung mit modernen Mitteln zeigte, daß sich tatsächlich ein Gemisch aus dem Edukt, dem tetrabromierten Produkt **281** und wenig Verunreinigungen bildet (Abb. 121). Die Struktur konnte mit Hilfe der zuvor beschriebenen Zuordnung der ^{13}C-NMR-Signale zu (*E*)- und (*Z*)-Dibromstilben **199** als (*E*,*E*)-1,2,3,4-Tetrabrom-1,4-diphenylbuta-1,3-dien **281** charakterisiert werden. Die Verunreinigungen könnten ein (*E*,*Z*)-Derivat von **281** sein, ein (*Z*,*Z*)-**281** ist aus sterischen Gründen nicht möglich.

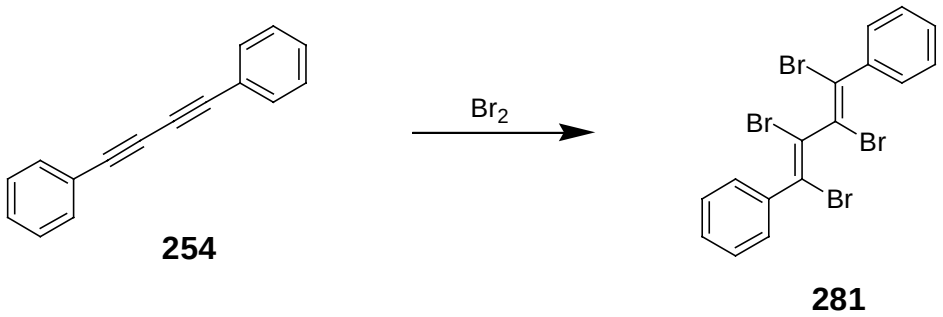
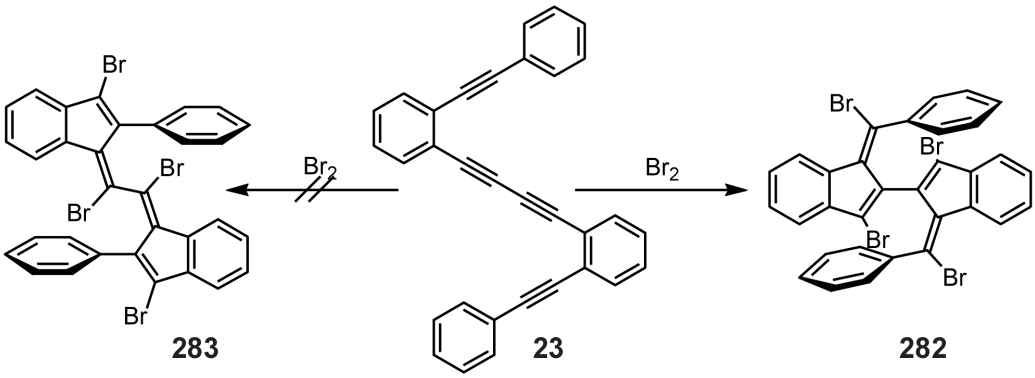


Abbildung 121. Addition von Brom an 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin **254**

Eine interessante Frage nach den Reaktivitätsunterschieden von Ethinyl- und Butadiinyl-Einheit stellt sich bei der Bromierung von 2',2'-Bis(phenylethinyl)-1,4-diphenylbuta-1,3-diin **23**. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten zu Addieren und Cyclisieren ist eine große Zahl von di- und tetrabromierten Produkten zu erwarten. Tatsächlich wurde bei der Zugabe von einem Äquivalent Brom jedoch nur ein einziges, tetrabromiertes Produkt gebildet, im Gemisch mit nicht umgesetztem Edukt. Anhand des ^{1}H-Signals bei 8.24 ppm und der Anzahl der ^{13}C-Signale, die auf ein symmetrisches Produkt hindeuten, konnten alle Produkte, die an den exocyclischen Doppelbindungen (*Z*)-Konfiguration haben, sowie alle unsymmetrischen Produkte ausgeschlossen werden. Übrig blieben die beiden Strukturen **282** und **283**, die nicht aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften unterschieden werden konnten (Abb. 122). Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls der Probe zeigte eindeutig, daß es sich bei dem Produkt um **282** und nicht um **283** handelt. Somit ist auch klar, daß die Butadiinyl-Einheit eindeutig reaktiver ist als die Ethinyl-Einheit.



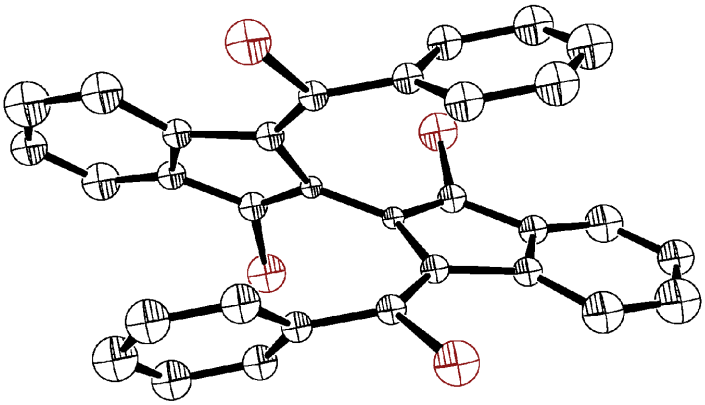


Abbildung 122. Cyclisierung von 2',2'-Bis(phenylethinyl)-1,4-diphenylbuta-1,3-diin **23** und Kristallstruktur von **282**

Die elektrophil induzierte Kaskaden-Substitution am Aromaten wurde bereits in der Einleitung am Beispiel des 1,4-Diphenylbut-1-ens **218** vorgestellt, das mit $I(py)_2BF_4/HBF_4$ 1-Phenyl-2-iodtetrahydronaphthalin **220** ergab.[43] Auf demselben Weg konnte auch 4-Phenylbut-1-en in 2-Iodtetrahydronaphthalin überführt werden.[43] Der Einfluß von Alkylsubstituenten an der Doppelbindung auf die Reaktion sollte am Beispiel des 2-Methyl-5-phenylpent-2-en **261** untersucht werden. Bei der Zugabe von Brom ergab sich jedoch nicht das erwartete 1,1-Dimethyl-2-bromtetrahydronaphthalin **284**, sondern nur das einfache Additionsprodukt **285** (Abb. 123). Offensichtlich ist "Br^+" nicht in der Lage, eine Cyclisierung einzuleiten, was einerseits an dessen elektrophilen Eigenschaften, andererseits an der fehlenden Stabilisierung des gebildeten Kations liegen kann. Auf jeden Fall ist die Addition eines Br^- schneller als der Cyclisierungsschritt und es ergibt sich nur **285** als Reaktionsprodukt.

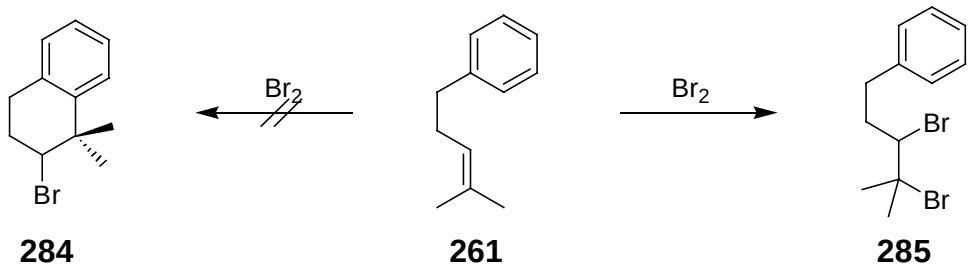


Abbildung 123. Reaktion von 2-Methyl-5-phenylpent-2-en **261**

Bei der Bromierung von 1,1,4-Triphenylbut-1-in **262** konnte ebenfalls kein Cyclisierungsprodukt **286** nachgewiesen werden, eine Addition fand hingegen auch nicht statt (Abb. 124). Durch die raumbeanspruchenden Phenylgruppen war eine Cyclisierung ohnehin eher unwahrscheinlich, wie von 2-(2',2'-diphenylvinyl)diphenylacetylen **25** jedoch bereits bekannt, ist die Diphenylethen-Gruppierung sehr wenig reaktiv (weniger als die Dreifachbindung im Fall von **25**). Dementsprechend findet auch keine Addition statt, sondern ein, für die Diphenylethen-Gruppierung bekannter, Additions-Eliminierungs-Schritt, bei dem das olefinische Wasserstoffatom durch Brom ersetzt wird und **287** ergibt.

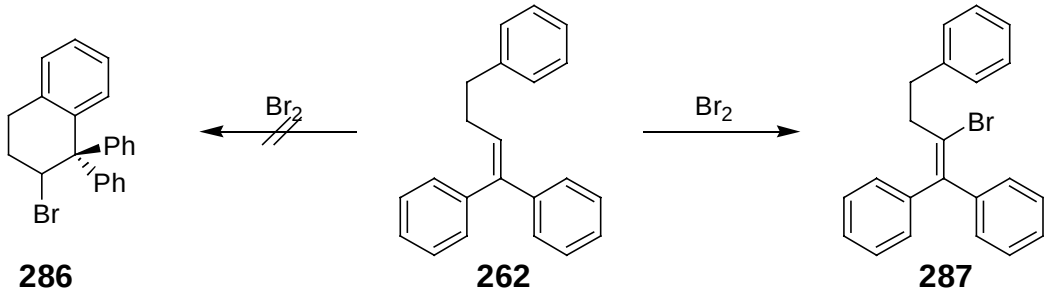


Abbildung 124. Reaktion von 1,1,4-Triphenylbut-1-in **262**

Die Reaktion von 1-(2'-Biphenylethinyl)-2-(phenylethinyl)benzol **252** mit Brom ergibt einen roten Feststoff, der nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Aufgrund der ^{1}H- und ^{13}C-Verschiebungen wird dem Produkt vorerst die Formel **288** zugeordnet, die durch eine Aufeinanderfolge von kationisch induzierter Cyclisierung und Substitution entstanden sein kann (Abb. 125). Ein weiterer Hinweis kann die Farbe der Substanz sein, die ähnlich intensiv rot ist wie bei dem triphenylsubstituierte Benzfulven **280**, das eindeutig charakterisiert werden konnte.

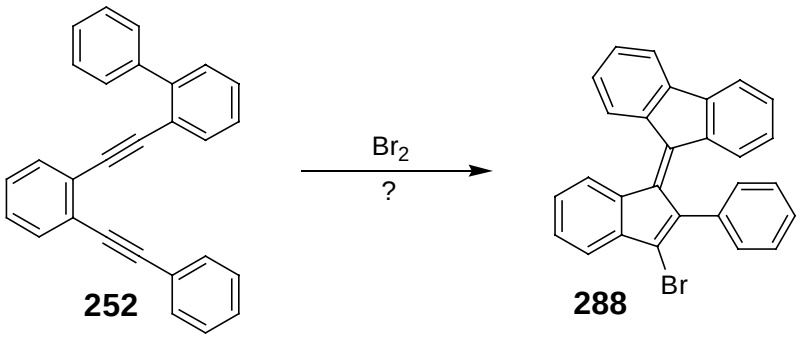


Abbildung 125. Mögliche Reaktion von 1-(2'-Biphenylethinyl)-2-(phenylethinyl)benzol **252**

3.4 Schlußbetrachtung

Im Rahmen des zweiten, praktischen Teils dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die elektrophil induzierte, intramolekulare Interaktion zwischen ungesättigten Molekülbaugruppen eine interessante Vielfalt von cyclischen Produkten ergeben kann. Um eine Vorhersage über noch nicht durchgeführte Cyclisierungen machen zu können, müssen zuvor die Abfolge der Reaktivitäten der einzelnen ungesättigten Gruppen sowie der Einfluß der Substituenten und deren sterischer Effekte untersucht werden.

Zunächst konnte gezeigt werden, daß durch doppelte Aromatensubstitution die *trans*-Selektivität bei der Bromaddition an Dreifachbindungen durch die Bildung einer offenen Benzylkationzwischenstufe aufgehoben wird und sich eine nahezu äquimolare Mischung der *cis*- und *trans*-Isomere bildet. Die genaue Zuordnung der Isomere des Dibromstilbens **199** zu den NMR-Daten ist in der Literatur nicht eindeutig. Mit Hilfe der Kristallstruktur des verwandten **265** und dessen hochaufgelösten spektroskopischen Daten konnte die Zuordnung durch Transfer eindeutig vorgenommen werden und somit ohne jeden Zweifel gezeigt werden, daß die Daten in der Literatur falsch zitiert wurden.

Bei geeigneter *ortho*-ständiger Anordnung ungesättigter Gruppen kann eine Interaktion und damit eine Cyclisierung stattfinden. Beim 1,2-Bis(phenylethinyl)benzol **18** konnte in der Literatur gezeigt werden, daß die Dreifachbindungen durch den Angriff von Brom miteinander reagieren und sich eine Mischung der *cis*- und *trans*-Benzofulvene **195** bildet. Erstmals konnten diese komplett charakterisiert und deren Eindeutigkeit durch eine Kristallstruktur untermauert werden. Die Eigenschaften des „Sonden“-Protons, das zu tiefem Feld verschoben ist, wenn die Anordnung transoid ist und zu hohem Feld, wenn sie cisoid ist, konnten bestätigt werden. Auf diese Eigenschaft wurde für weitere Charakterisierungen fulvenischer Produkte zurückgegriffen.

Bei der Cyclisierung von 1,2,3-Tris(phenylethinyl)benzol **22** beispielsweise konnten zwei der drei Produkte sofort als die fulvenische Produkte **266** erkannt und nach der anspruchsvollen Trennung das **(E)-266** durch 2D-Spektren identifiziert werden. Die Cyclisierungsprodukte höherer Homologe wie z.B. des 1,2,3,4-Tetrakis(phenylethinyl)-benzols **239** konnte nicht getrennt und charakterisiert werden, die NMR-Spektren der Reaktionsmischungen deuten jedoch darauf hin, daß auch dort, neben diversen anderen Produkten, solche „Zipper“-Fulvene entstanden sind. Während **266** jedoch noch planar ist müßte **289** schon aus der Ebene heraus und eine schüsselförmige, gewölbte Gestalt

annehmen, was Energie kostet und deshalb die Reaktion entsprechend ungünstiger machen sollte (Abb. 126).

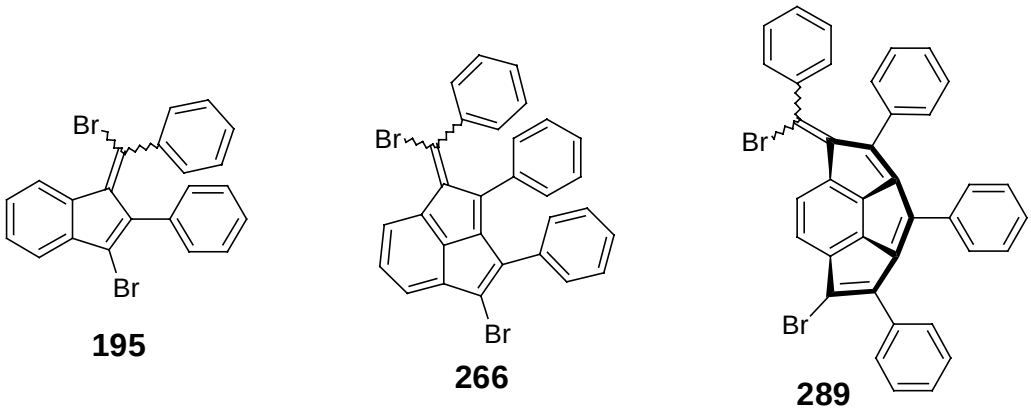


Abbildung 126. Die Reihe der "Zipper"-Cyclisierungsprodukte *ortho*-ständiger Enpolyine

Bei der Reaktion von 1-(Phenylethinyl)naphthalin **245** konnte kein Cyclisierungsprodukt festgestellt werden, es fand nur die normale Addition statt. Die in der Literatur beschriebene brominduzierte Cyclisierung von 1,8-Bis(phenylethinyl)benzol **203** konnte nicht nachvollzogen werden, das Hauptprodukt war ein Additionsprodukt an eine Dreifachbindung. Das Produkt wurde nicht rein erhalten werden, konnte aber anhand der Acetylensignale im ^{13}C-NMR und durch Vergleich mit **267** identifiziert werden.

Sechsgliedrige Ringe werden gebildet, wenn ungesättigte Gruppen mit Phenylgruppen interagieren. Die Cyclisierung von 1,4-Diphenylbut-1-in **217** ergibt so das substituierte Dihydronaphthalin **270**, das erstmals vollständig charakterisiert wurde, als einziges Produkt; *cis*/*trans*-Isomere gibt es hier natürlich nicht. Dieselbe Reaktion findet bei 2-Phenylethinylbiphenyl **24** statt, das das Phenanthren **271** ergibt, welches in einer Art Selbstreplikation wieder mit Phenylacetylen umgesetzt und erneut cyclisiert werden konnte.

Substituenteneffekte konnten anhand der Reihe 2-Vinyldiphenylacetylen **243** – 2-(Phenylvinyl)diphenylacetylen **260** – 2-(Diphenylvinyl)diphenylacetylen **25** studiert werden. Während **243** als Hauptprodukt nur das normale Additionsprodukt an die Doppelbindung ergibt, bildet **260** eine untrennbare Mischung von Additions- und Cyclisierungsprodukten. Verbindung **25** ergibt kein Additions-, sondern nur ein ungewöhnliches Cyclisierungsprodukt **280**, in dem das vinylische H durch das entstandene Bromkation substituiert wird.

Weitere Substituenteneffekte sind bei der Reaktion von **261** und **262** zu beobachten. Während in **261** die Alkylgruppen zur Stabilisierung des Kations nicht ausreichen und sich deshalb nur das Additionsprodukt bildet, ist bei **262** wiederum keine Additions-, sondern nur

eine Substitutionsreaktion zu **287** zu beobachten, während **218** mit einer Phenylgruppe als Substituent wie in der Literatur gezeigt, ein Cyclisierungsprodukt ergibt.

Als letztes wurden noch die Reaktivitätsunterschiede zwischen Ethinyl- und Butadiinyl-Gruppe verglichen. 1,4-Diphenylbutadiin **254** addiert selbst bei Zugabe einer äquimolaren Menge Brom zwei Äquivalente, so daß sich eine Mischung aus Tetrabromid **281** und Edukt ergibt. Die Sterochemie konnte durch die vorherige Lösung des (*E*)-(*Z*)-Rätsels bei Dibromstilben **199** und Transfer als **(*E*,*E*)-281** zugeordnet werden. Der direkte Vergleich der Ethinyl- und Butadiinyl-Gruppen in **23** zeigt eindeutig, daß die Butadiinyl-Grupppe reaktiver ist, da beide Angriffe dort erfolgen und nicht am Ethinyl-Teil. Es wird wiederum eine Mischung aus Edukt und Tetrabromid **282** erhalten, in dem die beiden Fulvenringe direkt miteinander verbunden sind.

Zusammenfassend kann man sagen, daß für die kationisch induzierten Cyclisierungen mehrfach ungesättigter Systeme folgende Regeln gelten:

- Aromatische Substitution an den ungesättigten Bausteinen ist essenziell, Alkylgruppen oder Wasserstoff als Substituenten ergeben hauptsächlich Additionsprodukte.
- Angriffe von bromierten Doppel- oder Dreifachbindungen an andere Doppel- oder Dreifachbindungen ergeben fünfgliedrige Ringe, Angriffe auf Phenylringe ergeben sechsgliedrige Ringe.
- Doppelte Aromatensubstitution an Doppelbindungen bewirkt durch sterische Behinderung, daß dort keine Addition stattfindet und ein an dieser Doppelbindung gebildetes Kation keine weitere Cyclisierung eingeht, sondern daß das vinylische H durch das entsprechende Kation (Alkyl oder Brom) substituiert wird.
- Sind Ethinyl- und Butadiinyl-Gruppen gleichzeitig in einem Molekül vorhanden wird stets die Butadiin-Einheit angegriffen.

Mit diesen Regeln sollte es möglich sein, das Ergebnis noch nicht durchgeführter Reaktionen vorherzusagen. Die Verbindung **253** sollte durch primären Angriff an die Butadiin-Einheit zuerst **290** ergeben und nicht das entsprechend andere Cyclisierungsprodukt, das durch Angriff an die Ethinyl-Einheit entsteht (Abb. 127). Interessant ist die mögliche Weiterreaktion zu dem Substituierten und benzannelierten Azulenderivat **291**. Verbindung **292** hingegen sollte keine Cyclisierung eingehen, sondern lediglich ein oder zwei vinylische H durch Br substituieren. Die Verbindung **294** sollte, aufgrund der Alkylsubstituenten, nur Brom addieren und keine Cyclisierung eingehen.

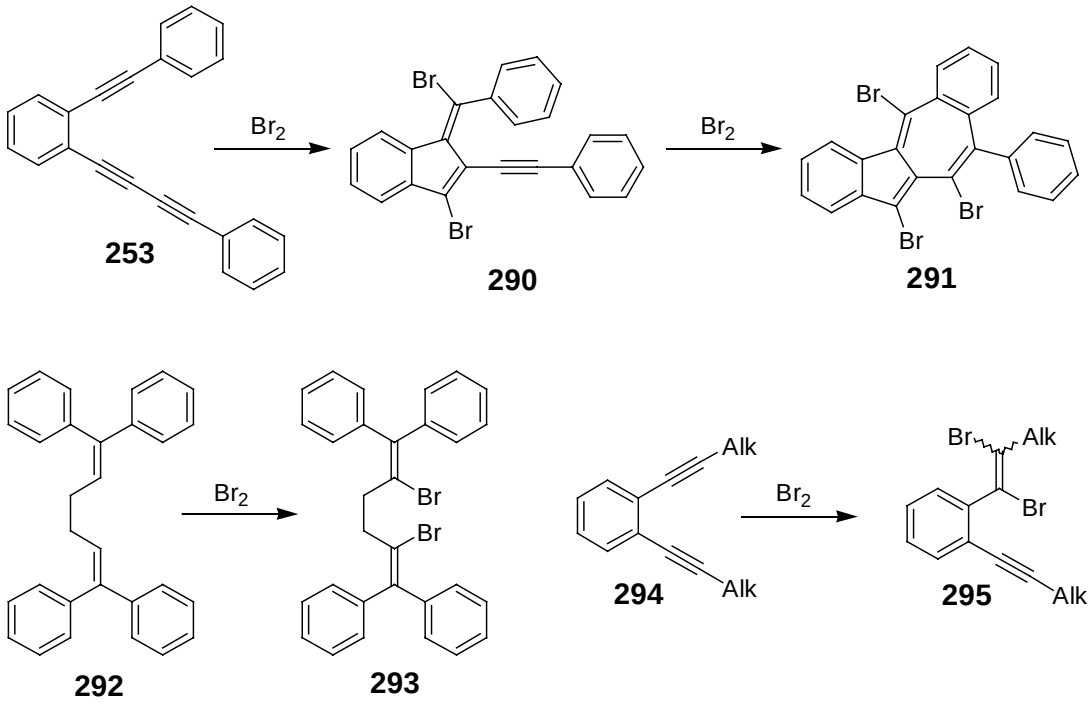


Abbildung 127. Verschieden Voraussagen für nicht durchgeführte Reaktionen

Interessant ist das Verhalten von Misch-Molekülen, die also einen cyclisierenden und einen nicht cyclisierenden Part beinhalten, wie z.B. 1-(Phenylethinyl)-2-octinylbenzol, oder cyclischer Varianten der Endiine, wie z.B. Tribenzo(12)annulen. Die Charakterisierung der Ergebnisse weiterer Cyclisierungen und die Verfeinerung der Cyclisierungsregeln sind Gegenstand weiterer Forschung.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein wenig Ordnung in die unüberschaubare Vielfalt der "Cyclisierungsreaktionen mehrfach ungesättigter Systeme" gebracht werden. In einem ersten, theoretischen Teil konnte gezeigt werden, daß eine große Gruppe von thermischen Umlagerungen und Cyclisierungen über einen sechsgliedrigen Übergangszustand ablaufen oder zu cyclischen, sechsgliedrigen Produkten führen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Reaktionen alle zu einer großen Familie gehören, deren bekanntestes Mitglied wohl die Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien sein dürfte, weswegen diese Gruppe auch als Cope-Familie benannt wurde. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Cope-Familie in zwei Untergruppen, Familienzweige genannt, unterteilt werden kann, und zwar in Zweig eins, in dem Moleküle zusammengefaßt sind, die teilweise über konzertierte Prozesse, teilweise über Zwischenprodukte ineinander umlagern und einen Zweig zwei, zu dem die Verbindungen gehören, die zu teils offenschaligen, teils geschlossenschaligen Produkten cyclisieren, ohne wieder zu öffnen. Für Zweig eins konnte dabei die Zuordnung der Umlagerungspartner vorgenommen werden, sowie deutlich Abhängigkeiten der Reaktivitäten, sowie des Auftretens eines biradikalischen Zwischenproduktes von der Radikalstabilisierung durch Delokalisierung und Aromatisierung beobachtet werden. Für Zweig zwei, der nur sechs Mitglieder hat, konnten die Stammreaktionen im Detail beschrieben und teilweise mit experimentellen Daten verglichen werden. Die gemessenen Werte wurden dabei durchweg gut bis sehr gut von den berechneten beschrieben. Auf dieser Basis aufbauend wurden teilweise neue Reaktionen der Stammsysteme vorhergesagt, teilweise die Reaktionsmechanismen geklärt. Der Effekt der Benzannelierung wurde im Detail betrachtet und eine Erklärung für die im Vergleich zum Stammsystem immer höheren Barrieren und Reaktionsenthalpien gegeben. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Inkorporation in ein carbocyclisches Ringsystem die Reaktivität durch Ringspannung erhöhen kann und daß dadurch und durch geeignete Substitution die Reaktion so gesteuert werden kann, daß sie kontrolliert bei physiologischer Temperatur ablaufen kann.

In einem zweiten Praktischen Teil konnte gezeigt werden, daß es neben den thermischen eine Vielfalt an kationisch induzierten Cyclisierungen an denselben Systemen geben kann, die zu ganz anderen Produkten führen. Es wurde eine sorgfältig ausgewählte Anzahl von mehrfach ungesättigten Systemen synthetisiert, dieser Cyclisierung unterworfen und anhand der teilweise überraschenden Ergebnisse eine Reaktivitätenreihenfolge

aufgestellt, die es ermöglichen sollte, die Ergebnisse noch nicht durchgeführter Cyclisierungen vorherzusagen.

Auf beiden Gebieten, theoretisch sowie experimentell, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Grundstein für eine systematische Erfassung und Beschreibung der Reaktionen mehrfach ungesättigter Systeme gelegt. Die Erweiterung und Verfeinerung der Systematik zum Zweck der akkuraten Vorhersage nicht bekannter Cyclisierungen ist Gegenstand weiterer Forschung.

5 Experimenteller Teil

^{1}H-NMR-Spektren wurden auf den Geräten AM 250 (250 MHz) der Firma Bruker und Unity INOVA 500 (500 MHz) der Firma Varian aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind als δ-Werte in ppm angegeben und beziehen sich auf δ = 7.26 für Chloroform. Charakterisierung der Signalaufspaltung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett.

^{13}C-NMR-Spektren wurden auf den Geräten AM 250 (62.9 MHz) der Firma Bruker und Unity INOVA 500 (125.7 MHz) der Firma Varian aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind als δ-Werte in ppm angegeben und beziehen sich auf δ = 77.0 für Chloroform. Charakterisierung der Signale: p = primär, s = sekundär, t =tertiär, q = quartär.

Massenspektren wurden mit einem Spektrometer Modell MAT 311 der Firma Varian und einem Modell MAT 95 der Firma Finnigan aufgenommen.

Gaschromatographische Arbeiten und Analysen wurden an einem analytischen GC der Firma Hewlett Packert HP5890 II, ausgestattet mit Massendetektor HP5971A und der Säule HP Ultra 1 Säule (50 m x 0.2 mm x 0.33 mm Film) durchgeführt.

Säulenchromatographische Trennungen wurden an Merck Kieselgel 60 durchgeführt. Laufmittel wurden nur destilliert verwendet.

Dünschichtchromatographie (DC): Macherey Nagel Fertigfolien: Alugram© SIL G/UV_{254}; Merck DC Fertigfolien: Kieselgel 60 F_{254} auf Aluminiumfolie. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm oder durch Entwicklung mit Molybdatophosphorsäure Tauchreagenz (10 proz. Lsg. in Ethanol) und anschließendem Erwärmen.

Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi ermittelt; die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in verschlossenen Kapillaren bestimmt.

IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer IFS 66 (FTIR) der Firma Perkin-Elmer 298 aufgenommen.

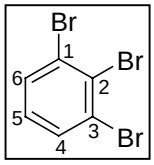
Synthesevorschriften

Synthese von Bromiden durch Sandmeyer-Reaktion:[221]

Vorbereitung des Kupferkatalysators: In einem Rundkolben werden 15 mmol $CuSO_4$ (2.4 g) in 12 mL Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 22.5 mmol NaBr (2.3 g) versetzt. Unter Rühren werden 7.5 mmol Na_2SO_3 (0.95 g) in 15 mL Wasser dazugetropft und die Reaktionsmischung abkühlen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und anschließend in 6 mL konz. HBr gelöst.

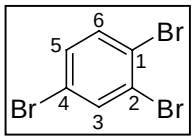
In einer Mischung aus 3.5 mL konz. HBr und 3.5 mL Wasser werden 10 mmol des entsprechenden Anilins suspendiert. Unter Kühlen werden 4 mL einer 2.5 molaren $NaNO_2$-Lösung hinzugetropft. Die Lösung wird unverzüglich in die Kupfer-Katalysator-Lösung bei 0°C eingetragen und anschließend erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Abrotieren des Lösungsmittels und zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol ergibt das gewünschte Produkt.

1,2,3-Tribrombenzol (230):[237,238]



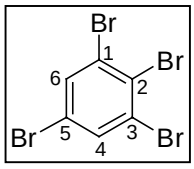
Ausgangsmaterial: 2,6-Dibromanilin **227** (2.5 g). Ausbeute: 2.5 g **227** (80.6%) als farblose Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.57 (d, 2H, 4-H, 6-H), 7.02 (t, 1H, 5-H). **^{13}C-NMR**: δ = 132.47 (t, 2C, C-4, C-6), 129.14 (t, 1C, C-5), 127.59 (q, 1C, C-2), 126.14 (q, 2C, C-1, C-3). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 311.8 (M^+); $C_6H_3Br_3$ (311.78).

1,2,4-Tribrombenzol (229):[237]



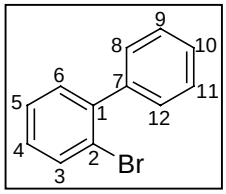
Ausgangsmaterial: 2,4-Dibromanilin **226** (2.5 g). Ausbeute: 2.2 g **229** (70%) als farblose Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.76 (d, 1H, 3-H), 7.46 (d, 1H, 6-H), 7.28 (dd, 1H, 5-H). **^{13}C-NMR**: δ = 136.01 (t, 1C, C-3), 134.59 (t, 1C, C-6), 131.66 (t, 1C, C-5), 125.77 (q, 1C, C-2), 123.71 (q, 1C, C-1), 121.35 (q, 1C, C-4). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 311.8 (M^+); $C_6H_3Br_3$ (311.78).

1,2,3,5-Tetrabrombenzol (231):[237]



Ausgangsmaterial: 2,4,6-Tribromanilin **228** (3.3 g). Ausbeute: 0.9 g **231** (23%) als farblose Nadeln. **^{1}H-NMR**: δ = 7.71 (s, 2H, 4-H, 6-H). **^{13}C-NMR**: δ = 134.82 (t, 2C, C-4, C-6), 126.74 (q, 1C, C-2), 126.56 (q, 2C, C-1, C-3), 121.38 (q, 1C, C-5). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 389.8 (M^+); $C_6H_2Br_4$ (389.69).

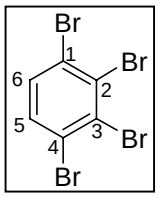
2-Brombiphenyl:[239]



Ausgangsmaterial: 2-Aminobiphenyl (1.7 g). Ausbeute: 1.5 g (69.7%) als gelbliche Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 7.69 (m, 1H, 6-H), 7.50 (m, 1H, 3-H), 7.44 (m, 5H, 8-H, 12-H, 9-H, 11-H, 10-H) 7.35 (m, 2H, 4-H, 5-H). **^{13}C-NMR**: δ = 142.53 (q, 1C, C-1), 141.06 (q, 1C, C-7), 133.07 (t, 1C, C-3), 131.25 (t, 1C, C-5), 129.35 (t, 2C, C-8, C-12), 128.69 (t, 1C, C-10), 127.94 (t, 2C, C-9, C-11), 127.57 (t, 1C, C-4), 127.34 (t, 1C, C-5), 122.60 (q, 1C, C-2). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 232.0 (M^+); $C_{12}H_9Br$ (231.99).

Synthese von 1,2,3,4-Tetrabrombenzol (232):[222]

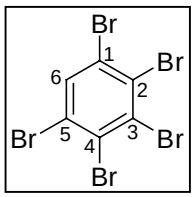
Eine Suspension von 10 mmol Hexabrombenzol **233** (5.5 g) in einer Mischung aus 100 mL Ethanol und 100 mL Hydrazinhydrat wird unter Rückfluß erhitzt, bis der Niederschlag verschwunden ist. Die erkaltete Lösung wird in 500 mL Wasser eingetragen und der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkistallisieren.



Ausbeute: 2.6 g **232** (66%) als farblose Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.45 (s, 2H, 5-H, 6-H). **^{13}C-NMR**: δ = 132.73 (t, 2C, C-5, C-6), 129.07 (q, 2C, C-2, C-3), 124.75 (q, 2C, C-1, C-4). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 389.7 (M^+); $C_6H_2Br_4$ (389.69).

Synthese von 1,2,3,4,5-Pentabrombenzol (234):[223]

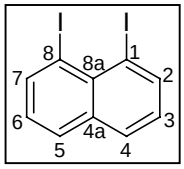
Aus 20 mmol Magnesium (0.5 g) und 20 mmol Brombenzol (3.2 g/2.1 mL) in 20 mL THF wird eine Grignard-Lösung hergestellt, die bei 0 °C zu einer Suspension von 20 mmol Hexabrombenzol **233** (11 g) in 20 mL THF getropft wird. Nach vierstündigem Rühren bei RT wird die Suspension hydrolysiert und der entstandene Feststoff abgesaugt. Durch Extraktion mit heißem Ethanol wird **234** von nicht reagiertem Hexabrombenzol abgetrennt. Der nach dem Erkalten ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und nochmals aus Ethanol umkristallisiert.



Ausbeute: 1.7 g **234** (18%) als farblose Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.91 (s, 1H, 6-H). **^{13}C-NMR**: δ = 135.55 (t, 1C, C-6), 129.97 (q, 1C, C-3), 127.90 (q, 2C, C-2, C-4), 124.76 (q, 2C, C-1, C-5). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 467.7 (M^+); C_6HBr_5 (467.60).

Synthese von 1,8-Diiodnapthalin (247):[224]

Zu einer auf -20 °C gekühlten Suspension von 177 mmol 1,8-Diaminonaphthalin **246** (28 g) in 325 mL 6.9 molarer H_2SO_4 wird langsam eine Lösung von 521 mmol $NaNO_2$ (36 g) in 150 mL Wasser getropft, so daß die Temperatur -15 °C nicht übersteigt. Anschließend werden bei der selben Temperatur 1.08 mol KI (180 g) in 150 mL Wasser hinzugetropft, die Reaktionmischung wird langsam auf RT erwärmt und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird bis zur neutralen Reaktion festes NaOH zugegeben und die Lösung filtriert. Die erhaltenen schwarzen Brocken werden mehrfach mit siedendem Ether extrahiert (mind. 1 L) und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Na_2SO_3-Lösung Iod-frei gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.



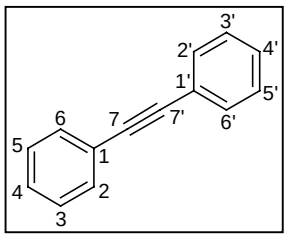
Ausbeute: 18.1 g **247** (37%) als brauner Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 8.41 (m, 2H, 2-H, 7-H), 7.83 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.05 (m, 2H, 3-H, 6-H). **^{13}C-NMR**: δ = 143.93 (t, 2C, C-2, C-7), 137.33 (q, 1C, C-8a), 135.65 (q, 1C, C-4a), 130.95 (t, 2C, C-4, C-5), 126.86 (t, 2C, C-3, C-6), 95.99 (q, 2C, C-1, C-8). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 379.9 (M^+); $C_{10}H_6I_2$ (379.86).

Bis(triphenylphosphin)palladium-(II)-chlorid (221):[240] Eine Lösung aus 5.6 mmol $PdCl_2$ (1 g) und 12.4 mmol PPh_3 (3.25 g) in 30 mL Benzonitril wird schrittweise auf 180 °C erhitzt. Die klare tiefrote Lösung wird langsam auf RT abgekühlt, der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und mit Ether gewaschen. Ausbeute: 3.7 g **221** (93%) als gelbe Kristalle.

Synthese der Acetylene durch Palladium-katalysierte Sonogashira-Kupplung:[220]

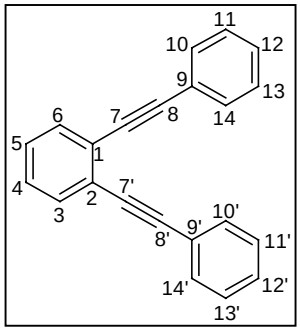
In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler/Blasenzähler und Gaseinlaß werden Halogenid, Acetylen und Triphenylphosphin in Triethylamin vorgelegt. Die Mischung wird dreimal evakuiert und dreimal mit Argon belüftet. Anschließend werden Bis(triphenylphosphin)-palladium-(II)-chlorid und Kupfer-(I)-iodid hinzugegeben und die Reaktionsmischung über nacht zum Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt auf zwei verschiedene Arten: A) Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mit Ether gewaschen. B) Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 1N HCl und Eis gegeben, mit $CHCl_3$ extrahiert und die organische Phase getrocknet. Das Lösungsmittel wird in beiden Fällen am Rotationsverdampfer abgezogen. Feste Produkte werden aus Ethanol umkristallisiert, flüssige Produkte werden destilliert oder an Kieselgel gesäult.

Diphenylacetylen (196):[241]



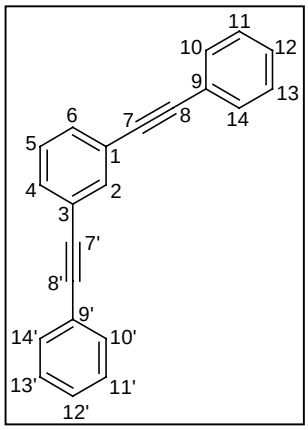
Ausgangsmaterialien: 50 mmol Brombenzol (7.9 g/5.2 mL), 60 mmol Phenylacetylen (6.0 g/6.6 mL), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Ausbeute: 7.7 g **196** (87%) als gelbliche Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.65 (m, 4H, 2,2'-H, 6,6'-H), 7.42 (m, 6H, 3,3'-H, 5,5'-H, 4,4'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 131.53 (t, 4C, C-2,2', C-6,6'), 128.28 (t, 4C, C-3,3', C-5,5'), 128.20 (t, 2C, C-2,2'), 123.18 (q, 2C, C-1,1'), 89.37 (q, 2C, C-7,7'). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 178.2 (M^+); $C_{14}H_{10}$ (178.08).

1,2-Bis(phenylethinyl)benzol (18):[242]



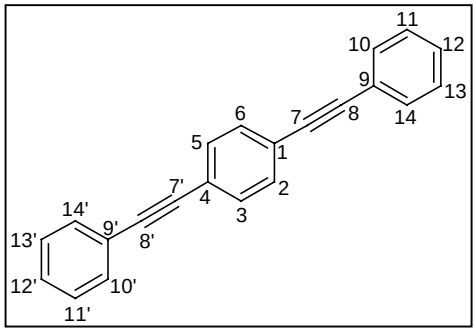
Ausgangsmaterialien: 50 mmol 1,2-Dibrombenzol (11.8 g/6 mL), 110 mmol Phenylacetylen (11.0 g/12.1 mL), 300 mg PPh_3, 100 mL NEt_3, 100 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 100 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Ausbeute: 10.4 g **18** (75%) als oranger Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.67 (m, 4H, 10,10'-H, 14,14'-H), 7.64 (m, 2H, 3-H, 6-H), 7.41 (m, 6H, 11,11'-H, 13,13'-H, 12,12'-H), 7.36 (m, 2H, 4-H, 5-H). **13C-NMR**: δ = 131.70 (t, 2C, C-3, C-6), 131.57 (t, 4C, C-10,10', C-14,14'), 128.37 (t, 2C, C-12,12'), 128.30 (t, 4C, C-11,11', C-13,13'), 127.94 (t, 2C, C-4, C-5), 125.73 (q, 2C, C-1, C-2), 123.20 (q, 2C, C-9,9'), 93.56 (q, 2C, C-8,8'), 88.29 (q, 2C, C-7,7'). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 278.1 (M^+); $C_{22}H_{14}$ (278.11).

1,3-Bis(phenylethinyl)benzol (234):[243]



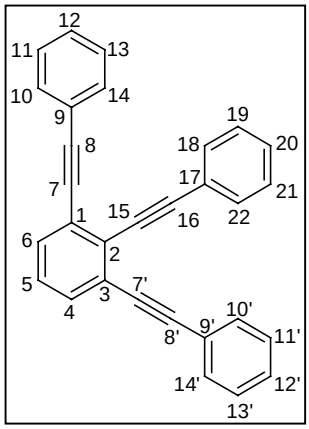
Ausgangsmaterialien: 25 mmol 1,3-Dibrombenzol (5.9 g/3 mL), 60 mmol Phenylacetylen (6.0 g/6.6 mL), 300 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 100 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 100 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Ausbeute: 5.5 g **234** (79%) als farbloser Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.76 (m, 1H, 2-H), 7.57 (m, 4H, 10,10'-H, 14,14'-H), 7.52 (m, 2H, 4-H, 6-H), 7.38 (m, 7H, 11,11'-H, 13,13'-H, 12,12'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 134.56 (t, 1C, C-2), 131.62 (t, 4C, C-10,10', C-14,14'), 131.24 (t, 2C, C-4, C-6), 128.42 (t, 3C, C-12,12', C-5), 128.35 (t, 4C, C-11,11', C-13,13'), 123.57 (q, 2C, C-1, C-3), 122.95 (q, 2C, C-9,9'), 89.95 (q, 2C, C-8,8'), 88.52 (q, 2C, C-7,7'). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 278.1 (M^+); $C_{22}H_{14}$ (278.11).

1,4-Bis(phenylethinyl)benzol (235):[244]



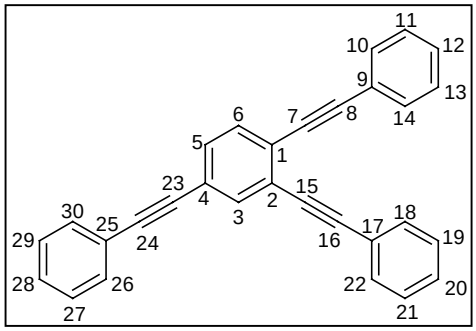
Ausgangsmaterialien: 30 mmol 1,4-Dibrombenzol (7.1 g), 70 mmol Phenylacetylen (7.0 g/7.7 mL), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante B. Ausbeute: 7.6 g **235** (91%) als farbloser Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.54 (m, 8H, 2-H, 3-H, 5-H, 6H, 10,10'-H, 14,14'-H), 7.36 (m, 6H, 11,11'-H, 13,13'-H, 12,12'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 131.61 (t, 4C, C-2, C-3, C-5, C-6/C-10,10', C-14,14'), 131.52 (t, 4C, C-2, C-3, C-5, C-6/C-10,10', C-14,14'), 128.45 (t, 2C, C-12,12'), 128.38 (t, 4C, C-11,11', C-13,13'), 123.06 (q, 2C, C-1, C-4/C-9,9'), 122.99 (q, 2C, C-1, C-4/C-9,9'), 91.20 (q, 2C, C-7,7'/C-8,8'), 89.08 (q, 2C, C-7,7'/C-8,8'). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 278.1 (M^+); $C_{22}H_{14}$ (278.11).

1,2,3-Tris(phenylethinyl)benzol (22):



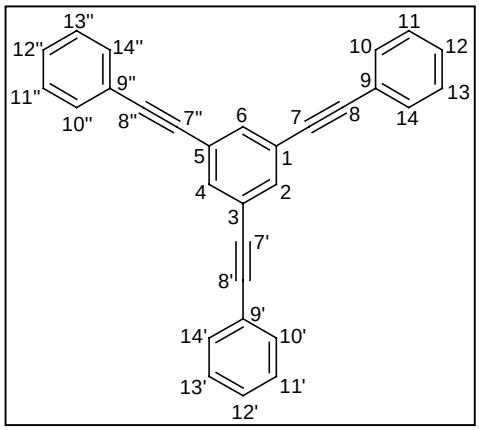
Ausgangsmaterialien: 5 mmol 1,2,3-Tribrombenzol **230** (1.6 g), 20 mmol Phenylacetylen (2.0 g/2.2 mL), 75 mg PPh_3, 25 mL NEt_3, 25 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 25 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Ausbeute: 1.5 g **22** (80%) als farbloser Feststoff vom Schmelzpunkt 111 °C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.64 (m, 6H, 10,10'-H, 14,14'-H, 18-H, 22-H), 7.55 (d, 2H, 4-H, 6-H), 7.39 (m, 9H, 11,11'-H, 13,13'-H, 12,12'-H, 19-H, 21-H, 20-H), 7.30 (t, 1H, 5-H). **^{13}C-NMR**: δ = 131.68 (t, 6C, C-10,10', C-14,14', C-18, C-22), 131.32 (t, 2C, C-4, C-6), 128.55 (t, 1C, C-20), 128.54 (t, 2C, C-12,12'), 128.37 (t, 6C, C-11,11', C-13,13', C-19, C-21), 128.02 (q, 1C, C-2), 127.57 (t, 1C, C-5), 126.17 (q, 2C, C-1, C-3), 123.39 (q, 1C, C-17), 123.12 (q, 2C, C9,9'), 97.89 (q, 1C, C-16), 93.85 (q, 2C, C-8,8'), 88.02 (q, 2C, C-7,7'), 87.44 (q, 1C, C-15). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3059, 3033, 2206, 1596,1570, 1556, 1493, 1455, 1442, 1428, 1177, 1158, 1073, 1026, 920, 813, 797, 764, 756, 739, 689 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 378 (100) [M^+], 351 (7), 300 (8), 262 (8), 189 (4). **HRMS** Gef.: 378.1409, Ber.: $C_{30}H_{18}$ 378.1409.

1,2,4-Tris(phenylethinyl)benzol (236):



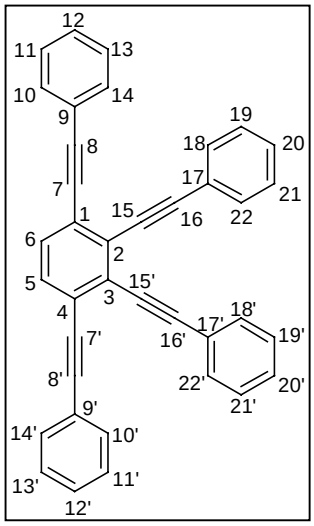
Ausgangsmaterialien: 11 mmol 1,2,4-Tribrombenzol **229** (3.4 g), 50 mmol Phenylacetylen (5.0 g/5.5 mL), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Ausbeute: 3.5 g **236** (83%) als gelblichen Feststoff vom Schmelzpunkt 108-110°C . **^{1}H-NMR**: δ = 7.78 (d, 1H, 3-H), 7.58 (m, 6H, 10-H, 14-H, 18-H, 22-H, 26-H, 30-H), 7.55 (d, 1H, 6-H), 7.49 (dd, 1H, 5-H), 7.38 (m, 9H, 11-H, 13-H, 12-H, 19-H, 21-H, 20-H, 27-H, 29-H, 28-H). **^{13}C-NMR**: δ = 134.68 (t, 1C, C-3), 131.75 (t, 1C), 131.66 (t, 2C), 131.63 (t, 1C), 130.86 (t, 1C), 128.58 (t, 3C), 128.39 (t, 6C), 126.02 (q, 1C), 125.35 (q, 1C), 123.09 (q, 1C), 123.02 (q, 2C), 122.79 (q, 1C), 95.24 (q, 1C), 94.03 (q, 1C), 91.60 (q, 1C), 88.38 (q, 1C), 88.16 (q, 1C), 87.55 (q, 1C). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3050, 3019, 2212, 1597, 1572, 1532, 1509, 1500, 1491, 1441, 1400, 1311, 1279, 1258, 1178, 1157, 1118, 1096, 1069, 1027, 915, 890, 835, 751, 750, 689 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 378 (100) [M^+], 306 (10), 277 (25), 262 (20), 229 (4), 201 (4), 189 (8), 183 (16), 152 (5), 108 (4), 77 (7). $C_{30}H_{18}$ (378.76). **HRMS** Gef.: 378.1410, Ber.: $C_{30}H_{18}$ 378.1409.

1,3,5-Tris(phenylethinyl)benzol (237):[244]



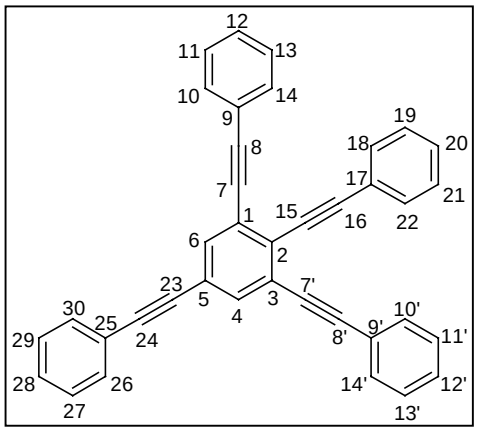
Ausgangsmaterialien: 11 mmol 1,2,4-Tribrombenzol (3.4 g), 50 mmol Phenylacetylen (5.0 g/5.5 mL), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Ausbeute: 3.5 g **237** (83%) als gelblichen Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.67 (s, 3H, 2-H, 4-H, 6-H), 7.55 (m, 6H, 10,10',10"-H, 14,14',14"-H), 7.38 (m, 9H, 11,11',11"-H, 13,13',13"-H, 12,12',12"-H). **^{13}C-NMR**: δ = 134.01 (t, 3C, C-2, C-4, C-6), 131.68 (t, 6C, C-10,10',10", C14,14',14"), 128.60 (t, 3C, C-12,12',12"), 128.40 (t, 6C, C-11,11',11", C-13,13',13"), 123.99 (q, 3C, C-1, C-3, C-5), 122.75 (q, 3C, C-9,9',9"), 90.48 (q, 3C, C-8,8',8"), 87.79 (q, 3C, C-7,7',7"). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 378.2 (M^+); $C_{30}H_{18}$ (378.14).

1,2,3,4-Tetrakis(phenylethinyl)benzol (239):



Ausgangsmaterialien: 2 mmol 1,2,3,4-Tetrabrombenzol **232** (0.8 g), 10 mmol Phenylacetylen (1.0 g/1.1 mL), 75 mg PPh_3, 25 mL NEt_3, 25 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 25 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante B. Ausbeute: 0.7 g **239** (68%) als farblosen Feststoff vom Schmelzpunkt 138°C. ^{1}**H-NMR**: δ = 7.62 (m, 8H, 10,10'-H, 14,14'-H, 18,18'-H, 22,22'-H), 7.50 (s, 2H, 5-H, 6-H), 7.37 (m, 12H, 11,11'-H, 13,13'-H, 19,19'-H, 21,21'-H, 12,12'-H, 20,20'-H). ^{13}**C-NMR**: δ = 131.71 (t, 4C, C-18,18', C-22,22'), 131.68 (t, 4C, C-10,10', C-14,14'), 130.77 (t, 2C, C-5, C-6), 128.65 (t, 4C, C-12,12', C-20,20'), 128.37 (t, 8C, C-11,11', C-13,13', C-19,19', C-21,21'), 128.26 (q, 2C, C-2, C-3), 125.54 (q, 2C, C-1, C-4), 123.22 (q, 2C, C-17,17'), 122.94 (q, 2C, C-9,9'), 98.10 (q, 2C, C-16,16'), 95.36 (q, 2C, C-8,8'), 88.06 (q, 2C, C-7,7'), 87.25 (q, 2C, C-15,15'). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3047, 3018, 2962, 2208, 1596, 1570, 1494, 1455, 1441, 1409, 1261, 1096, 1069, 1027, 910, 839, 802, 753, 685 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 478 (100) [M^+], 400 (8), 378 (12), 237 (6), 200 (3). $C_{38}H_{22}$ (478.85). **HRMS** Gef.: 478.1722, Ber.: $C_{30}H_{18}$ 478.1721.

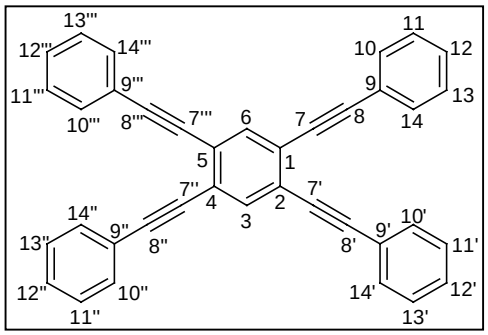
1,2,3,5-Tetrakis(phenylethinyl)benzol (238):



Ausgangsmaterialien: 4 mmol 1,2,3,5-Tetrabrombenzol **231** (1.6 g), 20 mmol Phenylacetylen (2.0 g/2.2 mL), 75 mg PPh_3, 25 mL NEt_3, 25 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 25 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante B. Ausbeute: 1.5 g **238** (78%) als farblosen Feststoff vom Schmelzpunkt 131 °C. ^{1}**H-NMR**: δ = 7.70 (s, 2H, 4-H, 6-H), 7.62 (m, 6H, 10,10'-H, 14,14'-H, 18-H, 22-H), 7.56 (m, 2H, 26-H, 30-H), 7.36 (m, 12H, 11,11'-H, 13,13'-H, 19-H, 21-H, 27-H, 29-H, 12,12'-H, 20-H, 28-H). ^{13}**C-NMR**: δ = 133.98 (t, 2C, C-4, C-6), 131.72 (t, 6C, C-10,10', C-14,14', C-18, C-22), 131.67 (m, 2C, C-26, C-30), 128.70 (t, 4C, C-12,12', C-20, C-28), 128.41 (t, 8C, C-11,11', C-13,13', C-19, C-21, C-27, C-29), 127.38 (q, 1C, C-2), 126.41 (q, 2C, C-1, C-3), 123.21 (q, 1C, C-5), 122.94 (q, 1C, C-17), 122.90 (q, 2C, C-9,9'), 122.63 (q, 1C, C-25), 99.34 (q, 1C, C-16), 94.23 (q, 2C, C-8,8'), 91.91 (q, 1C, C-24), 87.76 (q, 1C, C-15), 87.38 (q, 1C, C-23), 87.35 (q, 2C, C-7,7'). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3079, 3051, 3018, 2210, 1597, 1581, 1570, 1534, 1495, 1489, 1442, 1401, 1068, 1027, 906, 882, 753, 745, 683

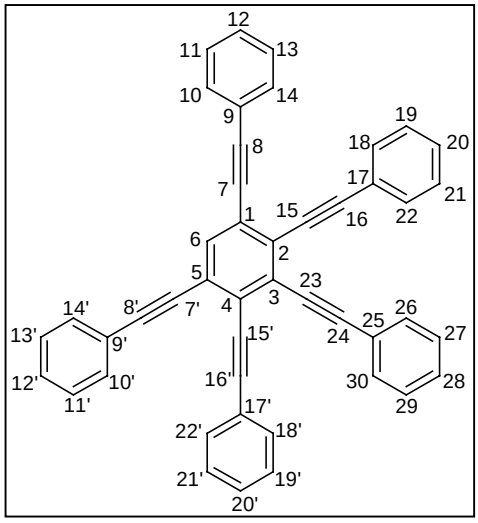
cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 478 (100) [M$^+$], 400 (6), 372 (3), 239 (6). **HRMS** Gef.: 478.1722, Ber.: $C_{30}H_{18}$ 478.1721.

1,2,4,5-Tetrakis(phenylethinyl)benzol (240):[245]



Ausgangsmaterialien: 10 mmol 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (3.9 g), 45 mmol Phenylacetylen (4.5 g/5 mL), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante B. Ausbeute: 3.9 g **240** (82%) als farblosen Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.79 (s, 2H, 3-H, 6-H), 7.60 (m, 8H, 10,10',10",10'"-H, 14,14',14",14'"-H), 7.38 (m, 12H, 11,11',11",11'"-H, 13,13',13",13'"-H, 12,12',12",12'"-H). **^{13}C-NMR**: δ = 134.85 (t, 2C, C-3, C-6), 131.70 (t, 8C, C-10,10',10",10'", C-14,14',14",14'"), 128.71 (t, 4C, C-12,12',12",12'"), 128.41 (t, 8C, C-11,11',11",11'", C-13,13',13",13'"), 125.28 (q, 4C, C-1, C-2, C-4, C-5), 122.91 (q, 4C, C-9,9',9",9'"), 95.44 (q, 4C, C-8,8',8",8'"), 87.52 (q, 4C, C-7,7',7",7'"). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 478.2 (M$^+$); $C_{38}H_{22}$ (478.17).

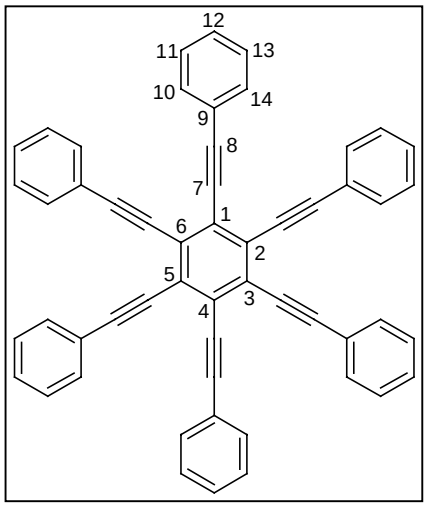
1,2,3,4,5-Pentakis(phenylethinyl)benzol (241):



Ausgangsmaterialien: 2 mmol 1,2,3,4,5-Pentabrombenzol **234** (0.95 g), 15 mmol Phenylacetylen (1.5 g/1.7 mL), 75 mg PPh_3, 25 mL NEt_3 +5 mL DMF, 25 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 25 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante B. Ausbeute: 0.85 g **241** (74%) als hellbraunen Feststoff vom Schmelzpunkt 162°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.72 (s, 1H, 6-H), 7.61 (m, 10H, 10,10'-H, 18,18'-H, 26-H, 14,14'-H, 22,22'-H, 30-H), 7.38 (m, 15H, 11,11'-H, 19,19'-H, 27-H, 13,13'-H, 21,21'-H, 29'-H, 12,12'-H, 20,20'-H, 28-H). **^{13}C-NMR**: δ = 133.84 (t, 1C, C-6), 131.77 (t, 10C, C-10,10', C-18,18', C-26, C-14,14', C-22,22', C-30), 128.78 (t, 5C, C-12,12', C-20,20', C-28), 128.59 (q, 1C, C-3), 128.43 (t, 10C, C-11,11', C-19,19', C-27, C-13,13', C-21,21', C-29'), 127.50 (q, 2C, C-2, C-4), 125.31 (q, 2C, C-1, C-5), 123.18 (q, 3C, C-17,17', C-25), 122.88 18 (q, 2C, C-9,9'), 99.36 (q, 2C, C-16,16'), 98.28 (q, 1C, C-24), 95.48 (q, 2C, C-8,8'), 87.48 (q, 2C, C-7,7'/C-15,15'), 87.33 (q, 2C, C-7,7'/C-15,15'), 87.10 (q, 1C, C-23). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3052, 3033, 2205, 1679, 1596, 1569, 1514, 1492, 1441, 1408, 1383, 1087, 1068, 1024, 912, 875, 751, 688 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 578 (100) [M$^+$], 491 (8),

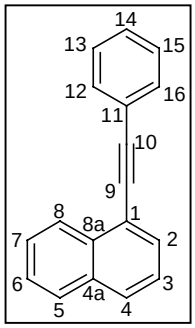
478 (50), 372 (8), 361 (8), 289 (4), 249 (4), 183 (25), 135 (6), 124 (10), 102 (15). **HRMS** Gef.: 578.2035, Ber.: $C_{46}H_{26}$ (578.2034).

1,2,3,4,5,6-Hexakis(phenylethinyl)benzol (242):[245]



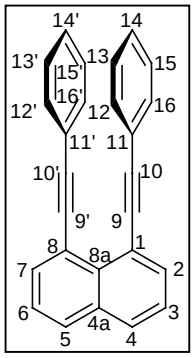
Ausgangsmaterialien: 10 mmol 1,2,3,4,5,6-Hexabrombenzol **233** (5.5 g), 70 mmol Phenylacetylen (7.0 g/7.7 mL), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3 +5 mL DMF, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante B. Ausbeute: 1.2 g **242** (18%) als gelben Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.66 (m, 12H, 10-10''''-H, 14-14''''-H), 7.37 (m, 18H, 11-11''''-H, 13-13''''-H, 12-12''''-H). **^{13}C-NMR**: δ = 131.83 (t, 12C, C-10-10'''', C-14-14''''), 128.92 (t, 6C, C-12-12''''), 128.48 (t, 12C, C-11-11'''', C-13-13''''), 127.49 (q, 6C, C-1-6), 123.13 (q, 6C, C-9-9''''), 99.39 (q, 6C, C-8-8''''), 87.26 (q, 6C, C-7-7''''). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 678.0 (M^+); $C_{54}H_{30}$ (678.23).

1-(Phenylethinyl)naphthalin (245):[244]



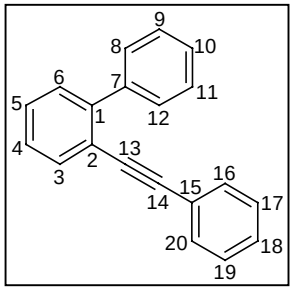
Ausgangsmaterialien: 20 mmol 1-Bromnaphthalin **244** (4.2 g/2.5 mL), 25 mmol Phenylacetylen (2.5 g/2.8 mL), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Die Reinigung erfolgte durch Säulen an Kieselgel mit Pentan (R_f = 0.19). Ausbeute: 4.0 g **245** (87.7%) als farblose Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 8.57 (m, 1H, 8-H), 7.90 (m, 3H, 2-H, 4-H, 5-H), 7.75 (m, 2H, 12-H, 16-H), 7.58 (m, 3H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.46 (m, 3H, 13-H, 15-H, 14-H). **^{13}C-NMR**: δ = 133.36 (q, 1C, C-8a), 133.30 (q, 1C, C-4a), 131.76 (t, 2C, C-12, C-16), 130.46 (t, 1C, C-2), 128.86 (t, 1C, C-14), 128.52 (t, 2C, C-13, C-15), 128.47 (t, 1C, C-4), 128.41 (t, 1C, C-5), 126.87 (t, 1C, C-7), 126.52 (t, 1C, C-8), 126.30 (t, 1C, C-6), 125.36 (t, 1C, C-3), 123.49 (q, 1C, C-1), 120.99 (q, 1C, C-11), 94.46 (q, 1C, C-10), 87.68 (q, 1C, C-9). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 228.2 (M^+); $C_{18}H_{12}$ (228.09).

1,8-Bis(phenylethinyl)naphthalin (203):[44,246]



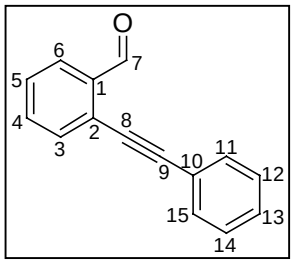
Ausgangsmaterialien: 5 mmol 1,8-Diiodnaphthalin **247** (1.9 g), 10 mmol Phenylacetylen (1.0 g/1.1 mL), 75 mg PPh_3, 25 mL NEt_3, 25 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 25 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Ausbeute: 0.4 g **203** (22%) als hellbraunen Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.87 (m, 2H, 2-H, 7-H), 7.82 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.45 (m, 2H, 3-H, 6-H), 7.35 (m, 4H, 12,12'-H, 16,16'-H), 7.19 (m, 2H, 14,14'-H), 7.11 (m, 4H, 13,13'-H, 15,15'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 134.88 (t, 2C, C-2, C-7), 134.09 (q, 1C, C-8a), 131.55 (t, 4C, C-12,12', C-16-16'), 131.39 (q, 1C, C-4a), 129.58 (t, 2C, C-4, C-5), 127.88 (t, 4C, C-13,13', C-15,15'), 127.83 (t, 2C, C-14,14'), 125.55 (t, 2C, C-3, C-6), 123.71 (q, 2C, C-11,11'), 120.81 (q, 2C, C-1, C-8), 96.62 (q, 2C, C-10,10'), 89.69 (q, 2C, C-9,9'). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 328.2 (M^+); $C_{26}H_{16}$ (328.13).

2-(Phenylethinyl)biphenyl (24):[247]



Ausgangsmaterialien: 10 mmol 2-Brombiphenyl (2.3 g), 20 mmol Phenylacetylen (2.0 g/2.2 mL), 75 mg PPh_3, 25 mL NEt_3, 25 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 25 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A, Säulen an Kieselgel mit Pentan:Ether = 99:1. Ausbeute: 2.0 g **24** (79%) als oranges Öl. **^{1}H-NMR**: δ = 7.80 (m, 3H, 6-H, 8-H, 12-H), 7.61-7.36 (m, 11H, 3-H, 4-H, 5-H, 9-H, 11-H, 10-H, 16-H, 20-H, 17-H, 19-H, 18-H). **^{13}C-NMR**: δ = 143.81 (q, 1C, C-1), 140.46 (q, 1C, C-7), 132.78 (t, 1C, C-3), 131.27 (t, 2C, C-16, C-20), 129.40 (t, 1C, C-6), 129.33 (t, 2C, C-8, C-12), 128.46 (t, 1C, C-18), 128.18 (t, 2C, C-17, C-19), 128.03 (t, 1C, C-10), 127.82 (t, 2C, C-9, C-11), 127.40 (t, 1C, C-5), 126.99 (t, 1C, C-4), 123.37 (q, 1C, C-2), 121.48 (q, 1C, C-15), 92.18 (q, 1C, C-14), 89.38 (q, 1C, C-13). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 254.2 (M^+); $C_{20}H_{14}$ (254.11).

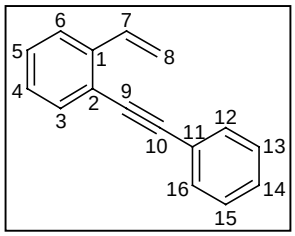
2-(Phenylethinyl)benzaldehyd (250):[248]



Ausgangsmaterialien: 50 mmol 2-Brombenzaldehyd **249** (9.25 g/5.9 mL), 60 mmol Phenylacetylen (6.0 g/6.6 mL), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Ausbeute: 8.2 g **250** (80%) als gelbe Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 10.66 (s, 1H, 7-H), 7.95 (m, 1H, 6-H), 7.64 (m, 1H, 4-H), 7.57 (m, 3H, 3-H, 11-H, 15-H), 7.45 (m, 1H, 5-H), 7.39 (m, 3H, 12-H, 14-H, 13-H). **^{13}C-NMR**: δ = 191.67 (t, 1C, C-7), 135.74 (q, 1C, C-1), 133.75 (t, 1C, C-4), 133.16 (t, 1C, C-3), 131.62 (t, 2C, C-11,

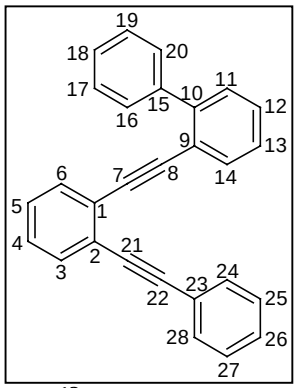
C-15), 129.03 (t, 1C, C-6), 128.57 (t, 1C, C-13), 128.48 (t, 2C, C-12, C-14), 127.19 (t, 1C, C-5), 126.82 (q, 1C, C-2), 122.25 (q, 1C, C-10), 96.27 (q, 1C, C-9), 84.83 (q, 1C, C-8). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 206.1 (M^+); $C_{15}H_{10}O$ (206.07).

2-(Phenylethinyl)styrol (243):[249]



Ausgangsmaterialien: 2 mmol 2-Bromstyrol (0.37 g/0.25 mL), 2.5 mmol Phenylacetylen (2.5 g/2.8 mL), 75 mg PPh_3, 25 mL NEt_3, 25 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 25 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Säulen an Kieselgel mit Pentan (R_f = 0.21). Ausbeute: 0.36 g **243** (88.2%) als gelbes Öl. **^{1}H-NMR**: δ = 7.63 (m, 4H, 3-H, 6-H, 12-H, 16-H), 7.40 (m, 4H, 4-H, 5-H, 13-H, 15-H), 7.34 (m, 2H, 14-H, 7-H), 5.93 (dd, 1H, *cis*-8-H, ^2J = 0.8, ^3J = 17.6), 5.46 (dd, 1H, *trans*-8-H, ^2J = 0.8, ^3J = 11.0). **^{13}C-NMR**: δ = 138.91 (q, 1C, C-1), 134.87 (t, 1C, C-7), 132.45 (t, 1C, C-3), 131.48 (t, 2C, C-12, C-16), 128.40 (t, 1C, C-14), 128.31 (t, 2C, C-13, C-15), 128.28 (t, 1C, C-5), 127.45 (t, 1C, C-4), 124.61 (t, 1C, C-6), 123.25 (q, 1C, C-2), 121.87 (q, 1C, C-11), 115.56 (q, 1C, C-8), 93.96 (q, 1C, C-10), 87.72 (q, 1C, C-9). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 204.1 (M^+); $C_{16}H_{12}$ (204.09).

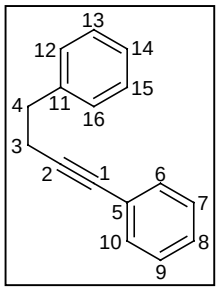
1-(2'-Biphenylethinyl)-2-(phenylethinyl)benzol (252):



Ausgangsmaterialien: 12.5 mmol 1-Phenylethinyl-2-ethinylbenzol **248** (2.5 g), 12.5 mmol 2-Brombiphenyl (2.9 g), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Säulen an Kieselgel mit Pentan:Ether = 95:5 (R_f = 0.3). Ausbeute: 1.2 g **252** (27%) als gelbes Öl. **^{1}H-NMR**: δ = 7.73 (m, 3H, 14-H, 17-H, 19-H), 7.55 (m, 3H, 3-H, 24-H, 28-H), 7.43 (m, 4H, 11-H, 16-H, 20-H, 18-H), 7.3 (m, 8H, 4-H, 5-H, 6-H, 12-H, 13-H, 26-H, 27-H, 26-H). **^{13}C-NMR**: δ = 143.65 (q, 1C, C-15), 140.29 (q, 1C, C-10), 133.29 (t, 1C, C-14), 131.86 (t, 1C, C-3/C-6), 131.81 (t, 1C, C-3/C-6), 131.67 (t, 2C, C-24, C-28), 129.49 (t, 1C, C-11). 129.33 (t, 2C, C-17, C-19), 128.70 (t, 1C, C-4/C-5/C-12/C-13/C-18/C-26), 128.36 (t, 1C, C-4/C-5/C-12/C-13/C-18/C-26), 128.31 (t, 2C, C-25, C-27), 127.88 (t, 2C, C-16, C-20), 127.86 (t, 1C, C-4/C-5/C-12/C-13/C-18/C-26), 27.82 (t, 1C, C-4/C-5/C-12/C-13/C-18/C-26), 127.45 (t, 1C, C-4/C-5/C-12/C-13/C-18/C-26), 126.99 (t, 1C, C-4/C-5/C-12/C-13/C-18/C-26), 125.88 (q, 1C, C-23), 125.37 (q, 1C, C-1/C-2), 123.24 (q, 1C, C-1/C-2), 121.50 (q, 1C, C-9), 93.32 (q, 1C, C-8/C-22), 93.29 (q, 1C, C-8/C-22), 91.03 (q, 1C, C-21), 88.59 (q, 1C, C-7). **IR** (KBr, Film) υ = 3059, 3030, 2214, 1953, 1896, 1819, 1712, 1598, 1493, 1482, 1442, 1312, 1161,

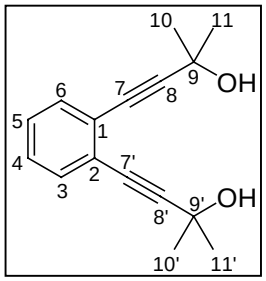
1089, 1070, 1026, 1008, 950, 915, 870, 752, 699 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 354 (100) [M^+], 352 (68), 339 (12), 326 (8), 277 (20), 252 (6), 201 (2), 136 (5). **HRMS** Gef.: 354.1409, Ber.: $C_{28}H_{18}$ (354.1409).

1,4-Diphenyl-but-1-in (217):[250]



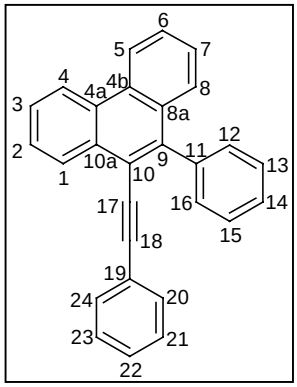
Ausgangsmaterialien: 20 mmol 4-Phenyl-but-1-in **259** (2.6 g), 25 mmol Brombenzol (3.9 g/2.6 mL), 150 mg PPh_3, 50 mL NEt_3, 50 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 50 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Säulen an Kieselgel mit Pentan (R_f = 0.36). Ausbeute: 3.4 g **217** (82%) als farblose Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 7.42 (m, 2H, 6-H, 10-H), 7.32 (m, 8H, 7-H, 9-H, 8-H, 12-H, 16-H, 13-H, 15-H, 14-H), 2.97 (t, 2H, 4-H, ^3J = 7.3 Hz), 2.73 (t, 2H, 3-H, ^3J = 7.3 Hz). **^{13}C-NMR**: δ = 140.64 (q, 1C, C-11), 131.47 (t, 2C, C-6, C-10), 128.49 (t, 2C, C-13, C-15), 128.33 (t, 2C, C-12, C-16), 128.15 (t, 2C, C-7, C-9), 127.58 (t, 1C, C-8), 126.26 (t, 1C, C-14), 123.77 (q, 1C, C-5), 89.45 (q, 1C, C-2), 81.26 (q, 1C, C-1), 35.13 (s, 1C, C-4), 21.65 (s, 1C, C-3). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 206.1 (M^+); $C_{16}H_{14}$ (206.11).

1,2-Bis(3-hydroxy-3-methylbutin-1-yl)benzol (255):[230]



Ausgangsmaterialien: 100 mmol 1,2-Dibrombenzol (23.6 g/11.9 mL), 250 mmol 2-Methyl-but-3-in-2-ol (21.0 g/24.4 mL), 750 mg PPh_3, 250 mL NEt_3, 250 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 250 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante A. Säulen an Kieselgel mit Pentan:Ether = 60:40 (R_f = 0.22). Ausbeute: 23.0 g **255** (95%) als gelben Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.32 (m, 2H, 3-H, 6-H), 7.12 (m, 2H, 4-H, 5-H), 1.60 (s, 12H, 10,10'-C, 11,11'-C). **^{13}C-NMR**: δ = 131.08 (t, 2C, C-3, C-6), 127.49 (t, 2C, C-4, C-5), 125.25 (q, 2C, C-1, C-2), 98.01 (q, 2C, C-8,8'), 80.45 (q, 2C, C-7,7'), 65.29 (q, 2C, C-9,9'), 31.22 (p, 6C, C-10,10', C-11,11'). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 242.3 (M^+); $C_{16}H_{18}O_2$ (242.13).

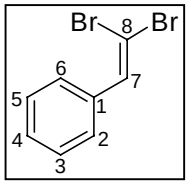
10-(Phenylethinyl)-9-phenylphenathren (272):



Ausgangsmaterialien: 3 mmol 9-Brom-10-phenylphenathren **271** (1.0 g), 10 mmol Phenylacetylen (1.0 g/1.1 mL), 75 mg PPh_3, 25 mL NEt_3, 25 mg $(PPh_3)_2PdCl_2$, 25 mg CuI. Aufarbeitung nach Variante B. Säulen an Kieselgel mit Pentan:Ether = 95:5 (R_f = 0.35). Ausbeute: 0.66 g **272** (62%) als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 119°C. **^{1}H-NMR**: δ = 8.77 (m, 2H, 4-H, 5-H), 8.70 (m, 1H, 8-H), 7.74 (m, 4G, Ar-H), 7.58 (m, 6-H, Ar-H), 7.30 (m, 5H, Ar-H). **^{13}C-NMR**: δ = 142.93 (q, 1C, C-9), 139.73 (q, 1C, C-11), 131.38 (t, 2C, C-20, C-24), 131.30 (q, 1C, C-10a), 130.65 (t+q, 3C, C-12, C-16, C-8a), 130.16 (q, 1C, C-4a/4b), 129.65 (q, 1C, C-4a/4b), 128.21 (t, 2C, C-Ar), 128.12 (t, 1C, C-Ar), 128.02 (t, 2C, C-Ar), 127.74 (t, 1C, C-Ar), 127.47 (t, 1C, C-Ar), 127.32 (t, 1C, C-Ar), 127.28 (t, 1C, C-Ar), 127.14 (t, 1C, C-Ar), 127.09 (t, 1C, C-Ar), 127.02 (t, 1C, C-Ar), 126.72 (t, 1C, C-Ar), 123.43 (q, 1C, C-10), 122.62 (t, 2C, C-4, C-5), 119.01 (q, 1C, C-18), 98.18 (q, 1C, C-18), 87.74 (q, 1C, C-17). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3079, 3055, 3022, 2208, 1956, 1931, 1810, 1594, 1569, 1487, 1448, 1441, 1418, 1333, 1235, 1174, 1155, 1070, 1038, 1024, 998, 910, 857, 836, 775, 764, 732, 725, 697, 688, 642, 616 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 354 (100) [M^+], 326 (4), 276 (4), 176 (4). **HRMS** Gef.: 354.1409, Ber.: $C_{28}H_{18}$ (354.1409).

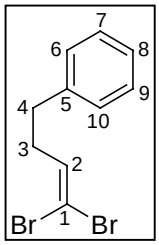
Synthese der Dibromolefine durch Corey-Fuchs Synthese:[225] Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung des entsprechenden Aldehyds und CBr_4 in CH_2Cl_2 wird PPh_3 in vier Portionen hinzugegeben und die Lösung zwei Stunden bei RT rühren gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Hexan aufgeschlämmt. Durch Vakuumfiltration wird der Feststoff abgetrennt und gut mit Hexan gewaschen, anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Die Dibromolefine wurden ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

(2,2-Dibromvinyl)benzol:[251]



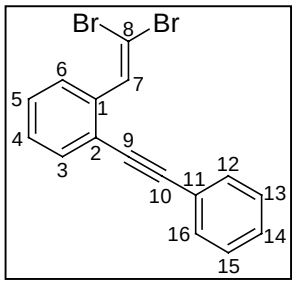
Ausgangsmaterialien: 50 mmol Benzaldehyd (5.3 g/5.1 mL), 52 mmol CBr_4 (17.2 g), 150 mL CH_2Cl_2, 104 mmol PPh_3 (27.3 g). Ausbeute: 10.6 g (80.7%) als farbloser Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.53 (m, 2H, 2-H, 6-H), 7.49 (s, 1H, 7-H), 7.37 (m, 3H, 3-H, 5-H, 4-H). **^{13}C-NMR**: δ = 136.83 (t, 1C, C-7), 135.27 (q, 1C, C-1), 128.52 (t, 1C, C-4), 128.38 (t, 2C, C-3, C-5), 128.35 (t, 2C, C-2, C-6), 89.58 (q, 1C, C-8). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 269.9 (M^+); $C_8H_6Br_2$ (259.88).

1,1-Dibrom-4-phenyl-but-1-en (258):[252]



Ausgangsmaterialien: 50 mmol 3-Phenylpropionaldehyd **257** (6.7 g/6.7 mL), 52 mmol CBr_4 (17.2 g), 150 mL CH_2Cl_2, 104 mmol PPh_3 (27.6 g). Ausbeute: 11.7 g **258** (81%) als gelbes Öl. **^{1}H-NMR**: δ = 7.33 (m, 2H, 6-H, 10-H), 7.21 (m, 3H, 7-H, 9-H, 8-H), 6.43 (t, 1H, 2-H, ^{3}J = 7.2 Hz), 2.76 (t, 2H, 4-H, ^{3}J = 7.7 Hz), 2.45 (dt, 2H, 3-H, ^{3}J = 7.2, 7.7 Hz). **^{13}C-NMR**: δ = 140.46 (q, 1C, C-5), 137.56 (t, 1C, C-2), 128.46 (t, 2C, C-6, C-10), 128.32 (t, 2C, C-7, C-9), 126.21 (t, 1C, C-8), 89.43 (q, 1C, C-1), 34.61 (s, 1C, C-4), 33.79 (s, 1C, C-3). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 287.8 (M^+); $C_{10}H_{10}Br_2$ (287.91).

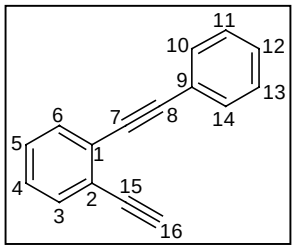
1-(2,2-Dibromvinyl)-2-(phenylethinyl)benzol (251):



Ausgangsmaterialien: 36 mmol 2-(Phenylethinyl)-benzaldehyd **250** (7.4 g), 38 mmol CBr_4 (12.6 g), 100 mL CH_2Cl_2, 76 mmol PPh_3 (19.9 g). Ausbeute: 11.4 g **251** (87.5%) als gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 63°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.90 (s, 1H, 7-H), 7.81 (m, 1H, 6-H), 7.59 (m, 3H, 3-H, 12-H, 16-H), 7.38 (m, 5H, 5-H, 4-H, 13-H, 15-H, 14-H). **^{13}C-NMR**: δ = 137.17 (q, 1C, C-1), 135.83 (t, 1C, C-7), 132.01 (t, 1C, C-3), 131.54 (t, 2C, C-12, C-16), 128.59 (t, 1C, C-14), 128.40 (t, 2C, C-13, C-15), 128.24 (t, 1C, C-6), 128.00 (t, 2C, C-4, C-5), 122.80 (q, 1C, C-2), 122.70 (q, 1C, C-11), 95.14 (q, 1C, C-10), 91.56 (q, 1C, C-8), 87.16 (q, 1C, C-9). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3055, 3013, 2213, 1598, 1490, 1441, 1260, 1153, 1120, 1089, 1069, 1025, 944, 914, 884, 862, 847, 832, 752, 726, 688 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 364 (2), 362 (4), 360 (2) [M^+], 283 (25), 281 (25), 202 (100), 189 (5), 150 (4), 101 (15). **HRMS** Gef.: 359.9148, Ber.: $C_{16}H_{10}Br_2$ (359.9149).

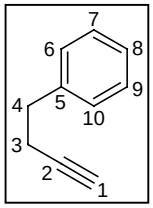
1-Phenylethinyl-2-ethinylbenzol (248):[242]

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 30 mmol Diisopropylamin (3.0 g/4.2 mL) in 30 mL abs. THF werden 25 mmol BuLi (15.6 mL einer 1.6 molaren Lösung in Hexan) getropft. Die Lösung wird eine Stunde gerührt, anschließend werden 10 mmol 1-(2,2-Dibromvinyl)-2-(phenylethinyl)-benzol (**251**, 3.6 g) in 10 mL abs. THF hinzugetropft. Die Lösung wird eine Stunde bei -78 °C, eine weitere Stunde bei RT gerührt und anschließend mit Wasser gequencht. Die Mischung wird zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Säulen an Kieselgel mit Pentan:Ether = 90:10 (R_f = 0.42).



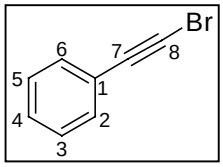
Ausbeute: 1.67 g **248** (82.7%) als gelbes Öl. **^{1}H-NMR**: δ = 7.58 (m, 4H, 6-H, 10-H, 14-H), 7.33 (m, 5H, 4-H, 5-H, 11-H, 13-H, 12-H), 3.40 (s, 1H, 16-H). **^{13}C-NMR**: δ = 132.50 (t, 1C, C-6), 131.68 (t, 3C, C-3, C-10, C-14), 128.48 (t, 1C, C-12), 128.44 (t, 1C, C-5), 128.27 (t, 2C, C-11, C-13), 127.86 (t, 1C, C-4), 126.19 (q, 1C, C-2), 124.52 (q, 1C, C-9), 123.03 (q, 1C, C-1), 93.47 (q, 1C, C-8), 87.79 (q, 1C, C-7), 82.11 (q, 1C, C-15), 81.13 (t, 1C, C-16). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 202.0 (M^+); $C_{16}H_{10}$ (202.08).

4-Phenyl-but-1-in (259):[253]



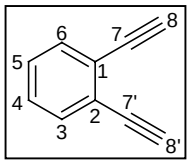
Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 40 mmol 1,1-Dibrom-4-phenyl-but-1-en **258** (11.6 g) in 100 mL abs. THF werden 90 mmol BuLi-Lsg. 1.6 M in Hexan (56.3 ml) getropft. Die Lösung wird eine Stunde bei -78 °C, eine weitere Stunde bei RT gerührt und anschließend mit Wasser gequencht. Die Mischung wird zweimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die Reinigung erfolgte durch Destillation. Ausbeute: 3.3 g **259** (62%) als farblose Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 7.31 (m, 2H, 6-H, 10-H), 7.25 (m, 3H, 7-H, 9-H, 8-H), 2.87 (t, 2H, 4-H, ^3J = 7.5 Hz), 2.51 (dt, 2H, 3-H, ^3J = 7.5, ^4J = 2.7 Hz), 2.00 (t, 1H, 1-H, ^4J = 2.7 Hz). **^{13}C-NMR**: δ = 140.37 (q, 1C, C-5), 128.38 (t, 4C, C-6, C-10, C-7, C-9), 126.33 (t, 1C, C-8), 83.77 (q, 1C, C-2), 68.88 (t, 1C, C-1), 34.80 (s, 1C, C-4), 20.55 (s, 1C, C-3). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 130.1 (M^+); $C_{10}H_{10}$ (130.08).

Bromethinylbenzol:[254] Zu einer Mischung aus 50 mmol (2,2-Dibromvinyl)benzol (13.5 g) und 5 mmol Benzyltrimethylammoniumchlorid (0.9 g) in 50 mL CH_2Cl_2 werden unter Eiskühlung 50 mL einer 60%igen wässrigen KOH-Lösung zugegeben und 2 h bei RT rühren gelassen. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt durch Destillation gereinigt.



Ausbeute: 7.3 g (80.7%) als farblose Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 7.47 (m, 2H, 2-H, 6-H), 7.35 (m, 3H, 3-H, 5-H, 4-H). **^{13}C-NMR**: δ = 131.96 (t, 2C, C-2, C-6), 128.65 (t, 1C, C-4), 128.30 (t, 2C, C-3, C-5), 122.63 (q, 1C, C-1), 79.99 (q, 1C, C-7), 49.73 (q, 1C, C-8). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 180.1 (M^+); C_8H_5Br (179.96).

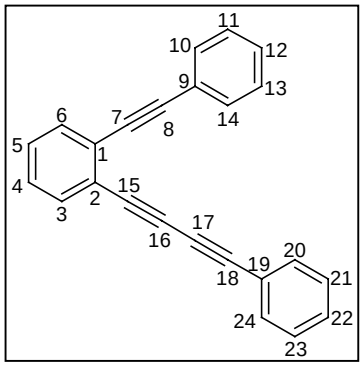
1,2-Diethinylbenzol (98):[230] Eine Suspension von 50 mmol 1,2-Bis(3-hydroxy-3-methylbutin-1-yl)benzol (**255**, 12.1 g) und 2.5 g feingepulvertem KOH in 50 ml Paraffinöl wird bei einem Druck von 0.1 Torr auf 180°C erhitzt und die leichtflüchtigen Produkte in einer Kühlfalle ausgefroren. Mitentstandenes Aceton wird abgezogen und das Produkt im Vakuum destilliert.



Ausbeute: 3.6 g **98** (58.7%) als blaßgelbe Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 7.52 (m, 2H, 3-H, 6-H), 7.31 (m, 2H, 4-H, 5-H), 3.35 (s, 2H, 8,8'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 132.58 (t, 2C, C-3, C-6), 128.49 (t, 2C, C-4, C-5), 124.96 (q, 2C, C-1, C-2), 81.77 (q, 2H, C-7,7'), 81.16 (t, 2H, C-8,8'). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 126.1 (M^+); $C_{10}H_6$ (126.05).

Synthese der Butadiine durch Kupfer-katalysierte Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung:[231]
Eine farblose Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und CuCl in einer Mischung aus n-Butylamin und Ethanol (4:1) wird hergestellt und anschließend das Acetylen hinzugegeben, woraufhin die Lösung gelb und trüb wird. Eine Lösung von Bromphenylacetylen in n-Butylamin und Ethanol (4:1) wird unter Eiskühlung langsam zugetropft und 3 h bei RT gerührt. Kaliumcyanid wird hinzugegeben, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Ether extrahiert. Der Ether wird abgezogen und der Rückstand umkristallisiert.

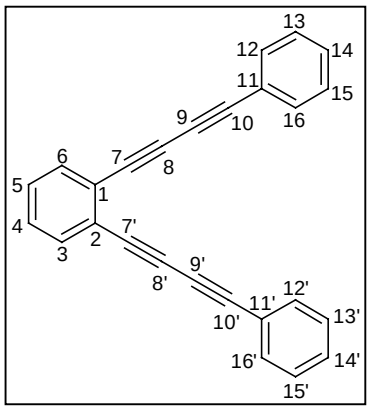
1-(Phenylethinyl)-2-(phenylbuta-1,3-diin-1-yl)benzol (253):



Ausgangsmaterialien: 7.5 mmol Hydroxylaminhydrochlorid (0.52 g), 0.2 mmol CuCl (21 mg), 20 ml n-$C_4H_9NH_2$-EtOH-Mix, 5 mmol 1-(Phenylethinyl)-2-ethinylbenzol **248** (1.0 g), 6 mmol Bromphenylacetylen (1.1 g), 20 mL n-$C_4H_9NH_2$-EtOH-Mix, 0.5 g KCN. Ausbeute: 0.8 g **253** (52%) als gelber Feststoff vom Schmelzpunkt 51°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.68 (m, 2H, 10-H, 14-H), 7.59 (m, 4H, 3-H, 6-H, 20-H, 24-H), 7.36 (m, 8H, 4-H, 5-H, 11-H, 13-H, 12-H, 21-H, 23-H, 22-H). **^{13}C-NMR**: δ = 132.59 (t, 1C, C-3), 132.41 (t, 2C, C-20, C-24), 131.79 (t, 2C, C-10, C-14), 131.58 (t, 1C, C-6), 129.18 (t, 1C, C-22), 128.77 (t, 1C, C-4), 128.49 (t, 1C, C-12), 128.36 (t, 2C, C-21, C-23), 128.26 (t, 2C, C-11, C-13), 127.86 (t, 1C, C-5), 126.96 (q, 1C, C-1), 124.36 (q, 1C, C-2), 22.93 (q, 1C, C-9), 121.66 (q, 1C, C-19), 94.23 (q, 1C, C-8), 87.75 (q, 1C, C-7), 82.62 (q, 1C, C-16), 80.21 (q, 1C, C-15), 77.78 (q, 1C, C-17), 74.01 (q, 1C, C-18). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3057, 3020, 2213, 1596, 1568, 1489, 1470, 1440, 1272, 1174, 1156, 1096, 1069, 1024, 949, 919, 848, 755, 688 cm^{-1}. **MS** (70 eV)

m/z (%): 302 (100) [M^+], 274 (3), 202 (2), 151 (2). **HRMS** Gef.: 302.1096, Ber.: $C_{28}H_{18}$ (302.1096).

1,2-Bis(4-phenylbuta-1,3-diin-1-yl)benzol (256):[231]

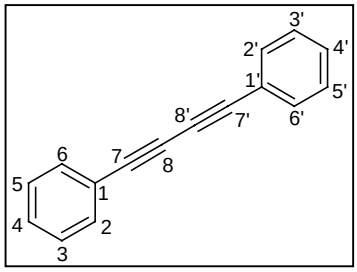


Ausgangsmaterialien: 15 mmol Hydroxyl-aminhydrochlorid (1.04 g), 0.2 mmol CuCl (21 mg), 20 ml n-$C_4H_9NH_2$-EtOH-Mix, 5 mmol 1,2-Diethinylbenzol **98** (0.63 g), 13 mmol Bromphenylacetylen (2.4 g), 20 mL n-$C_4H_9NH_2$-EtOH-Mix, 1 g KCN. Aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.2 g **256** (74%) als gelbe Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.56 (m, 6H, 3-H, 6-H, 12,12'-H, 16,16'-H), 7.38 (m, 8H, 4-H, 5-H, 13,13'-H, 15,15'-H, 14,14'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 133.18 (t, 2C, C-3, C-6), 132.53 (t, 4C, C-12,12', C-16,16'), 129.32 (t, 2C, C-4, C-5), 128.79 (t, 2C, C-14,14'), 128.41 (t, 4C, C-13,13', C-15,15'), 125.24 (q, 2C, C-1, C-2), 121.59 (q, 2C, C-11,11'), 83.09 (q, 2C, C-8,8'), 79.44 (q, 2C, C-7,7'), 78.05 (q, 2C, C-9,9'), 73.99 (q, 2C, C-10,10'). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 326.1 (M^+); $C_{26}H_{14}$ (326.11).

Synthese der Butadiine durch Eglinton-Kupplung:[255]

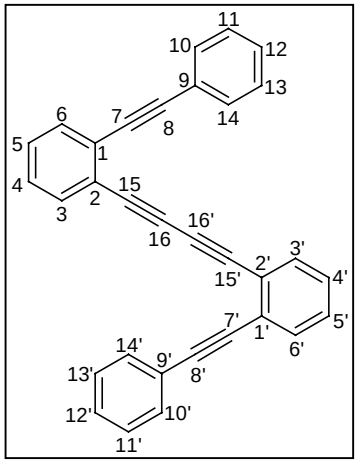
Eine Lösung aus $CuAc_2$ in Pyridin:Methanol:Ether = 3:3:1 wird hergestellt und zum Rückfluß erhitzt. Das entsprechende Acetylen wird in Ether gelöst und hinzugetropft. Die Lösung wird 3 h unter Rückflüß gehalten, dann abgekühlt und das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest abgezogen. Dieser wird mit 4N HCl angesäuert, die wässrige Phase mit Ether ausgeschüttelt und die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wird einmal umkristallisiert.

1,4-Diphenylbuta-1,3-diin (254):[244]



Ausgangsmaterialien: 80 mmol $CuAc_2$ (16 g), 210 ml Pyridin:Methanol:Ether-Mix, 40 mmol Phenylacetylen (4.0 g/4.4 mL) in 50 ml Ether. Aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 3.7 g **254** (91.6%) als farblose Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.57 (m, 4H, 2,2'-H, 6,6'-H), 7.39 (m, 4H, 3,3'-H, 5,5'-H), 7.37 (m, 2H, 4,4'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 132.42 (t, 4C, C-2,2', C-6,6'), 129.16 (t, 2C, C-4,4'), 128.38 (t, 4C, C-3,3', C-5,5'), 121.66 (q, 2C, C-1,1'), 81.51 (q, 2C, C-8,8'), 73.88 (q, 2C, C-7,7'). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 202.1 (M^+); $C_{16}H_{10}$ (202.08).

2,2'-Bis(phenylethinyl)diphenylbutadiin (23):

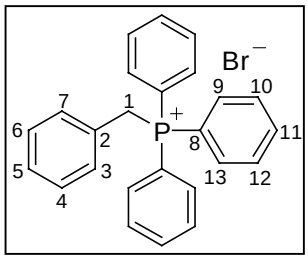


Ausgangsmaterialien: 20 mmol $CuAc_2$ (4 g), 70 ml Pyridin:Methanol:Ether-Mix, 10 mmol 1-(Phenylethinyl)-2-ethinylbenzol **248** (2.0 g) in 10 ml Ether. Aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.5 g **23** (75%) als hellbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 130°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.58 (m, 8H, 3,3'-H, 6,6'-H, 10,10'-H, 14,14'-H), 7.32 (m, 10H, 4,4'-H, 5,5'-H, 11,11'-H, 13,13'-H, 12,12'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 132.79 (t, 2C, C-3,3'), 131.84 (t, 4C, C-10,10', C-14,14'), 131.69 (t, 2C, C-6,6'), 128.88 (t, 2C, C-4,4'), 128.46 (t, 2C, C-12,12'), 128.27 (t, 4C, C-11,11', C-13,13'), 127.90 (t, 2C, C-5,5'), 127.07 (q, 2C, C-1,1'), 124.47 (q, 2C, C-9,9'), 122.87 (q, 2C, C-2,2'), 94.42 (q, 2C, C-8,8'), 87.71 (q, 2C, C-7,7'), 81.38 (q, 2C, C-16,16'), 77.91 (q, 2C, C-15,15'). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3074, 3057, 3022, 2216, 1943, 1910, 1878, 1799, 1684, 1653, 1597, 1567, 1492, 1466, 1441, 1195, 1181, 1155, 1089, 1068, 1024, 940, 911, 758, 747, 688 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 402 (100) [M^+], 374 (4), 324 (8), 277 (6), 201 (4). **HRMS** Gef.: 402.1408, Ber.: $C_{28}H_{18}$ (402.1409).

Darstellung der Phosphoniumbromide:[221]

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden Bromid und Triphenylphosphan in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst und 48h unter Rückfluß erhitzt. Mit Toluol als Lösungsmittel wird das ausgefallene Phosphonium-Salz abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Mit DMF als Lösungsmittel wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter Vakuum abgezogen, das Phosphonium-Salz aus Hexan/CH_2Cl_2 ausgefällt, abgezogen, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

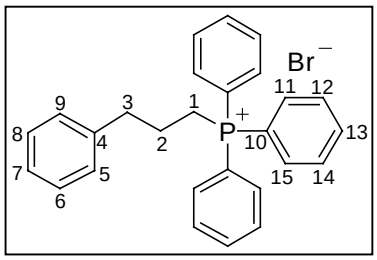
Benzyl-triphenylphosphoniumbromid:[256]



Ausgangsmaterialien: 50 mmol Benzylbromid (8.6 g/5.9 mL), 50 mmol PPh_3 (13.1 g), 75 mL Toluol. Ausbeute: 20.4 g (94.2%) als farbloses Pulver. **^{1}H-NMR**: δ = 7.63 (m, 15H, 9,9',9"-H, 13,13',13"-H, 10,10',10"-H, 12,12',12"-H, 11,11',11"-H), 7.14 (m, 1H, 5-H), 7.00 (m, 4H, 3-H, 7-H, 4-H, 6-H), 5.19 (d, 2H, 1-H, ^{2}J (H,P) = 14.35 Hz). **^{13}C-NMR**: δ = 134.87 (t, 3C, C-11,11',11", ^{4}J (C,P) = 2.9 Hz), 134.06 (t, 6C, C-10,10',10", C-12,12',12", ^{3}J (C,P) = 9.8 Hz), 131.18 (t, 2C, C-4, C-6, ^{4}J (C,P) = 5.5 Hz), 129.97 (t, 6C, C-9,9',9", C-13,13',13", ^{2}J (C,P) = 12.5 Hz), 128.61 (t, 2C, C-3, C-7 , ^{3}J (C,P) =

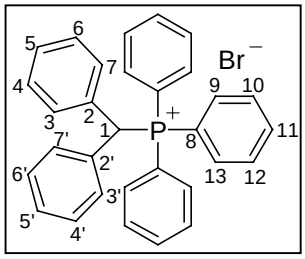
3.4 Hz), 128.22 (t, 1C, C-5 , ^{5}J (C,P) = 3.9 Hz), 126.79 (q, 1C, C-2 , ^{2}J (C,P) = 8.6 Hz), 117.33 (q, 3C, C-8,8',8", ^{1}J (C,P) = 85.7 Hz), 30.57 (s, 1C, C-1, ^{1}J (C,P) = 46.8 Hz).

(3-Phenylpropyl)-triphenylphosphoniumbromid:



Ausgangsmaterialien: 100 mmol (3-Brompropyl)benzol (19.9 g/15.1 mL), 100 mmol PPh_3 (26.2 g), 150 mL Toluol. Ausbeute: 40.6 g (88%) als farbloses Pulver. **^{1}H-NMR**: δ = 7.54 (m, 15H, 11,11',11"-H, 15,15',15"-H, 12,12',12"-H, 14,14',14"-H, 13,13',13"-H), 7.05 (m, 5H, 5-H, 9-H, 6-H, 8-H, 7-H), 3.58 (m, 2H, 1-H), 2.84 (m, 2H, 3-H), 1.81 (m, 2H, 2-H). **^{13}C-NMR**: δ = 139.53 (q, 1C, C-4), 134.59 (t, 3C, C-13,13',13", ^{4}J (C,P) = 2.9 Hz), 132.00 (t, 6C, C-12,12',12", C-14,14',14", ^{3}J (C,P) = 10.0 Hz), 130.01 (t, 6C, C-11,11',11", C-15,15',15", ^{2}J (C,P) = 12.5 Hz), 128.36 (t, 2C, C-6, C-8), 128.06 (t, 1C, C-7), 125.87 (t, 2C, C-5, C-9), 117.42 (q, 3C, C-10,10',10", ^{1}J (C,P) = 86.1 Hz), 35.05 (s, 1C, C-3, ^{3}J (C,P) = 16.6 Hz), 23.99 (s, 1C, C-2, ^{2}J (C,P) = 3.7 Hz), 20.99 (s, C-1, ^{1}J (C,P) = 51.1 Hz).

Diphenylmethyl-triphenyl-phosphoniumbromid:



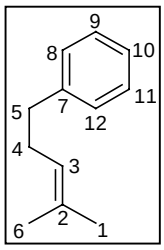
Ausgangsmaterialien: 50 mmol Bromdiphenylmethan (13.1 g), 50 mmol PPh_3 (13.1 g), 75 mL Toluol. Ausbeute: 20.9 g (82%) als farbloses Pulver. **^{1}H-NMR**: δ = 7.86 (d, 1H, 1-H, ^{2}J (H,P) = 17.7 Hz), 7.63 (m, 9H, 10,10',10"-H, 12,12',12"-H, 11,11',11"-H), 7.47 (m, 10H, 3,3'-H, 7,7'-H, 9,9',9"-H, 13,13',13"-H), 7.10 (m, 6H, 4,4'-H, 6,6'-H, 5,5'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 134.74 (t, 6C, C-10,10',10", C-12,12',12", ^{3}J (C,P) = 9.2 Hz), 134.61 (t, 3C, C-11,11',11", ^{4}J (C,P) = 7.6 Hz), 132.89 (q, 2C, C-2,2' , ^{2}J (C,P) = 2.7 Hz), 130.73 (t, 4C, C-3,3', C-7,7' , ^{3}J (C,P) = 6.8 Hz), 129.64 (t, 6C, C-9,9',9", C-13,13',13", ^{2}J (C,P) = 12.3 Hz), 128.65 (t, 4C, C-4,4', C-6,6'), 128.34 (t, 2C, C-5,5'), 118.05 (q, 3C, C-8,8',8", ^{1}J (C,P) = 82.2 Hz), 45.20 (t, 1C, C-1, ^{1}J (C,P) = 42.3 Hz).

Olefinsynthese nach Wittig:[257]

Zu einer Suspension des Phosphoniumsalzes in absolutem THF wird bei RT 1.6 M BuLi-Lösung zugetropft und 30 Min. gerührt. Anschließend wird die entsprechende Carbonylverbindung in absolutem THF hinzugetropft und noch einmal 2h gerührt. Wasser wird hinzugegeben und die Mischung mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und der Ether abgezogen. Der Rückstand wird in Pentan suspendiert, der

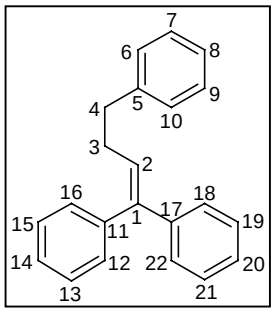
Feststoff abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Der Rückstad wird über eine Kieselgelsäule gereinigt.

2-Methyl-5-phenyl-pent-2-en (261):[258]



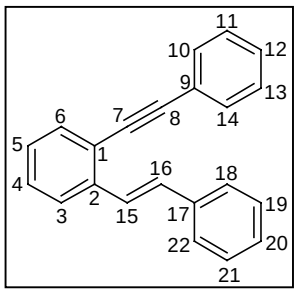
Ausgangsmaterialien: 30 mmol (3-Phenylpropyl)-triphenylphosphoniumbromid (13.8 g) in 100 mL THF, 30 mmol BuLi-Lsg. 1.6 M in Hexan (18.75 ml), 40 mmol Aceton (2.3 g/3 mL) in 20 mL THF. Ausbeute: 2.1 g **261** (44%) als farblose Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 7.28 (m, 2H, 9-H, 11-H), 7.21 (m, 3H, 8-H, 12-H, 10-H), 5.21 (tt, 1H, 3-H, ^{3}J = 7.1; ^{4}J = 1.4 Hz), 2.65 (dt, 2H, 5-H, ^{3}J = 7.4; ^{4}J = 1.4 Hz), 2.32 (dt, 2H, 4-H, ^{3}J = 7.1; 7.4 Hz), 1.71 (s, 3H, 1-H/6-H), 1.59 (s, 3H, 1-H/6-H). **^{13}C-NMR**: δ =142.35 (q, 1C, C-7), 132.07 (q, 1C, C-2), 128.38 (t, 2C, C-9, C-11), 128.16 (t, 2C, C-8, C-12), 125.60 (t, 1C, C-10), 123.67 (t, 1C, C-3), 36.10 (s, 1C, C-5), 30.03 (s, 1C, C-4), 25.64 (p, 1C, C-1/C-6), 17.59 (p, 1C, C-1/C-6). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 160.1 (M^{+}); $C_{12}H_{16}$ (160.13).

1,1,4-Triphenyl-but-1-en (262):[253]



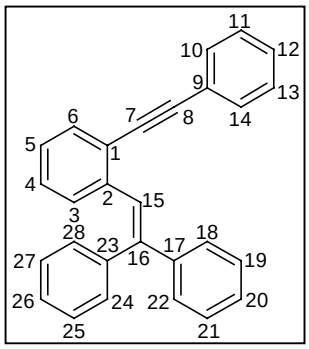
Ausgangsmaterialien: 20 mmol (3-Phenylpropyl)-triphenylphosphoniumbromid (9.2 g) in 80 mL THF, 25 mmol BuLi-Lsg. 1.6 M in Hexan (15.6 ml), 25 mmol Benzophenon (4.6 g) in 40 mL THF. Ausbeute: 4.1 g **262** (72%) als farblose Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 7.27 (m, 15H, alle Ar-H), 6.17 (t, 1H, 2-H, ^{3}J = 7.4 Hz), 2.80 (t, 2H, 4-H, ^{3}J = 7.6 Hz), 2.49 (dt, 2H, 3-H, ^{3}J = 7.4, 7.6 Hz). **^{13}C-NMR**: δ = 142.57 (q, 1C, C-17), 142.14 (q, 1C, C-11), 141.59 (q, 1C, C-5), 139.97 (q, 1C, C-1), 129.75 (t, 2C, C-12, C-16), 128.74 (t, 1C, C-2), 128.46 (t, 2C, C-7, C-9), 128.23 (t, 2C, C-6, C-10), 128.07 (t, 2C, C-19, C-21), 128.01 (t, 2C, C-13, C-15), 127.15 (t, 2C, C-18, C-22), 126.84 (t, 1C, C-14/C-20), 126.81 (t, 1C, C-14/C-20), 125.78 (t, 1C, C-8), 36.11 (s, 1C, C-4), 31.60 (s, 1C, C-3). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 284.3 (M^{+}); $C_{22}H_{20}$ (284.16).

(*E*)-1-(Phenylethinyl)-2-(phenylvinyl)benzol (260):[232]



Ausgangsmaterialien: 10 mmol Benzyl-triphenylphosphoniumbromid (4.3 g) in 40 mL THF, 10 mmol BuLi-Lsg. 1.6 M in Hexan (6.3 mL), 10 mmol 2-(Phenylethinyl)benzaldehyd **250** (2.1 g) in 20 mL THF. Ausbeute: 1.8 g **260** (63%) als farbloser Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.75 (m, 2H, 6-H, 15-H), 7.61 (m, 5H, 3-H, 10-H, 14-H, 18-H, 22-H), 7.46-7.21 (m, 11H, 4-H, 5-H, 11-H, 13-H, 12-H, 19-H, 21-H, 20-H). **^{13}C-NMR**: δ = 138.67 (q, 1C, C-2), 137.35 (q, 1C, C-17), 132.68 (t, 1C, C-6), 131.49 (t, 2C, C-10, C-14), 130.29 (t, 1C, C-16), 128.73 (t, 2C, C-19, C-21), 128.52 (t, 1C, C-4/C-5/C-15), 128.42 (t, 2C, C-11, C-13), 128.35 (t, 1C, C-12), 127.84 (t, 1C, C-20), 127.22 (t, 1C, C-4/C-5/C-15), 126.69 (t, 3C, C-18, C-22, C-3), 124.73 (t, 1C, C-4/C-5/C-15), 123.31 (q, 1C, C-1), 122.14 (q, 1C, C-9), 94.39 (q, 1C, C-8), 87.92 (q, 1C, C-7). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 280.1 (M^+); $C_{22}H_{16}$ (280.13).

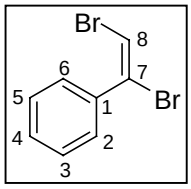
1-(Phenylethinyl)-2-(2',2'-diphenylvinyl)benzol (25):



Ausgangsmaterialien: 10 mmol Diphenylmethyl-triphenylphosphoniumbromid (5.1 g) in 40 mL THF, 10 mmol BuLi-Lsg. 1.6 M in Hexan (6.3 ml), 10 mmol 2-(Phenylethinyl)benzaldehyd **250** (2.1 g) in 20 mL THF. Ausbeute: 0.6 g **25** (17%) als farbloser Feststoff vom Schmelzpunkt 86°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.52 (m, 4H, 6-H, 10-H, 14-H, 15-H), 7.43 (m, 2H, 18-H, 22-H), 7.34 (m, 8H, 11-H, 13-H, 12-H, 19-H, 21-H, 25-H, 27-H, 26-H), 7.23 (m, 3H, 20-H, 24-H, 28-H), 7.12 (m, 1-H, 5-H), 6.79 (m, 1-H, 4-H), 6.86 (m, 1-H, 3-H). **^{13}C-NMR**: δ = 143.82 (q, 1C, C-17/C-23), 143.24 (q, 1C, C-17/C-23), 140.19 (q, 1C, C-16), 139.44 (q, 1C, C-2), 132.18 (t, 1C, C-6), 131.53 (t, 2C, C-10, C-14), 130.58 (t, 2C, C-24, C-28), 129.16 (t, 1C, C-3), 128.43 (t, 2C, C-11, C-13), 128.29 (q, 2C, C-19, C-21), 128.21 (t, 1C, C-12), 128.18 (t, 2C, C-25, C-27), 127.86 (t, 2C, C-18, C-22), 127.61 (t, 1C, C-20/C-26), 127.49 (t, 1C, C-4), 127.41 (t, 1C, C-20/C-26), 126, 49 (t, 1C, C-5), 126.42 (t, 1C, C-15), 123.67 (q, 1C, C-1), 123.33 (q, 1C, C-9), 94.39 (q, 1C, C-8), 88.43 (q, 1C, C-7). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3076, 3046, 1958, 1884, 1596, 1570, 1490, 1467, 1441, 1354, 1275, 1177, 1162, 1087, 1074, 1028, 998, 954, 922, 915, 863, 850, 776, 758, 702 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 356 (16) [M^+], 280 (24), 202 (100), 178 (5), 168 (24). **HRMS** Gef.: 356.1565, Ber.: $C_{28}H_{20}$ (356.1565).

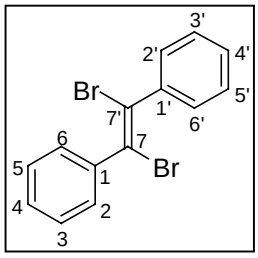
Bromierungen: Zu einer Lösung des entsprechenden Acetylens in 25 ml $CHCl_3$ werden pro eingesetztem mmol 2.5 mL einer 0.4 molaren Stammlösung von Brom in $CHCl_3$ hinzugetropft. Die Reaktion wird 2 h bei RT unter Lichtausschluß gerührt, anschließend wird die Reaktionsmischung gegen ges. Na_2SO_3-Lösung und zweimal gegen Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Aufarbeitung entweder durch Umkristallisieren (A), durch Säulenchromatographie (B) oder durch präparative HPLC (C).

Bromierung von Phenylacetylen (263):[215]

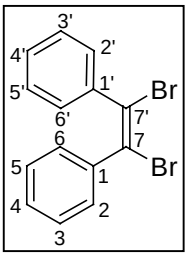


Ausgangsmaterialien: **263** (5 mmol, 500 mg). Produkte: 95% (*E*)-(1,2-Dibromvinyl)benzol **(*E*)-264**, 5% (*Z*)-(1,2-Dibromvinyl)benzol **(*Z*)-264**. **(*E*)-264**: gelbe Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.52 (m, 2H, 3-H, 5-H), 7.38 (m, 3H, 2-H, 6-H, 4-H), 6.82 (s, 1H, 8-H). **^{13}C-NMR**: δ = 136.98 (q, 1C, C-1), 129.38 (t, 1C, C-4), 129.12 (t, 2C, C-3, C-5), 128.24 (t, 2C, C-2, C-6), 121.29 (q, 1C, C-7), 103.01 (t, 1C, C-8). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 260 ($C_8H_6Br_2$ 259.88).

Bromierung von Diphenylacetylen (196):[215,233]



Ausgangsmaterialien: **196** (5 mmol, 900 mg). Produkte: 60% α,α'-Dibrom-cis-stilben **(*Z*)-199**, 40% α,α'-Dibrom-trans-stilben **(*E*)-199**. **(*E*)-199**: farblose Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.56 (m, 4H, 3,3'-H, 5,5'-H), 7.43 (m, 6H, 2,2'-H, 6,6'-H, 4,4'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 140.73 (q, 2C, C-1,1'), 129.05 (t, 4C, C-3,3', C-5,5'), 128.90 (t, 2C, C-4,4'), 128.36 (t, 4C, C-2,2', C-6,6'), 118.04 (q, 2C, C-7,7'). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 336.1 ($C_{14}H_{10}Br_2$ 335.95). **(*Z*)-199**: farblose Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 7.20-7.12 (m, 10H, alle Ar-H). **^{13}C-NMR**: δ = 139.37 (q, 2C, C-1,1'), 129.74 (t, 4C, C-2,2', C-6,6'), 128.31 (t, 2C, C-4,4'), 128.00 (t, 4C, C-3,3', C-5,5'), 125.66 (q, 2C, C-7,7'). **MS** (GC-MS) Massenpeak m/z = 336.1 ($C_{14}H_{10}Br_2$ 335.95).



Bromierung von 1,2-Bis(phenylethinyl)benzol (18):[45]

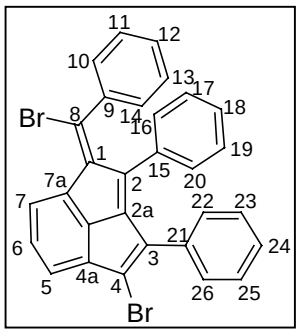
Ausgangsmaterialien: **18** (3 mmol, 830 mg). Produkte: 85% (*E*)-3-Brom-1-(α-brom-benzyliden)-2-phenyl-inden **(*E*)-195**, 15% (*Z*)-3-Brom-1-(α-brom-benzyliden)-2-phenyl-inden **(*Z*)-195**. **(*E*)-195**: gelbe Kristalle. **^{1}H-NMR**: δ = 8.84 (d, 1H, 7-H), 7.52 (m, 3H, 4-H, 5-H, 6-H), 7.14 (m, 2H, Ar-H), 6.99 (m, 8H, Ar-H). **^{13}C-NMR**: δ = 141.10 (q, 1C, C-3a), 140.65 (q, 1C, C-9/C-15), 139.71 (q, 1C, C-9/C-15), 137.95 (q, 1C, C-1), 135.52 (q, 1C, C-7a), 134.82 (q, 1C, C-2), 130.74 (q, 1C, C-8), 130.35 (t, 2C, C-10/C-16, C-14/C-20), 129.51 (t, 2C, C-10/C-16, C-14/C-20), 128.81 (t, 1C, C-5), 128.61 (t, 2C, C-11/C-17, C-13/C-19), 127.08 (t, 2C, C-11/C-17, C-13/C-19), 127.06 (t, 1C, C-12/C-18), 126.95 (t, 1C, C-6), 126.42 (t, 1C, C-12/C-18), 126.25 (q, 1C, C-3), 124.46 (t, 1C, C-7), 120.58 (t, 1C, C-4). **MS** (70 eV) m/z (%): 440 (8), 438 (16), 436 (8) [M^+], 358 (12), 356 (12), 278 (100), 138 (12). **HRMS** Gef.: 435.9462, Ber.: $C_{22}H_{14}Br_2$ 435.9462. **(*Z*)-195**: gelber Feststoff. **^{1}H-NMR**: δ = 7.46 (m, 10H, 10-H, 14-H, 16-H, 20-H, 11-H, 13-H, 17-H, 19-H, 12-H, 18-H), 7.38 (d, 1H, 4-H), 7.25 (dd, 1H, 5-H), 6.89 (dd, 1H, 6-H), 6.12 (d, 1H, 7-H). **^{13}C-NMR**: δ = 142.29 (q, 1C), 140.68 (q, 1C), 139.95 (q, 1C), 137.93 (q, 1C), 136.11 (q, 1C), 134.79 (q, 1C), 130.30 (t, 2C), 129.61 (t, 1C), 129.04 (t, 2C), 128.63 (q, 1C), 128.57 (t, 2C), 128.46 (q, 1C), 128.19 (t, 2C), 127.88 (t, 1C), 127.79 (t, 1C), 126.66 (t, 1C), 122.99 (t, 1C), 120.16 (t, 1C). **MS** (70 eV) Massenpeak m/z = 436 (M^+); ($C_{22}H_{14}Br_2$ 435.99).

Bromierung von 1,4-Bis(phenylethinyl)benzol (235):

Ausgangsmaterialien: **235** (3 mmol, 830 mg). Produkte: 60% (*E*)-1-(1,2-Dibrom-2-phenylvinyl)-4-phenylethinyl-benzol **(*E*)-265**, 40% (*Z*)-1-(1,2-Dibrom-2-phenyl-vinyl)-4-phenylethinyl-benzol **(*E*)-265**. **(*E*)-265**: farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 177°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.55 (m, 2H, 3-H, 5-H), 7.51 (m, 6H, 11-H, 13-H, 12-H, 18-H, 22-H, 20-H), 7.41 (m, 2H, 2-H, 6-H), 7.34 (m, 4H, 10-H, 14-H, 19-H, 21-H). **^{13}C-NMR**: δ = 140.62 (q, 1C, C-9), 140.30 (q, 1C, C-1), 131.67 (t, 2C, C-3/C-18, C-5/C-22), 131.52 67 (t, 2C, C-3/C-18, C-5/C-22), 129.25 (t, 2C, C-11/C-19, C-13/21), 129.02 (t, 2C, C-11/C-19, C-13/21), 129.00 (t, 1C, C-12/C-20), 128.49 (t, 1C, C-12/C-20), 128.40 (t, 2C, C-6/C-10, C-2/14), 128.39 (t, 2C, C-6/C-10, C-2/14), 123.93 (q, 1C, C-17), 122.98 (q, 1C, C-4), 118.48 (q, 1C, C-8), 117.34 (q, 1C, C-7), 90.66 (q, 1C, C-16), 88.86 (q,

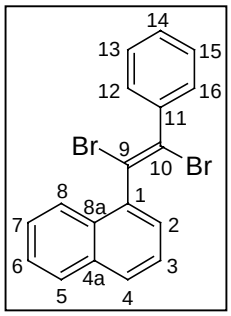
1C, C-15). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3078, 3055, 1954, 1925, 1601, 1572, 1502, 1485, 1441, 1403, 1276, 1244, 1104, 1069, 1019, 914, 856, 835, 826, 758, 751, 732, 694, 671, 613 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 440 (16), 438 (32), 436 (16) [M^+], 278 (100), 139 (22). **HRMS** Gef.: 435.9462, Ber.: $C_{22}H_{14}Br_2$ (435.9462).

Bromierung von 1,2,3-Tris(phenylethinyl)benzol (22):



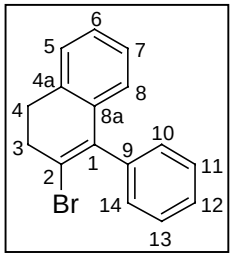
Ausgangsmaterialien: **22** (2 mmol, 750 mg). Produkt: **266** orangeroter Feststoff vom Schmelzpunkt 201°C. **^{1}H-NMR**: δ = 8.10 (d, 1H, 7-H), 7.43 (t, 1H, 6-H), 7.35 (d, 1H, 5-H), 7.13 (m, 3H- Ar-H), 7.05 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (m, 1H, Ar-H), 6.88 (m, 2H, Ar-H), 6.80 (m, 1H, Ar-H), 6.68 (m, 4H, Ar-H). **^{13}C-NMR**: δ = 148.37 (q, 1C, C-7b), 145.70 (q, 1C, C-2a), 142.13 (q, 1C, C-9/C-15/C21), 140.51 (q, 1C, C-9/C-15/C21), 139.85 (q, 1C, C-9/C-15/C21), 136.17 (q, 1C), 135.50 (q, 1C), 134.57 (q, 1C), 133.39 (q, 1C), 131.35 (q, 1C, C-7a), 130.64 (t, 2C), 129.95 (t, 2C), 129.86 (t, 2C), 129.77 (q, 1C, C-4a), 129.35 (t, 1C), 127.77 (t, 2C), 127.72 (t, 1C), 127.62 (t, 1C), 127.58 (t, 2C), 127.28 (q, 1C, C-4), 127.22 (t, 2C), 127.07 (t, 1C, C-6), 123.74 (t, 1C, C-7), 119.58 (t, 1C, C-5). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3056, 3015, 2962, 2924, 1740, 1653, 1599, 1582, 1559, 1484, 1457, 1440, 1350, 1261, 1198, 1088, 1044, 1019, 866, 802, 790, 755, 696, 688, 635, 616 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 540 (16), 538 (32), 536 (16) [M^+], 458 (16), 456 (16), 378 (100), 350 (4), 300 (6), 237 (8), 189 (16), 121 (28). **HRMS** Gef.: 535.9775, Ber.: $C_{30}H_{18}Br_2$ (535.9775).

Bromierung von 1-Phenylethinylnapthalin (245):



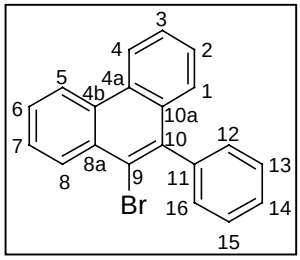
Ausgangsmaterialien: **245** (5 mmol, 1.1 g). Produkte: 60% **(*E*)-267**, 40% **(*Z*)-267**. **(*E*)-267**: farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 148-152°C. **^{1}H-NMR**: δ = 8.10 (m, 1H, 8-H), 7.94 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.7-7.4 (m, 9H, Ar-H). **^{13}C-NMR**: δ = 140.11 (q, 1C, C-11), 138.22 (q, 1C, C-1), 133.76 (q, 1C, C-4a), 129.43 (t, 1C, C-Ar), 129.36 (q, 1C, C-8a), 129.22 (t, 2C, C-13, C-15), 129.11 (t, 1C, C-Ar), 128.62 (t, 1C, C-Ar), 128.43 (t, 2C, C-12, C-16), 126.89 (t, 1C, C-Ar), 126.70 (t, 1C, C-Ar), 126.41 (t, 1C, C-Ar), 125.53 (t, 1C, C-Ar), 124.70 (t, 1C, C-Ar), 121.05 (q, 1C, C-9), 116.14 (q, 1C, C-10). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3073, 3052, 3027, 1589, 1577, 1508, 1488, 1443, 1389, 1337, 1238, 1213, 1070, 1017, 868, 799, 777, 764, 739, 693, 681, 652, 625 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 390 (8), 388 (16), 386 (8) [M^+], 308 (4), 228 (100), 202 (6), 114 (12). **HRMS** Gef.: 356.1565, Ber.: $C_{18}H_{12}Br_2$ (356.1565).

Bromierung von 1,4-Diphenylbut-1-in (217):[259,260]



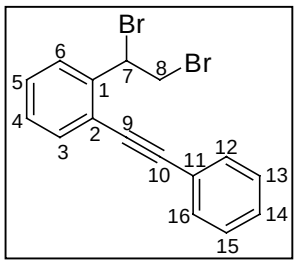
Ausgangsmaterialien: **217** (5 mmol, 1.0 g). Produkt: **270**, blaßgelber Feststoff vom Schmelzpunkt 52-54°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.46 (m, 3H, 10-H, 14-H, 12-H), 7.29 (m, 2H, 11-H, 13-H), 7.20 (m, 2H, 6-H, 7-H), 7.09 (m, 1H, 5-H), 6.69 (d, 1H, 8-H), 3.06 (m, 4H, 3-H, 4-H). **^{13}C-NMR**: δ = 139.58 (q, 1C, C-9), 138.31 (q, 1C, C-1), 135.70 (q, 1C, C-4a), 134.05 (q, 1C, C-8a), 129.66 (t, 2C, C-11, C-13), 128.32 (t, 2C, C-10, C-14), 127.43 (t, 1C, C-6), 127.27 (t, 1C, C-12), 127.13 (t, 1C, C-5), 126.49 (t, 1C, C-8), 125.98 (t, 1C, C-7), 123.44 (q, 1C, C-2), 35.10 (s, 1C, C-4), 29.49 (s, 1C, C-3). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3054, 3019, 3008, 2948, 2938, 2890, 2825, 1617, 1597, 1489, 1479, 1442, 1419, 1109, 1072, 1059, 960, 857, 799, 765, 746, 720, 698 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 286 (95), 284 (100) [M^{+}], 205 (75), 178 (15), 165 (8), 127 (12), 101 (20), 91 (12). **HRMS** Gef.: 284.0201, Ber.: $C_{28}H_{20}$ (284.0201).

Bromierung von 2-(Phenylethinyl)biphenyl (24):[235]



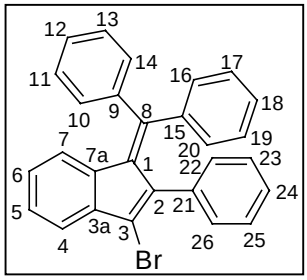
Ausgangsmaterialien: **24** (3 mmol, 760 mg). Produkt: **271**, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 111°C. **^{1}H-NMR**: δ = 8.75 (m, 2H, 4-H, 5-H), 8.57 (m, 1H, 8-H), 7.75 (m, 2H, 6-H, 7-H), 7.68 (m, 1H, 1-H), 7.58 (m, 3H, 13-H, 15-H, 14-H), 7.47 (m, 2H, 2-H, 3-H), 7.38 (m, 2H, 12-H, 16-H). **^{13}C-NMR**: δ = 140.77 (q, 1C, C-10), 139.37 (q, 1C, C-11), 132.28 (q, 1C, C-8a), 130.65 (q, 1C, C-10a), 130.15 (q, 1C, C-4a), 129.77 (t, 2C, C-13, C-15), 129.38 (q, 1C, C-4b), 128.68 (t, 1C, C-8), 128.23 (t, 2C, C-12, C-16), 127.66 (t, 1C, C-3), 127.53 (t, 1C, C-7), 127.49 (t, 1C, C-14), 127.21 (t, 1C, C-6), 126.82 (t, 1C, C-2), 126.64 (t, 1C, C-1), 123.39 (q, 1C, C-9), 122.43 (t, 1C, C-4/C-5), 122.40 (t, 1C, C-4/C-5). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3076, 3048, 3022, 1600, 1583, 1564, 1493, 1482, 1446, 1439, 1416, 1273, 1174, 1156, 1102, 1070, 1046, 1029, 958, 875, 767, 753, 733, 722, 696, 619 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 334 (70), 332 (70) [M^{+}], 252 (100), 224 (8), 126 (28) 113 (10). **HRMS** Gef.: 332.0201, Ber.: $C_{20}H_{13}Br$ (332.0201).

Bromierung von 1-Phenylethinyl-2-vinylbenzol (243):



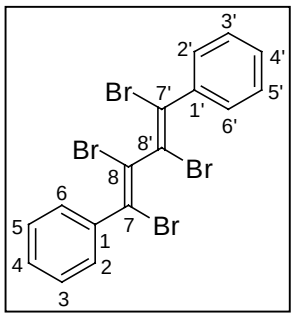
Ausgangsmaterialien: **243** (1 mmol, 200 mg). Produkt: **276**, gelbes Öl **^{1}H-NMR**: δ = 7.60 (m, 4H, 3-H, 6-H, 12-H, 16-H), 7.41 (m, 5H, 4-H, 5-H, 13-H, 15-H, 14-H), 5.87 (dd, 1H, 7-H, ^{3}J = 10.3, 5.8 Hz), 4.18 (m, 2H, 8-H). **^{13}C-NMR**: δ =139.54 (q, 1C, C-1), 132.56 (t, 1C, C-3), 131.55 (t, 2C, C-12, C-16), 128.95 (t, 1C, C-4/C-5/C-14), 128.76 (t, 1C, C-4/C-5/C-14), 128.71 (t, 1C, C-4/C-5/C-14), 128.42 (t, 2C, C-13, C-15), 126.92 (t, 1C, C-6), 122.95 (q, 1C, C-2), 122.69 (q, 1C, C-11), 95.74 (q, 1C, C-10), 86.16 (q, 1C, C-9), 48.16 (t, 1C, C-7), 34.16 (s, 1C, C-8). **IR** (KBr, Film) υ = 3061, 3030, 2978, 2215, 1953, 1808, 1692, 1600, 1572, 1493, 1442, 1280, 1231, 1195, 1128, 1070, 1026, 911, 753, 690 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 366 (8), 364 (16), 362 (8) [M$^+$], 285 (20), 283 (20), 202 (100), 178 (16), 122 (12), 105 (20). **HRMS** Gef.: 361.9306, Ber.: $C_{16}H_{12}Br_2$ (361.9306).

Bromierung von (E)-1-(Phenylethinyl)-2-(2',2'-diphenylvinyl)benzol (25):



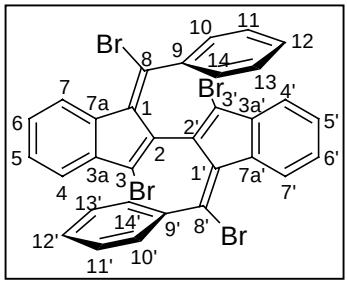
Ausgangsmaterialien: **25** (1 mmol, 360 mg). Produkt: **280**, rote Kristalle vom Schmelzpunkt 195°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.50 (m, 4H, 4-H, Ar-H), 7.42 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (m, 1H, 5-H), 7.13 (m, 2H, Ar-H), 6.96 (m, 9H, 6-H, Ar-H), 6.39 (m, 1H, 7-H) . **^{13}C-NMR**: δ = 149.50 (q, 1C, C-8), 142.85 (q, 1C, C-9), 140.86 (q, 1C, C-15/C-21), 140.68 (q, 1C, C-3a), 140.14 (q, 1C, C-15/C-21), 136.57 (q, 1C, C-7a), 136.40 (q, 1C, C-1/C-2), 135.76 (q, 1C, C-1/C-2), 132.06 (t, 2C, C-Ar), 130.80 (t, 2C, C-Ar), 130.36 (t, 2C, C-Ar), 128.98 (t, 1C, C-12/C-18/C-24), 128.63 (t, 2C, C-Ar), 127.99 (t, 1C, C-6), 127.29 (t, 1C, C-5), 127.07 (t, 2C, C-Ar), 126.98 (t, 2C, C-Ar), 126.18 (t, 1C, C-12/C-18/C-24), 126.10 (t, 1C, C-12/C-18/C-24), 125.78 (q, 1C, C-3), 123.12 (t, 1C, C-7), 120.04 (t, 1C, C-4). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3075, 3055, 3026, 1952, 1603, 1575, 1551, 1541, 1488, 1481, 1455, 1438, 1345, 1334, 1286, 1269, 1235, 1179, 1154, 1076, 12027, 952, 933, 846, 782, 774, 757, 723, 702, 624, 615 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 436 (100), 434 (95) [M$^+$], 355 (40), 278 (24), 178 (16). **HRMS** Gef.: 434.0670, Ber.: $C_{28}H_{19}Br$ (434.0670).

Bromierung von 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin (254):[236]



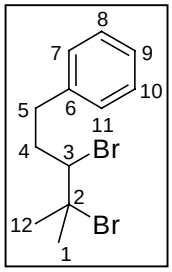
Ausgangsmaterialien: **254** (5 mmol, 1.0 g). Produkt: **281**, gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 165°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.57 (m, 4H, 3,3'-H, 5,5'-H), 7.43 (m, 6H, 2,2'-H, 6,6'-H, 4,4'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 138.51 (q, 2C, C-1,1'), 139.54 (t, 2C, C-4,4'), 128.93 (t, 4C, C-3,3', C-5,5') 128.29 (t, 4C, C-2,2', C-6,6'), 122.68 (q, 2C, C-7,7'), 116.22 (q, 2C, C-8,8'). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3075, 3055, 3014, 1954, 1486, 1442, 1276, 1210, 1161, 1099, 1069, 1024, 998, 925, 886, 883, 764, 723, 695, 677 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 442 (20), 440 (20) [M$^+$], 364 (20), 362 (40), 360 (20), 282 (20), 280 (20), 202 (100), 101 (24). **HRMS** Gef.: 517.7516, Ber.: $C_{16}H_{10}Br_4$ (517.7516).

Bromierung von 2',2'-Bis(phenylethinyl)-1,4-diphenylbuta-1,3-diin (23):



Ausgangsmaterialien: **23** (2 mmol, 800 mg). Produkt: **282**, orange Kristalle vom Schmelzpunkt 222°C. **^{1}H-NMR**: δ = 8.24 (m, 2H, 7,7'-H), 7.57 (m, 2H, 4,4'-H), 7.30 (m, 2H, 5,5'-H), 7.22 (m, 6H, 11,11'-H, 13,13'-H, 12,12'-H), 7.01 (m, 2H, 6,6'-H), 6.65 (m, 4H, 10,10'-H, 14,14'-H). **^{13}C-NMR**: δ = 140.80 (q, 2C, C-3a,3a'), 140.42 (q, 2C, C-9,9'), 138.45 (q, 2C, C-1,1'), 135.34 (q, 2C, C-7a,7a'), 133.31 (q, 2C, C-2,2'), 130.28 (q, 2C, C-8,8'), 129.96 (t, 2C, C-Ar), 129.61 (q, 2C, C-3,3'), 128.91 (t, 2C, C-5,5'), 128.37 (t, 2C, C-Ar), 128.14 (t, 2C, C-Ar), 127.09 (t, 2C, C-6,6'), 126.78 (t, 2C, C-Ar), 125.69 (t, 2C, C-Ar), 123.69 (t, 2C, C-7,7'), 120.13 (t, 2C, C-4,4'). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3050, 1947, 1082, 1596, 1577, 1486, 1447, 1440, 1347, 1270, 1260, 1230, 1165, 1098, 1076, 1026, 966, 942, 926, 894, 859, 762, 752, 738, 705, 694, 659, 645, 628 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 726 (10), 724 (50), 722 (72), 720 (50), 718 (10) [M$^+$], 355 (40), 278 (24), 178 (16). **HRMS** Gef.: 717. 8142, Ber.: $C_{32}H_{18}Br_4$ (717.8142).

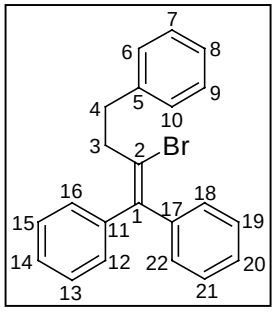
Bromierung von 2-Methyl-5-phenylpent-2-en (261):



Ausgangsmaterialien: **261** (5 mmol, 800 mg). Produkt: **285**, farblose Flüssigkeit. **^{1}H-NMR**: δ = 7.27 (m, 5H, 7-H, 11-H, 8-H, 10-H, 9-H), 4.17 (m, 1H, 3-H), 3.28 (m, 1H, 4-H), 3.08 (m, 2-H, 5-H), 2.17 (m, 1H, 4-H), 1.98 (s, 3H, 1-H/12H), 1.83 (s, 3H, 1-H/12H). **^{13}C-NMR**: δ = 140.26 (q, 1C, C-6), 128.49 (t, 2C, C-8, C-10), 128.38 (t, 2C, C-7, C-11), 126.11 (t, 1C, C-9), 68.25 (q, 1C, C-2), 65.68 (t, 1C, C-3), 37.16 (s, 1C, C-5), 35.10 (p, 1C, C-1/C-12), 34.09 (s, 1C, C-4), 28.21 (p, 1C, C-1/C-12). **MS** (70 eV) m/z (%): 322 (2), 320 (4), 318 (2) [M$^+$], 240 (4), 238

(4), 159 (100), 143 (20), 128 (8), 117 (18), 91 (70), 69 (20). **HRMS** Gef.: 317.9619, Ber.: $C_{12}H_{16}Br_2$ (317.9619).

Bromierung von 1,1,4-Triphenylbut-1-en (262):



Ausgangsmaterialien: **262** (5 mmol, 1.4 g). Produkt: **287**, gelber Feststoff vom Schmelzpunkt 44°C. **^{1}H-NMR**: δ = 7.25 (m, 11H, Ar-H), 7.14 (m, 2H, Ar-H), 6.89 (m, 2H, Ar-H), 3.01 (t, 2H, 4-H, ^{3}J = 7.4 Hz), 2.85 (t, 2H, 3-H, ^{3}J = 7.4 Hz). **^{13}C-NMR**: δ = 143.09 (q, 1C, C-1/C-5), 142.88 (q, 1C, C-1/C-5), 140.65 (q, 1C, C-11/C-17), 140.43 (q, 1C, C-11/C-17), 128.80 (t, 4C, C-Ar), 128.49 (t, 2C, C-Ar), 128.27 (t, 2C, C-Ar), 128.18 (t, 2C, C-Ar), 127.99 (t, 2C, C-Ar), 127.10 (t, 2C, C-14, C-20), 126.59 (q, 1C, C-2), 126.12 (t, 1C, C-8), 40.38 (s, 1C, C-4), 34.79 (S, 1C, C-3). **IR** (KBr, Preßling) υ = 3050, 3024, 2946, 2924, 2859, 1941, 1803, 1632, 1595, 1491, 1453, 1443, 1423, 1167, 1153, 1074, 1052, 1029, 1008, 866, 763, 748, 704, 695 cm^{-1}. **MS** (70 eV) m/z (%): 364 (30), 362 (30) [M$^+$], 271 (30), 269 (30), 192 (100), 165 (15), 91 (20). **HRMS** Gef.: 362.0670, Ber.: $C_{22}H_{19}Br$ (362.0670).

6 Literaturverzeichnis

1) Cope, A. C.; Hardy, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 441.
2) Doering, W. v. E.; Toscano, V. G.; Beasley, G. H. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5299-3506.
3) Claisen, L. *Ber.* **1912**, *45*, 3157.
4) Claisen, L. *Ber.* **1925**, *58*, 275.
5) Claisen, L.; Tietze, E. *Ber.* **1926**, *59*, 2344.
6) Diels, O.; Alder, K. *Ann.* **1928**, *460*, 98.
7) Diels, O.; Alder, K.; Lubbert, W.; Naujokas, E.; Querberitz, F.; Rohl, K.; Segeberg, H. *Ann.* **1929**, *470*, 62.
8) Diels, O.; Alder, K. *Ber.* **1929**, *62*, 2081.
9) Butz, L. W.; Butz, E. W. J.; Gaddis, A. M. *J. Org. Chem.* **1940**, *5*, 171, 180.
10) Butz, L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1978.
11) Doering, W. v. E.; Roth, W. R.; Bauer, F.; Boenke, M.; Breuckmann, R. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1461-1470.
12) Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25-31.
13) Darby, N.; Kim, C. U.; Salaün, J. A.; Shelton, K. W.; Takada, S.; Masamune, S. *Chem. Comm.* **1971**, 1516-1517.
14) Jones, R. R.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660-661.
15) Wong, H. N. C.; Sondheimer, F. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 217-220.
16) Myers, A. G.; Kuo, E. Y.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8057-8059.
17) Myers, A. G.; Dragovich, P. S.; Kuo, E. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9369-9386.
18) Saito, I.; Nagata, R.; Yamanaka, H.; Okazaki, E. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30(37)*, 4995-4998.
19) Saito, I.; Nagata, R.; Yamanaka, H.; Murahashi, E. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31(20)*, 2907-2910.
20) Maier, M. E. *Synlett* **1995**, 13-26.
21) Nicolaou, K. C.; Dai, W.-M. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453-1481.
22) Nicolaou, K. C.; Smith, A. L.; Wendeborn, S. V.; Hwang, C.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3106-3114.
23) Nicolaou, K. *Chem. Brit.* **1994**, 33-36.
24) Smith, A. L.; Nicolaou, K. C. *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 2103-2117.
25) Grissom, J. W.; Gunawardena, G. U.; Klingberg, D.; Huang, D. *Tetrahedron* **1996**, *52(19)*, 6453-6518.

26) Roth, W. R.; Hopf, H.; Horn, C. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1765-1779.

27) Casazza, A. M.; Kelly, S. L. *Enediyne Antibiotics as Antitumor Agents*; Marcel Dekker: New York, 1995; Vol. 14.

28) Nicolaou, K. C.; Dai, W.-M.; Hog, Y. P.; Tsay, S.-C.; Baldridge, K. K.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7944-7953.

29) Brückner, R.; Suffert, J.; Abraham, E.; Raeppel, S. *Liebigs Ann.* **1996**, 447-456.

30) Tykwinski, R. R. *Chem. Commun.* **1999**, 905-906.

31) Snyder, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5367-5369.

32) Schreiner, P. R. *Chem. Commun.* **1998**, *4*, 483-484.

33) Schreiner, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4184-4190.

34) Semmelhack, M. F.; Neu, T.; Foubelo, F. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5038-5047.

35) Mita, T.; Kawata, S.; Hirama, M. *Chem. Lett.* **1998**, 959-960.

36) Nicolaou, K. C.; Zuccarello, G.; Ogawa, Y.; Schweiger, E. J.; Kumazawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4866-4868.

37) Basak, A.; Shain, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3029-3030.

38) Basak, A.; Shain, J. C.; Khamrai, U. K.; Rudra, K. R.; Basak, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1955-1964.

39) König, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 381-385.

40) König, B.; Pitsch, W. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4258-4261.

41) Warner, B. P.; Millar, S. P.; Broene, R. D.; Buchwald, S. L. *Science* **1995**, *269*, 814-816.

42) Prall, M.; Wittkopp, A.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1605-1614.

43) Barluenga, J.; Gonzàlez, P. J. C.; Asensio, G. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1604-1605.

44) Bossenbroeck, B.; Sanders, D. C.; Curry, H. M.; Shechter, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 371-379.

45) Whitlock, H. W. J.; Sandvick, P. E.; Overman, L. E.; Reichardt, P. B. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 879-886.

46) Whitlock, B. J.; Whitlock, H. W. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3559-3561.

47) Zhou, Q.; Caroll, P. J.; Swager, T. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1294-1301.

48) Schmittel, M.; Kiau, S. *Chem. Lett.* **1995**, 953-954.

49) Hopf, H. *Classics in Hydrocarbon Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.

50) Houk, K. N.; Li, Y.; Evanseck, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682-708.

51) Kraka, E.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 333-340.

52) Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4929-4936.

53) Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8245-8264.

54) Sander, W. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 669-676.

55) Cramer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6261-6269.

56) Cramer, C. J.; Nash, J. J.; Squires, R. R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 311-320.

57) Gräfenstein, J.; Hjerpe, A. M.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1748-1761.

58) Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* **1954**, *23*, 571-574.

59) Roothan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.

60) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.

61) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864-871.

62) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133-1138.

63) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.

64) Slater, J. C. *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids*; McGraw-Hill: New York, 1974; Vol. 4.

65) Gill, P. M. W. *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 433.

66) Adamo, C.; Barone, V. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 418-429.

67) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

68) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.

69) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.

70) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *23*, 12947-12954.

71) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.

72) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *98*, 5648.

73) Hegarty, D.; Robb, M. A. *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 1795-1812.

74) Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1907-1911.

75) Eade, R. H. E.; Robb, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 362-368.

76) Habas, M. P.; Dargelos, A. *Chem. Phys.* **1995**, *199*, 177-182.

77) Turker, L. *Theochem-J. Mol. Struct.* **1999**, *491*, 275-280.

78) Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910-1918.

79) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479-483.

80) Handy, N. C.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *164*, 185-192.

81) Dykstra, C. E. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *45*, 466-469.

82) Brueckner, K. A. *Phys. Rev.* **1954**, *96*, 508.

83) Crawford, T. D.; Lee, T. J.; Handy, N. C.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 9980-9984.

84) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, 1999.

85) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.

86) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; B. G. Johnson; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94, Revision D.3*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1995.

87) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; G. E. Scuseria; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; J. A. Montgomery, J.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; J. M. Millam; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.9*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1999.

88) Allen, W. D.; Horner, D. A.; DeKock, R. L.; Remmington, R. B.; Schaefer III, H. F. *Chem. Phys.* **1989**, *133*, 11-45.

89) Burton, N. A.; Yamaguchi, Y.; Alberts, I. L.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7466.

90) Barnes, L. A.; Lindh, R. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 207-214.

91) Crawford, T. D.; Stanton, J. F.; Allen, W. D.; H. F. Schaefer, I. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 10626-10632.

92) Dehareng, D.; Dive, G. *J. Comp. Chem.* **2000**, *21*, 483-504.

93) Sherrill, C. D.; Krylov, A. I.; Byrd, E. F. C.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4171-4181.

94) Sherrill, C. D.; Lee, M. S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 425-430.

95) Wenthold, P. G.; Squires, R. R.; Lineberger, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5279-5290.

96) Wenthold, P. G.; Wierschke, S. G.; Nash, J. J.; Squires, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7378-7392.

97) McWeeny, R.; Dierksen, G. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4852-4856.

98) Krishnan, R.; Pople, J. A. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 91-100.

99) Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 189.

100) Squires, R. R.; Cramer, C., J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9072-9081.

101) McLean, A. D.; Lengsfield, B. H.; Pacansky, J.; Ellinger, Y. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 3567-3576.

102) Lindh, R.; Barnes, L. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 224-237.

103) Engelbrecht, L.; Liu, B. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3097-3106.

104) Xie, Y.; Schaefer III, H. F.; Fu, X.-Y.; Liu, R.-Z. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2532-2541.

105) Gauss, J. *Coupled-Cluster Theory*; Schleyer, P. v. R., Allinger, N. L., Clark, T., Gasteiger, J., Kollman, P. A., Schaefer III, H. F. and Schreiner, P. R., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1998; Vol. 1, pp 615-636.

106) Bartlett, R. J.; Watts, J. D.; Kucharski, S. A.; Noga, J. *J. Chem. Phys. Lett.* **1989**, *165*, 513-522.

107) Gill, P. M. W. *Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the Self-Consistent Field*; Schleyer, P. v. R., Allinger, N. L., Clark, T., Gasteiger, J., Kollman, P. A., Schaefer III, H. F. and Schreiner, P. R., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1998; Vol. 1, pp 678-689.

108) Perdew, J. P.; Savin, A.; Burke, K. *Phys. Rev. A* **1995**, *51*, 4531-4540.

109) Kozlowski, P. M.; Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5650-5661.

110) Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7560-7567.

111) Archibong, E. F.; St-Amant, A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *284*, 331-338.

112) Duarte, H. A.; Proynov, E.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 26-35.

113) Wang, S. G.; Schwarz, W. H. E. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4641.

114) Beno, B. R.; Fennen, J.; Houk, K. N.; Lindner, H. J.; Hafner, K. *J. Am. Chem. Soc* **1998**, *120*, 10490.

115) Haller, J.; Beno, B. R.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc* **1998**, *120*, 6468.

116) Goldstein, E.; Beno, B. R.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036-6043.

117) Goddard, J. D.; Chen, X.; Orlova, G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4078-4084.

118) Garavelli, M.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10210.

119) Chen, W.-H.; Chang, N.-Y.; Yu, C.-H. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 2584-2593.

120) Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 593-602.

121) Bettinger, H. F.; Schleyer, P. v. R.; Schreiner, P. R.; Schaefer III, H. F. *Computational Analyses of Prototype Carbene Structures and Reactions*; Davidson, E. L., Ed.; World Scientific Press: Singapore, 1997, pp 89-171.

122) Goddard, J. D.; Orlova, G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *17*, 7705-7712.

123) Cremer, D.; Kraka, E.; Szalay, P. G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 97-109.

124) Schreiner, P. R.; Prall, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8615-8627.

125) Adamo, C.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 242-250.

126) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.

127) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048-5079.

128) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoret. Chimica Acta* **1973**, *28*, 213.

129) Roth, W. R.; Hopf, H.; Wasser, T.; Zimmermann, H.; Werner, C. *Liebigs Ann.* **1996**, 1691-1695.

130) Skattebøl, L.; Solomon, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4506-4513.

131) Roth, W. R.; Wollweber, D.; Offerhaus, R.; Rekowski, V.; Lennartz, H.-W. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2701-2716.

132) Roth, W. R.; Scholz, B. P.; Breuckmann, R.; Jelich, K.; Lennartz, H.-W. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1934-1946.

133) Huntsman, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5846-5850.

134) Roth, W. R.; Bauer, F.; Braun, K.; Offerhaus, R. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1092-1094.

135) Zimmermann, G.; Nuechter, M.; Remmler, M.; Findeisen, M.; Hopf, H. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1747-1754.

136) Roth, W. R.; Bartmann, M.; Maier, G.; Reisenauer, H. P.; Sustmann, R. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 271-272.

137) Doering, W. V.; Wang, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10112-10118.

138) Hrovat, D. A.; Duncan, J. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 169-175.

139) Hrovat, D. A.; Beno, B. R.; Lange, H.; Yoo, H.-Y.; Houk, K. N.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *122*, 10529-10537.

140) Jiao, H.; Nagelkerke, R.; Kurtz, H. A.; Williams, R. V.; Borden, W. T.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5921-5929.

141) Roth, W. R.; Schaffers, T.; Heiber, M. *Chem. Ber. Recl.* **1992**, *125*, 739-749.

142) Sakai, S. *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, *80*.

143) Staroverov, V. N.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 186-187.

144) Staroverov, V. N.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7377-7385.

145) Wiest, O.; Black, K. A.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10336-10337.

146) Wenthold, P. G. *J. Chem. Soc., Perkin T. 2* **1999**, *11*, 2357-2363.

147) Galbraith, J. M.; Schreiner, P. R.; Harris, N.; Wei, W.; Wittkopp, A.; Shaik, S. *Chem. Eur. J.* **2000**, 1615-1628.

148) Marquardt, R.; Balster, A.; Sander, W.; Kraka, E.; Cremer, D.; Radziszewski, J. G. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1001-1005.

149) König, B.; Pitsch, W.; Klein, M.; Kröner, J.; Prall, M.; Schreiner, P. R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1742-1746.

150) Kaneko, T.; Takahashi, M.; Hirama, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2015-2018.

151) Lindh, R.; Persson, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4963-4969.

152) Lindh, R.; Lee, T. J.; Bernhardsson, A.; Persson, B. J.; Karlström, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7186-7194.

153) Lindh, R.; Schütz, M. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *258*, 409-415.

154) Lindh, R.; Ryde, U.; Schütz, M. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 203-210.

155) Chakraborty, M.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2947-2949.

156) Koseki, S.; Fujimura, Y.; Hirama, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7672-7675.

157) Jones, G. B.; Warner, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2134-2145.

158) Prall, M.; Wittkopp, A.; Schreiner, P. R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9265-9274.

159) Holweger, W.; Hanack, M. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3004-3020.

160) Bleckmann, W.; Hanack, M. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3021-3033.

161) John, J. A.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15515-15534.

162) Vollhardt, K. P. C.; Winn, L. S. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 709-712.

163) McQuilkin, R. M.; Garratt, P. J.; Sondheimer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6682-6683.

164) Walker, J. A.; Bitler, S. P.; Wudl, F. *J.Org.Chem.* **1984**, *49*, 4733-4734.

165) Märkl, G.; Hennig, R.; Nöth, H. *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 121-125.

166) Bowles, D. M.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 85-87.

167) Ishida, N.; Miyazaki, K.; Kumagai, K. M.; Rikimaru, M. *J. Antibiot.* **1965**, *18*, 68-76.

168) Goldberg, I. H. *Free Radicals Biol. Med.* **1987**, *3*, 41.

169) Povirk, L. F.; Dattagupta, N.; Warf, B. C.; Goldberg, I. H. *Biochemistry* **1981**, *20*, 4007.

170) Roth, W. R.; Ruf, G.; Ford, P. W. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 48-52.

171) Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209-218.

172) Schmittel, M.; Strittmatter, M.; Kiau, S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36(28)*, 4975-4978.

173) Schmittel, M.; Kiau, S.; Siebert, T.; Strittmatter, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37(43)*, 7691-7694.

174) Schmittel, M.; Strittmatter, M.; Kiau, S. *Angew. Chem.* **1996**, *108(16)*, 1952-1954.

175) Schmittel, M.; Keller, M.; Kiau, S.; Strittmatter, M. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3(5)*, 807-816.

176) Schmittel, M.; Maywald, M.; Strittmatter, M. *Synlett* **1997**, 165-166.

177) Schmittel, M.; Steffen, J.-P.; Auer, D.; Maywald, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38(35)*, 6177-6180.

178) Engels, B.; Hanrath, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6356-6361.

179) Engels, B.; Lennartz, C.; Hanrath, M.; Schmittel, M.; Marc, S. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2067-2070.

180) Gillmann, T.; Hülsen, T.; Massa, W.; Wocadlo, S. *Synlett* **1995**, 1257-1259.

181) Rodriguez, A.; Garcia, J. G.; Ramos, B.; Pratt, L. M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36(41)*, 7391-7394.

182) Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebman, J. F.; Holmes, J. L.; Levin, R. D.; Mallam, W. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17 (S1)*, 1-872.

183) Wenthold, P. G.; Wierschke, S. G.; Nash, J. J.; Squires, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12611-12612.

184) McMillen, D. F.; Golden, D. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493-523.

185) Scott, L. T.; Chemg, P.-C.; Hashemi, M. M.; Bratcher, M. S.; Meyer, D. T.; Warren, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10963-10968.

186) Scott, L. T.; Hashemi, M. M.; Meyer, D. T.; Warren, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7083-7083.

187) Zimmermann, G.; Nuechter, U.; Hagen, S.; Nuechter, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4747-4750.

188) Rabideau, P. W.; Abdourazak, A. H.; Folsom, H. E.; Marcinow, Z.; Sygula, A.; Sygula, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7891-7892.

189) Hopf, H.; Musso, H. *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 704-704.

190) Roth, W. R.; Hopf, H.; Horn, C. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1781-1795.

191) Hopf, H.; Berger, H.; Zimmermann, G.; Nüchter, U.; Jones, P. G.; Dix, I. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1236-1238.

192) Christl, M.; Groetsch, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1871-1874.

193) Christl, M.; Drinkuth, S. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 237-241.

194) Zimmermann, G.; Nüchter, M.; Remmler, M.; Findeisen, M.; Hopf, H.; Ernst, L.; Mlynek, C. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1747-1753.

195) Nüchter, U.; Zimmermann, G.; Francke, V.; Hopf, H. *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1505-1515.

196) Schulz, K.; Hofmann, J.; Zimmermann, G. *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 2535-2539.

197) Hofmann, J.; Schulz, K.; Altmann, A.; Findeisen, M.; Zimmermann, G. *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 2541-2548.

198) Zimmermann, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 457-471.

199) Meier, H.; Hanold, N.; Kolshorn, H. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 67-68.

200) Hanold, N.; Meier, H. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 198-209.

201) Hanack, M.; Rieth, R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1985**, *21*, 1487-1489.

202) Hanack, M.; Rieth, R. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1659-1666.

203) Christl, M.; Braun, M.; Müller, G. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 471-473.

204) Janoschek, R. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473-475.

205) Navarro-Vázquez, A.; Rodríguez, D.; Castedo, L.; Domínguez, D.; Saá, C. *persönliche Mitteilung* **2001**.

206) Schreiner, P. R.; Karney, W. L.; Schleyer, P. v. R.; Borden, W. T.; Hamilton, T. P.; Schaefer III, H. F. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7030-7039.

207) Wong, M. W.; Wentrup, C. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7022-7029.

208) Matzinger, S.; Bally, T.; Patterson, E. V.; McMahon, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1535-1542.

209) Hopf, H.; Krüger, A. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4378-4385.

210) Braverman, S.; Duar, Y. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1493-1496.

211) Toda, F.; Tanaka, K.; Sano, I.; Isozaki, T. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1856-1858.

212) Fleischhauer, I.; Brinker, U. H. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3205-3208.

213) Brinker, U. H.; Wilk, G.; Gomann, K. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 892-893.

214) Christen, H. R.; Vögtle, F. *Organische Chemie*; Salle: Frankfurt a.M., 1992.

215) Bianchini, R.; Chiappe, C.; Lo Moro, G.; Lenoir, D.; Lemmen, P.; Goldberg, N. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1570-1580.

216) Wittig, G.; Geissler, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57.

217) Heck, R. F.; Dieck, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136.

218) Heck, R. F. *Org. React.* **1982**, *27*, 345-390.

219) Heck, R. F. *Palladium Reagents in Organic Syntheses*; Academic Press: New York, 1985.

220) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470.

221) Becker, H. G. O.; Gluch, R.; Berger, W.; Mayer, R.; Domschke, G.; Müller, K.; Fanghänel, G.; Pavel, D.; Faust, J.; Schmidt, H.; Fischer, M.; Schollberg, K.; Gentz, F.; Schwetlick, K.; Gewald, K.; Seiler, E.; Zeppenfeld, G. *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*; Barth, Dt. Verl. der Wiss.: Leipzig; Berlin; Heidelberg, 1993.

222) Collins, I.; Suschitzky, H. *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 2337-2341.

223) Smith, C. F.; Moore, G. J.; Tamborski, C. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, C21-C24.

224) House, H. O.; Campbell, W. J.; Koepsell, D. G. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003-1008.

225) Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36*, 3769-3772.

226) Chodkiewicz, W. *Ann. Chim. (Paris)* **1957**, *13*, 819-869.

227) Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.

228) Eglinton, G.; Galbraith, A. R. *Chem. Ind. (London)* **1956**, 737-738.

229) Campbell, I. D.; Eglinton, G. *Org. Synth. Coll. Vol. V* **1973**, 517.

230) König, B.; Pitsch, W.; Klein, M.; Vasold, R.; Prall, M.; Schreiner, P. R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1742-1746.

231) Behr, O. M.; Eglinton, G.; Lardy, I. A.; Raphael, R. A. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1147-1154.

232) Muenzenmaier, W.; Straub, H. *Synthesis* **1976**, 49-51.

233) Espenson, J. H.; Zhu, Z.; Zauche, T. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1191-1196.

234) Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734-736.

235) Koelsch *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 480-482.

236) Straus *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1905**, *342*, 257.

237) Takeuchi, Y.; Furuyama, H.; Fukushi, S.; Fujiwara, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 175-178.

238) Rajca, A.; Safronov, A.; Rajca, S.; Ross, C. R.; Stezowski, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7272-7279.

239) Darses, S.; Jeffery, T.; Brayer, J.-L.; Demoute, J.-P.; Genet, J.-P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 1095-1102.

240) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Org. Synth.* **1990**, *68*, 130-137.

241) Katritzky, A. R.; Wang, J.; Karodia, N.; Li, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4142-4147.

242) Grubbs, R. H.; Kratz, D. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 149-158.

243) Kawase, T.; Ueda, N.; Darabi, H. R.; Oda, M. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1658-1660.

244) Chow, H.-F.; Wan, C.-W.; Low, K.-H.; Yeung, Y.-Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1910-1913.

245) Tao, W.; Nesbitt, S.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 63-69.

246) Komatsu, K.; Arai, M.; Hattori, Y.; Fukuyama, K.; Katsube, Y.; Okamoto, K. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2183-2192.

247) Watanabe, S.-I.; Yamamoto, K.; Itagaki, Y.; Iwamura, T.; Iwama, T.; Kataoka, T. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 855-864.

248) Padwa, A.; Weingarten, M. D. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3722-3732.

249) Brouw, P. M. o. d.; Laarhoven, W. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 795-800.

250) Ma, S.; Wang, L. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3497-3498.

251) Tanaka, R.; Zheng, S.-Q.; Kawaguchi, K.; Tanaka, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1714-1720.

252) Renaud, J.-L.; Aubert, C.; Malacria, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5113-5128.

253) Uno, H.; Sakamoto, K.; Semba, F.; Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 210-217.

254) Lin, S.-T.; Lee, C.-C.; Liang, D. W. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9619-9623.

255) Behr, O. M.; Eglinton, G.; Galbraith, A. R.; Raphael, R. A. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614-3625.

256) Kiddle, J. J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1339-1342.

257) Snider, B. B.; Jackson, A. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1471-1774.

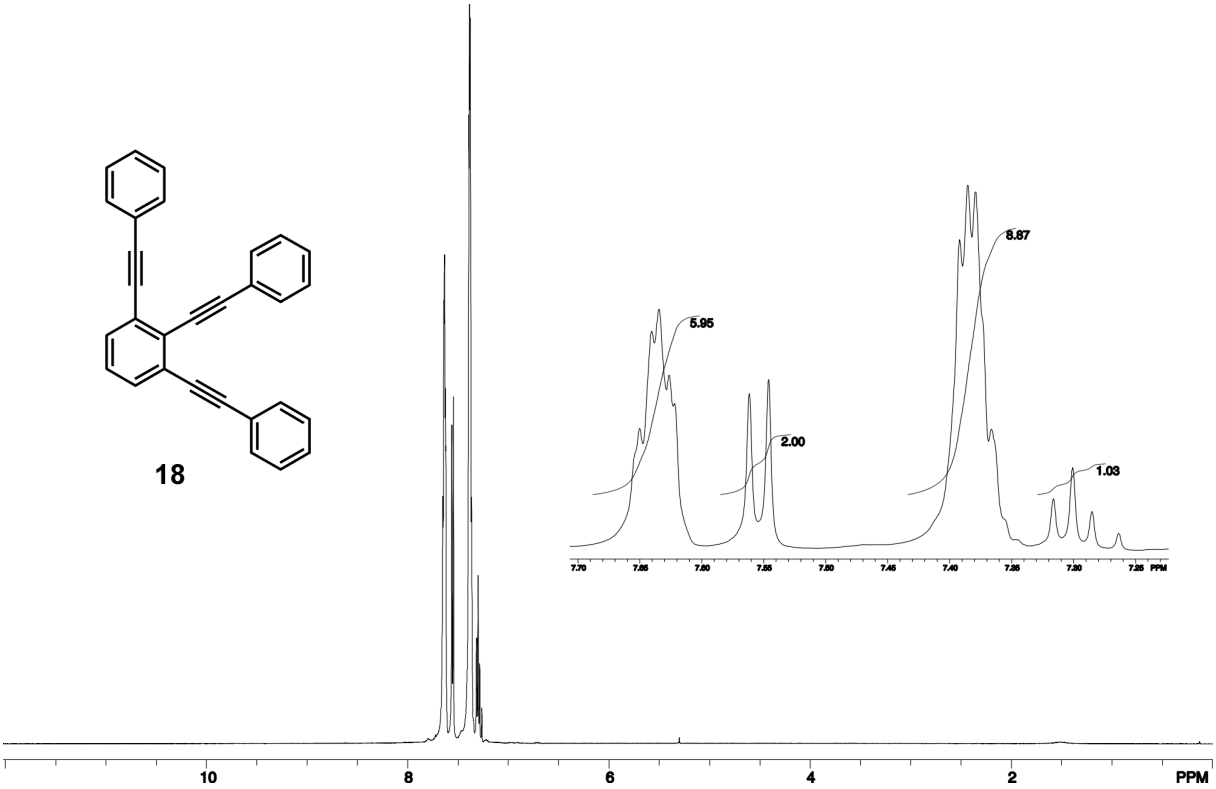
258) Kropp, P. J.; Breton, G. W.; Craig, S. L.; Crawford, S. D.; Durland, W. F. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4146-4152.

259) Wittig, G.; Hellwinkel, D. *Chem. Ber.* **1964**, 769-788.

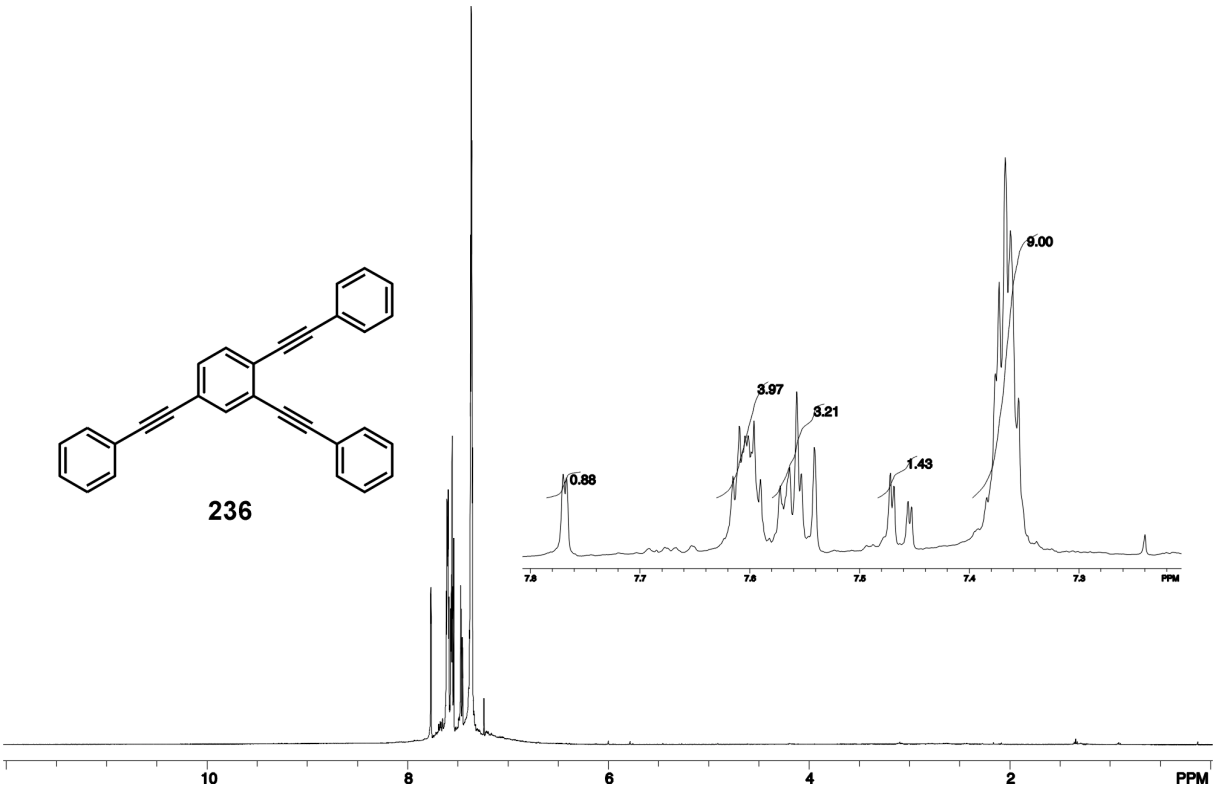
260) Stille, J. K.; Newsom, R. A. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1375-1379.

7 Anhang

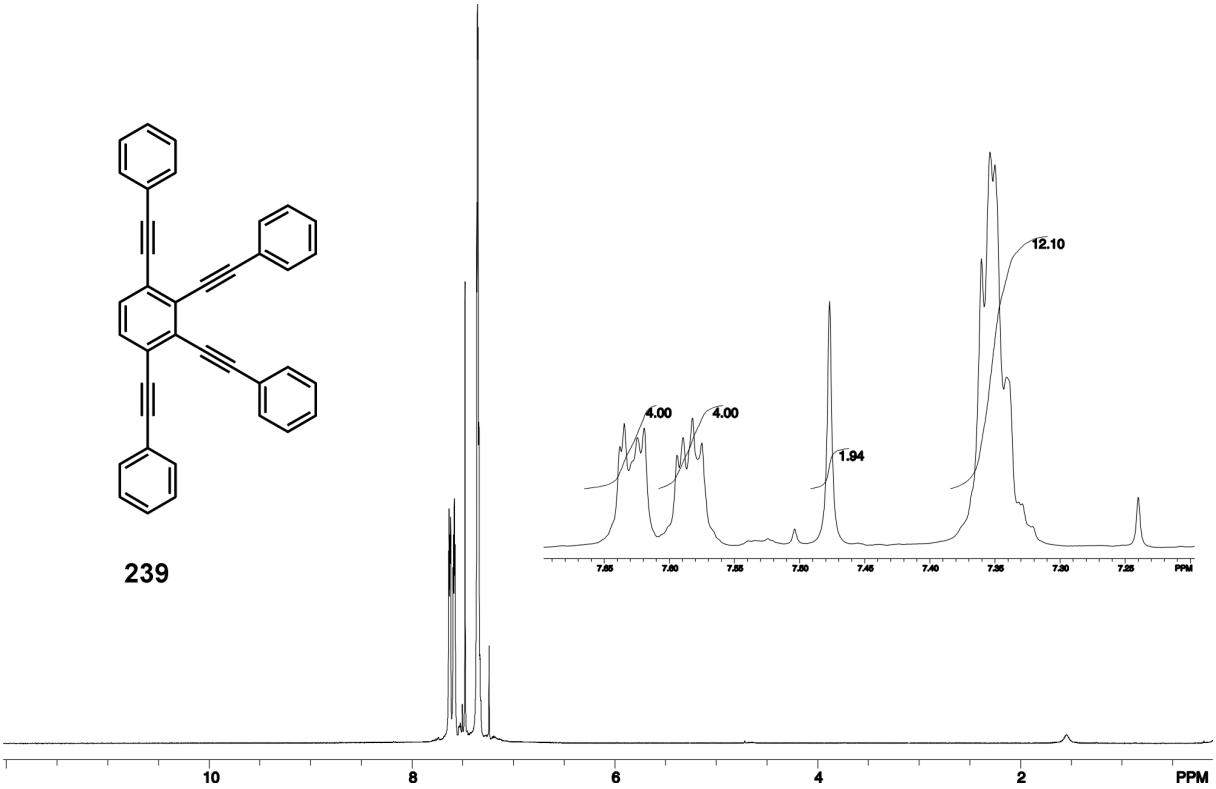
7.1 Abbildungen der ^{1}H-NMR Spektren



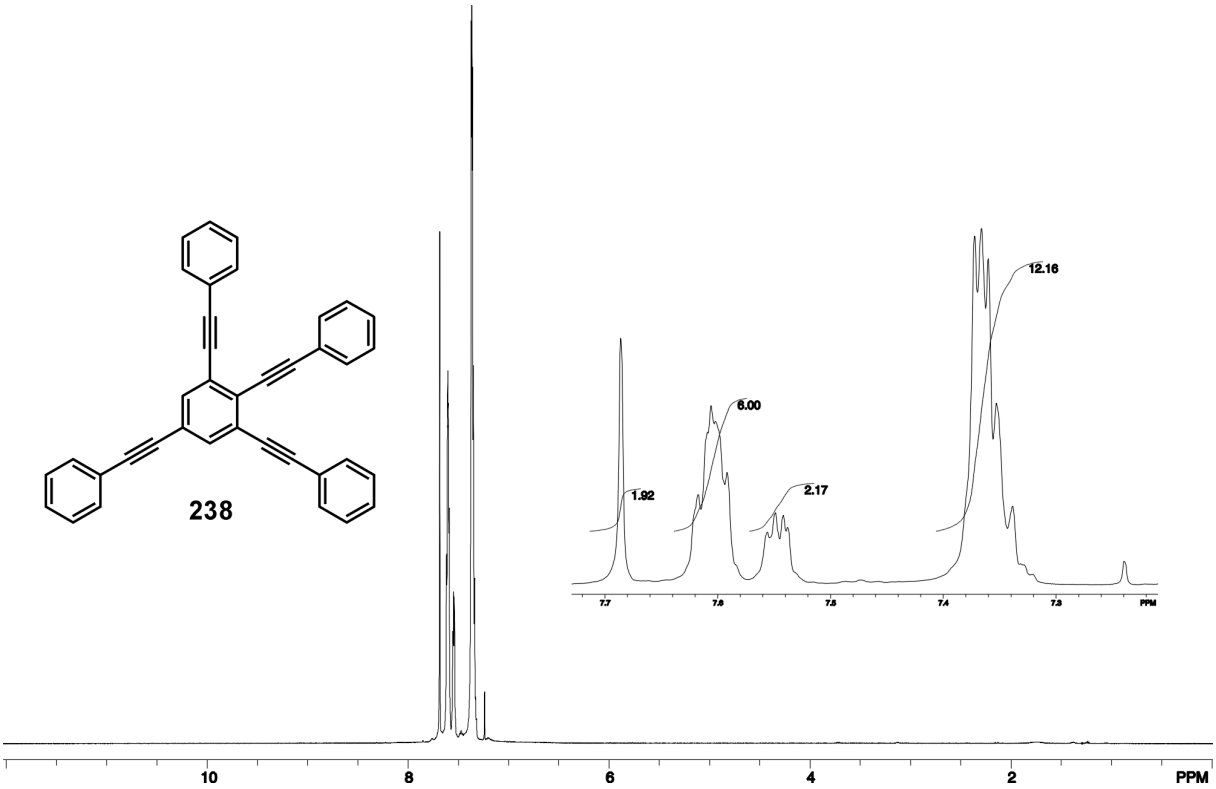
1,2,3-Tris(phenylethinyl)benzol **18**



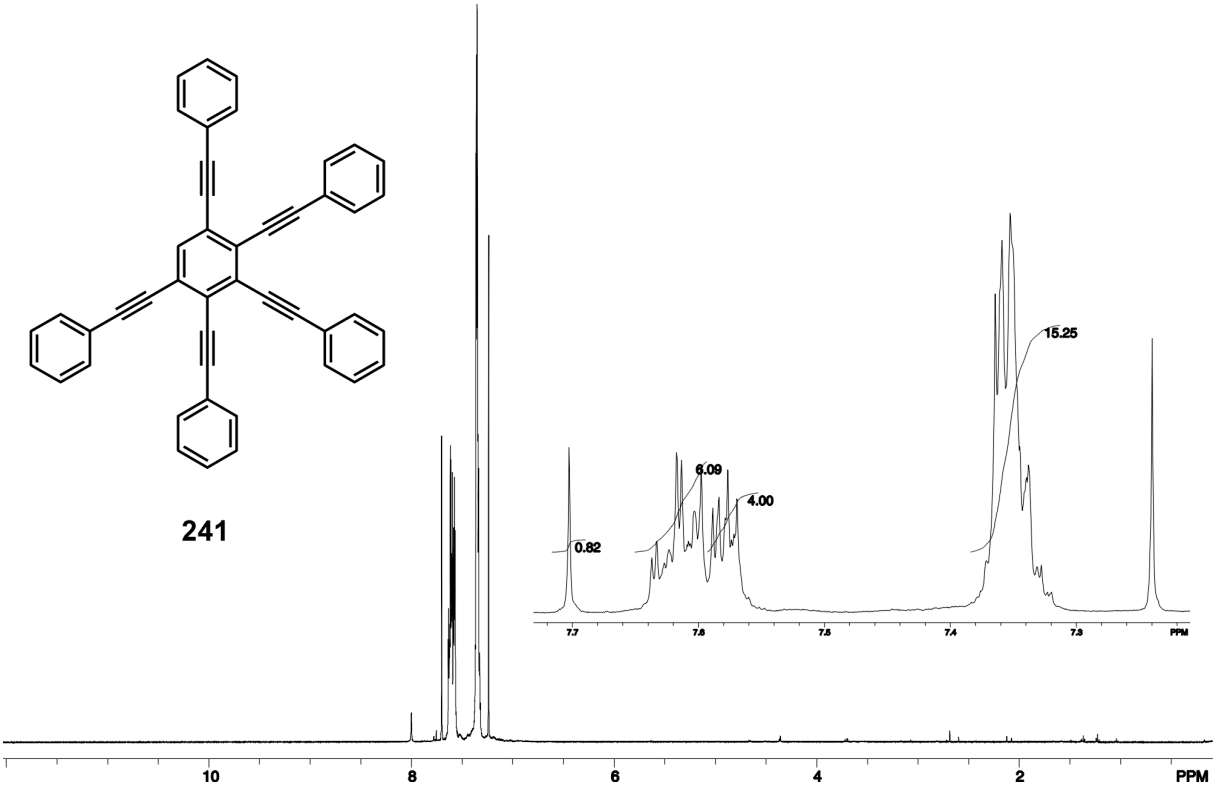
1,2,4-Tris(phenylethinyl)benzol **236**



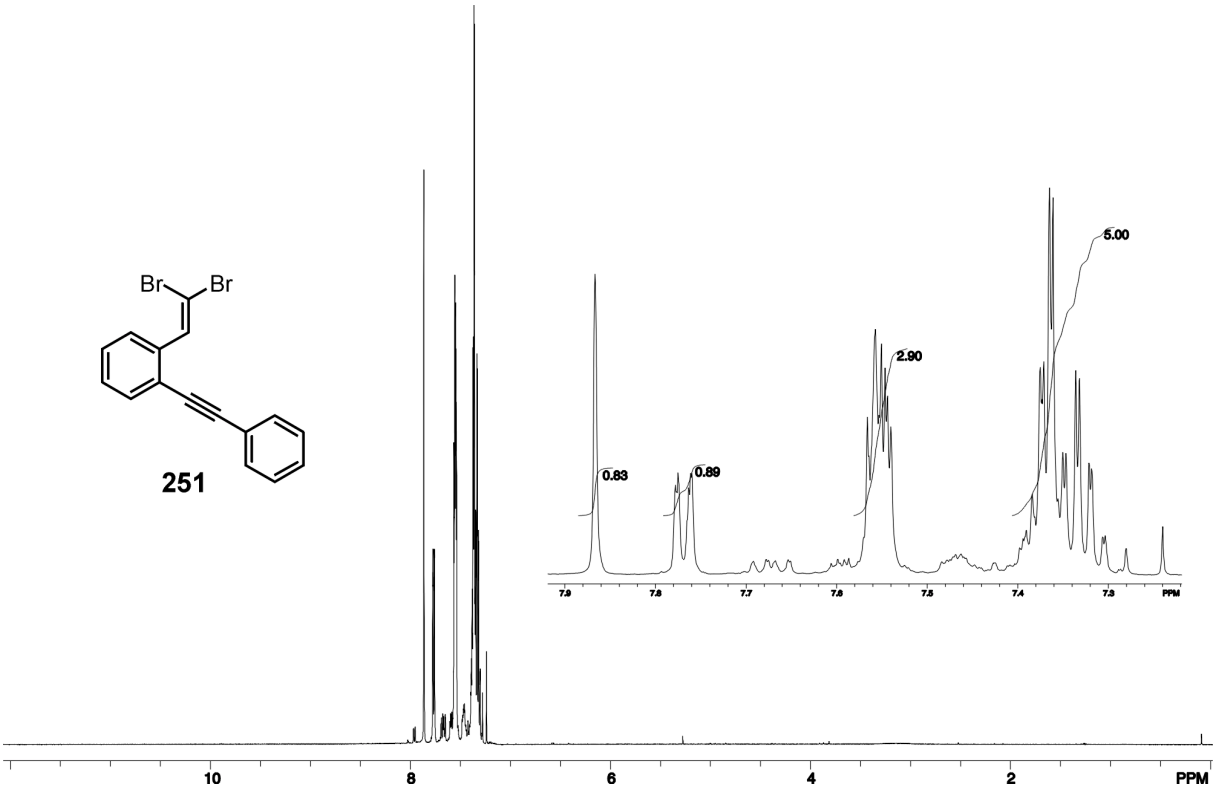
1,2,3,4-Tetrakis(phenylethinyl)benzol **239**



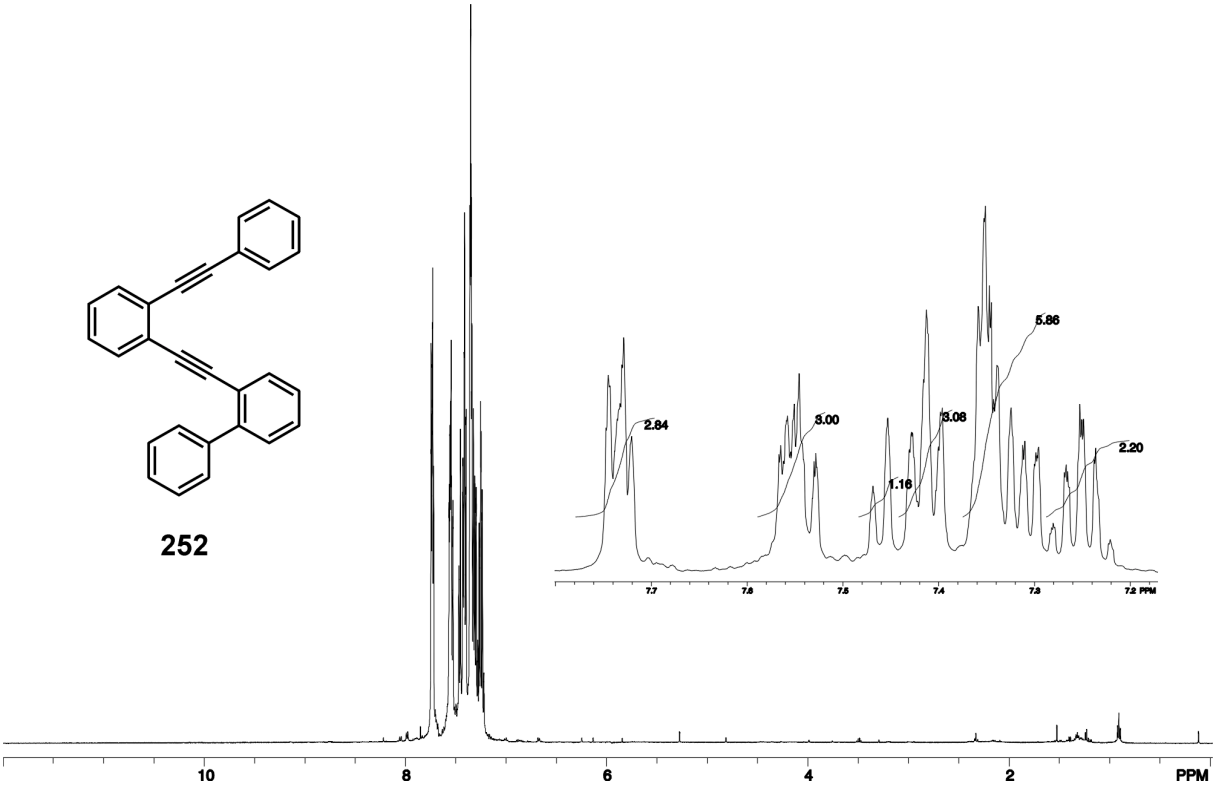
1,2,3,5-Tetrakis(phenylethinyl)benzol **238**



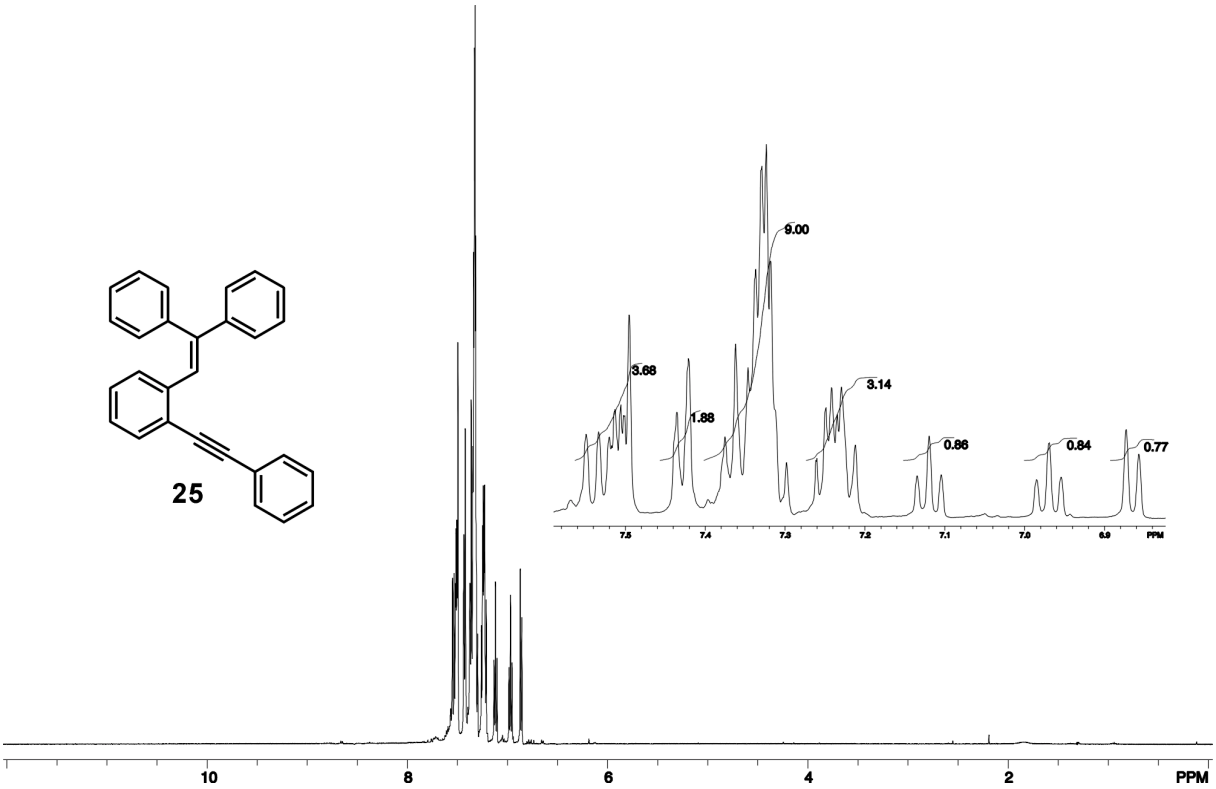
1,2,3,4,5-Pentakis(phenylethinyl)benzol **241**



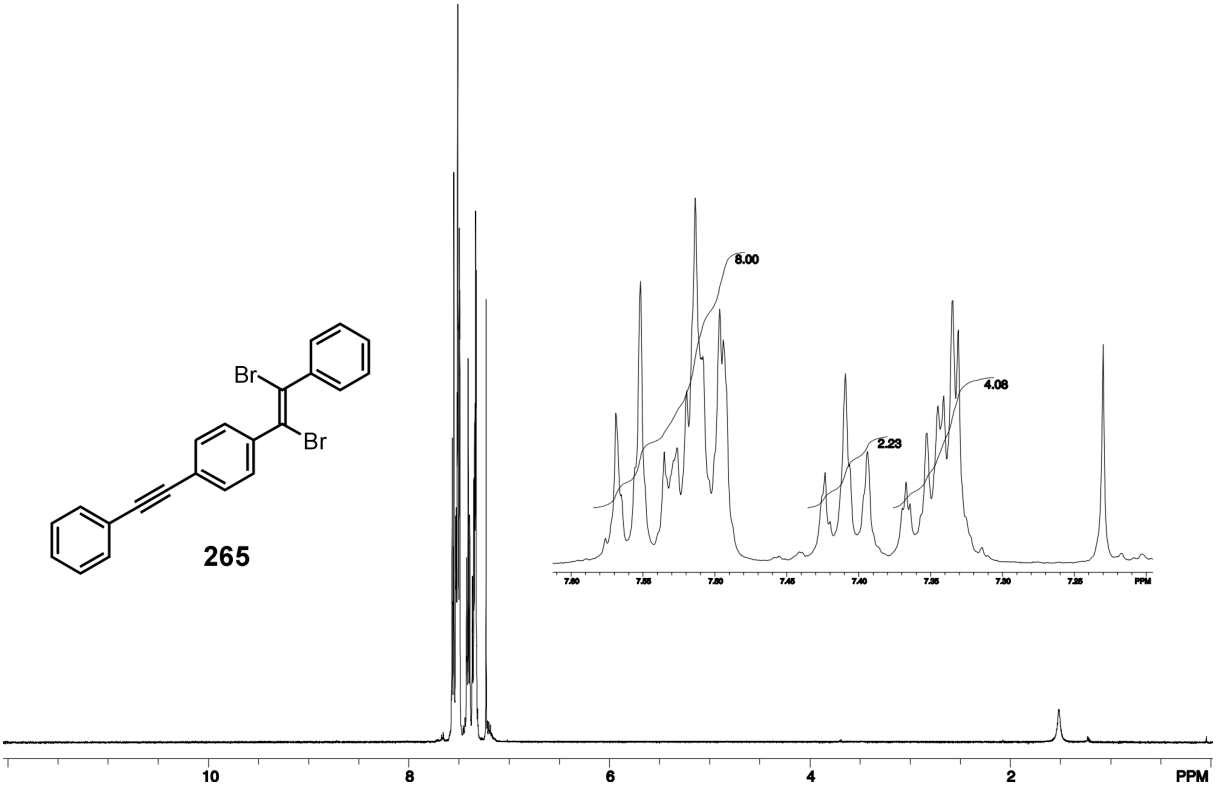
2-(2',2'-Dibromvinyl)diphenylacetylen **251**



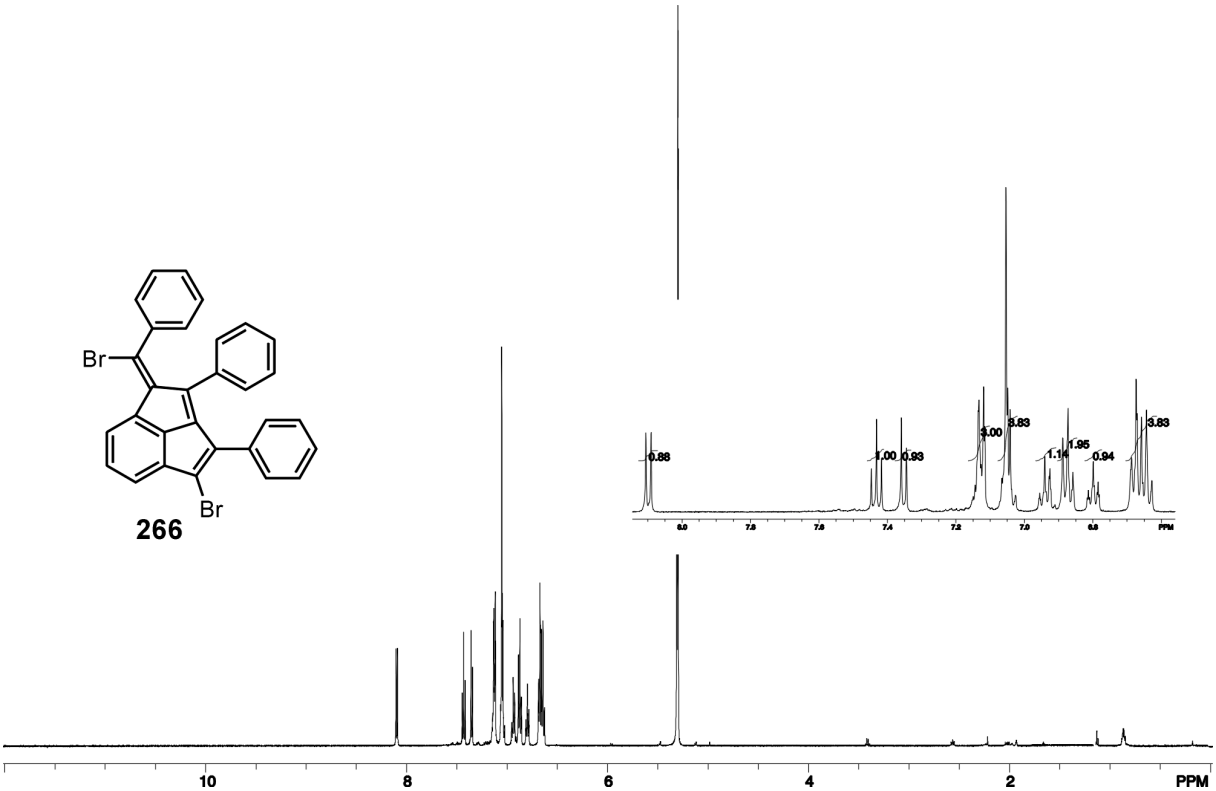
1-(2'-Biphenylethinyl)-2-(phenylethinyl)benzol **252**



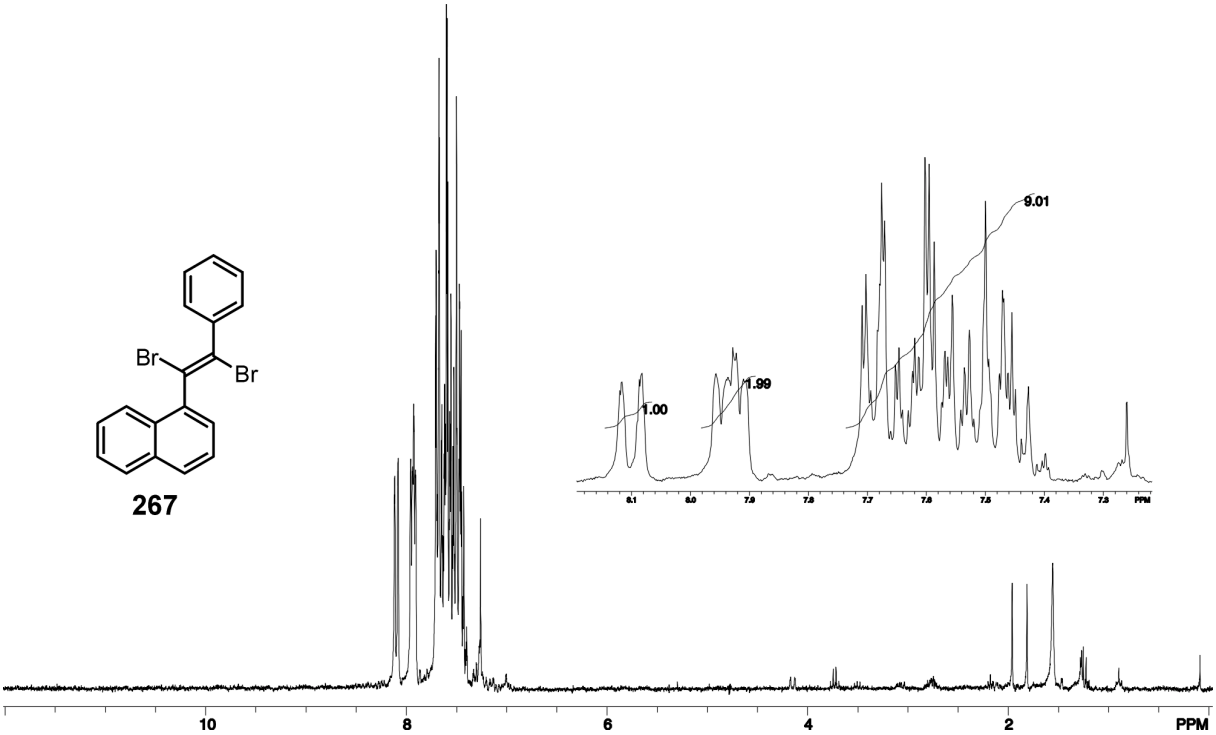
2-(2',2'-Diphenylvinyl)diphenylacetylen **25**



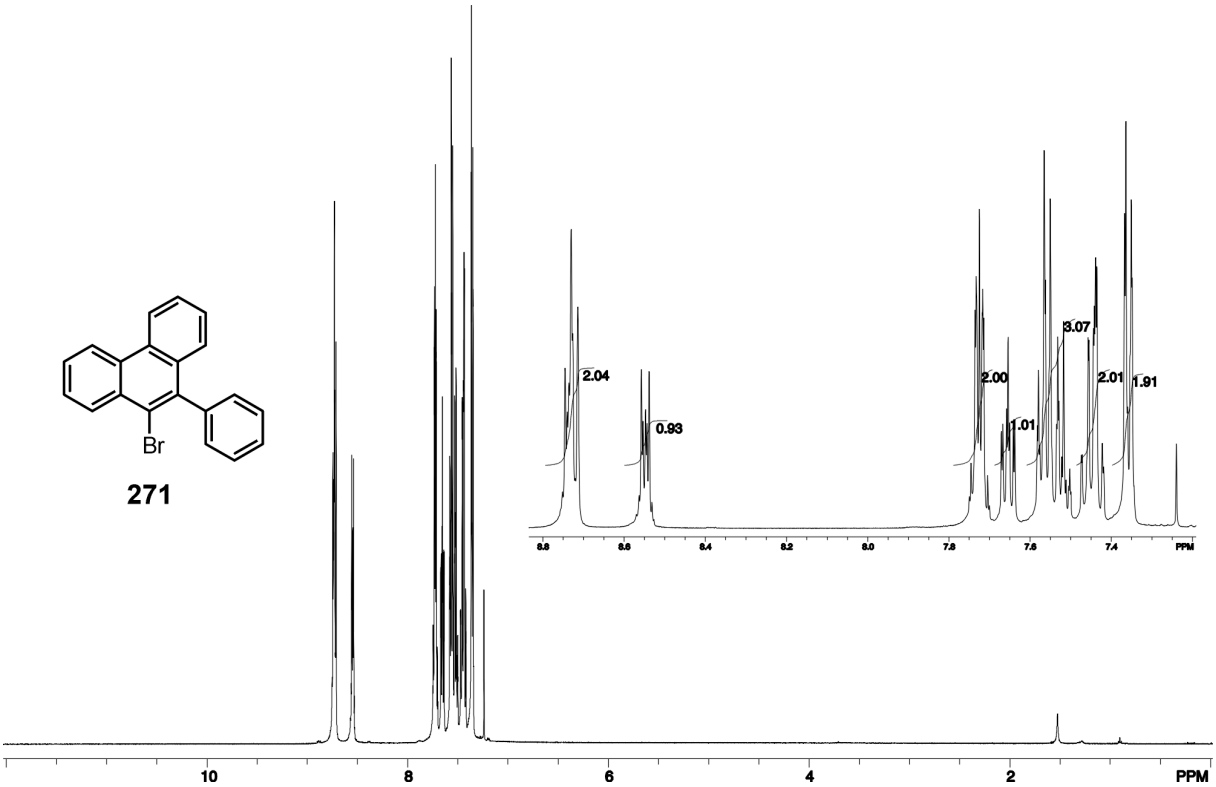
4-(Phenylethinyl)dibromstilben **265**



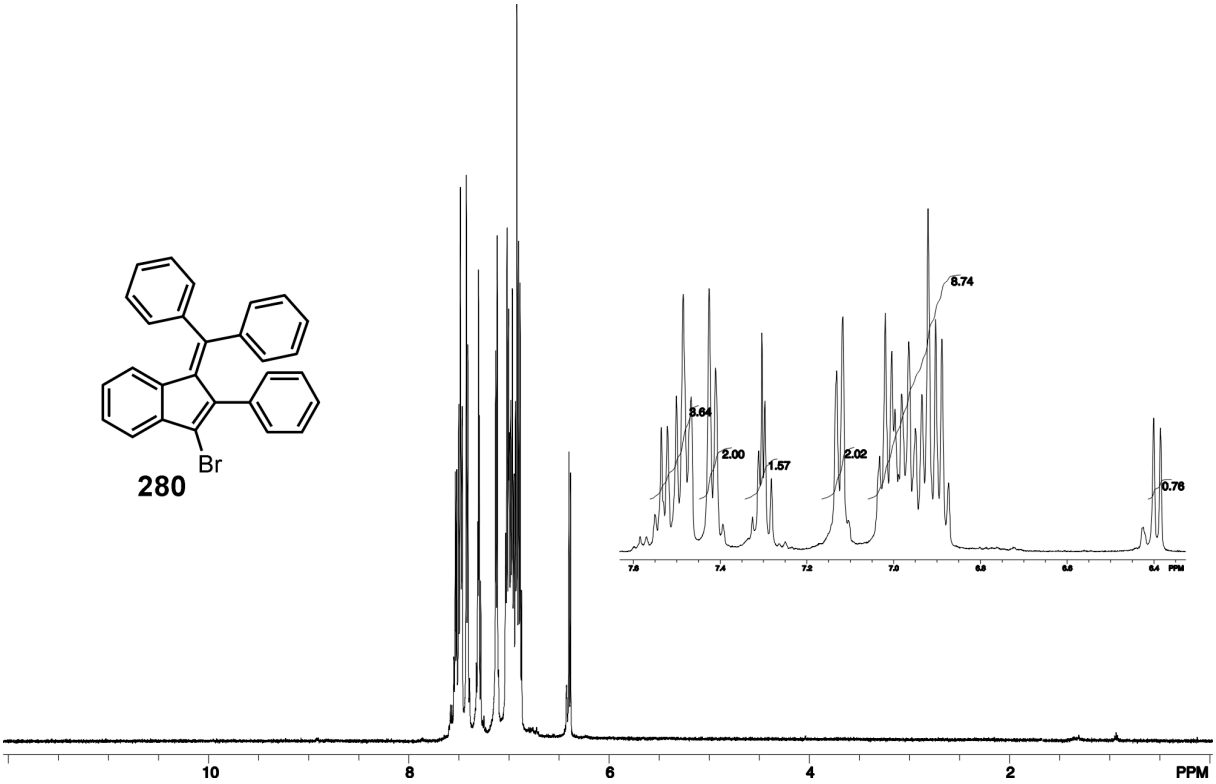
1-(Bromphenylmethylen)-2,3-diphenyl-4-brom-1*H*-cyclopenta[*cd*]indene **266**



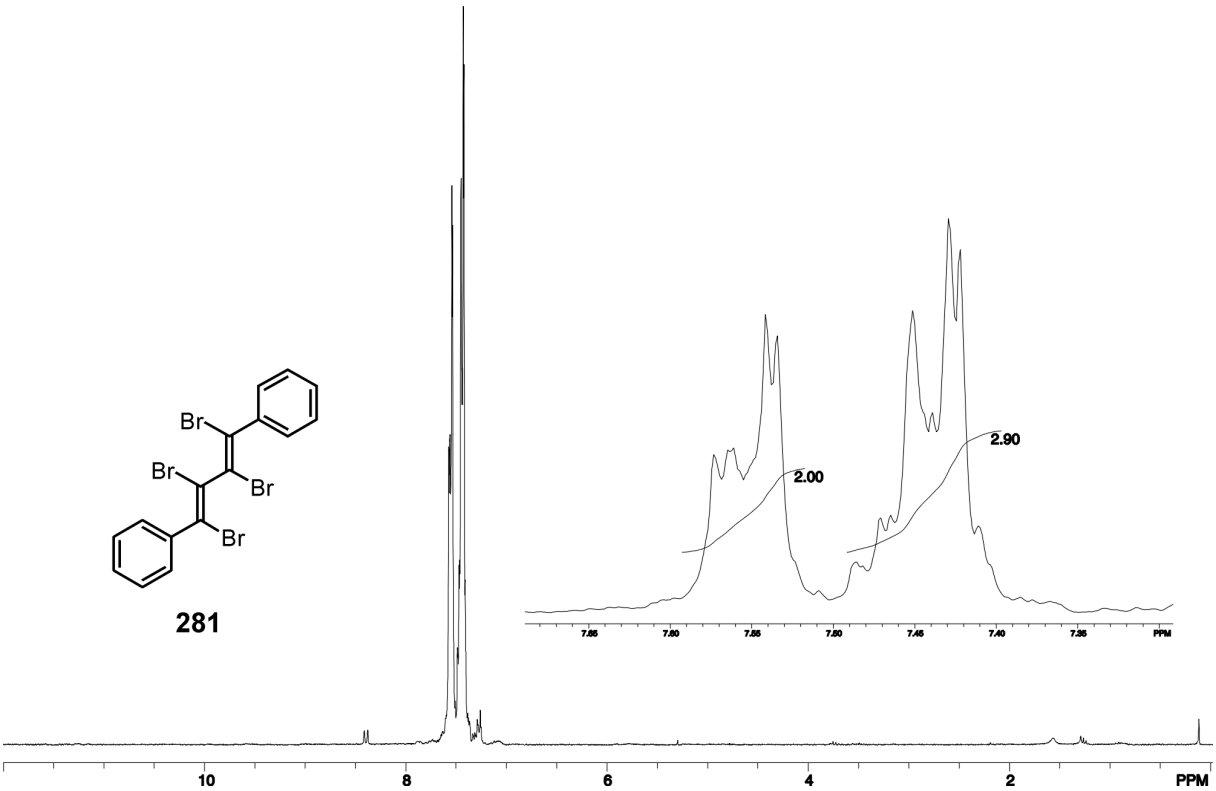
1-(1,2-Dibrom-2-phenylvinyl)-naphthalin **267**



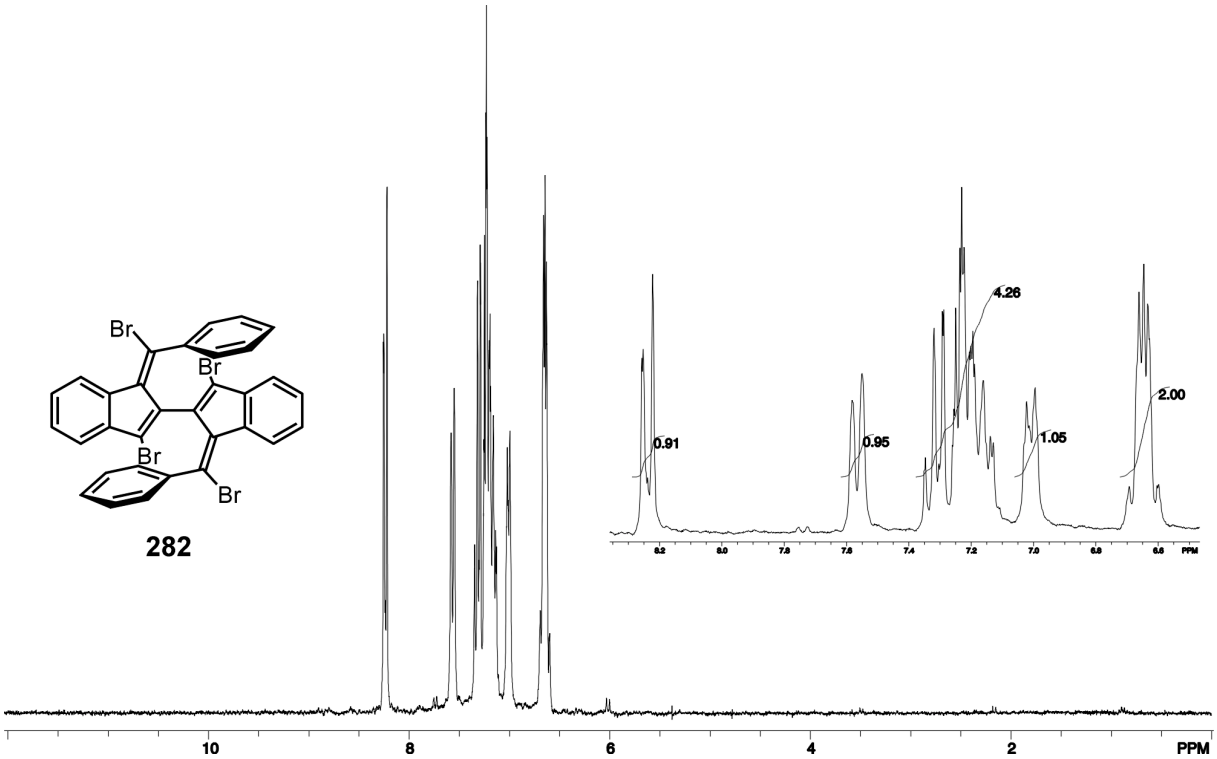
9-Brom-10-phenylphenanthren **271**



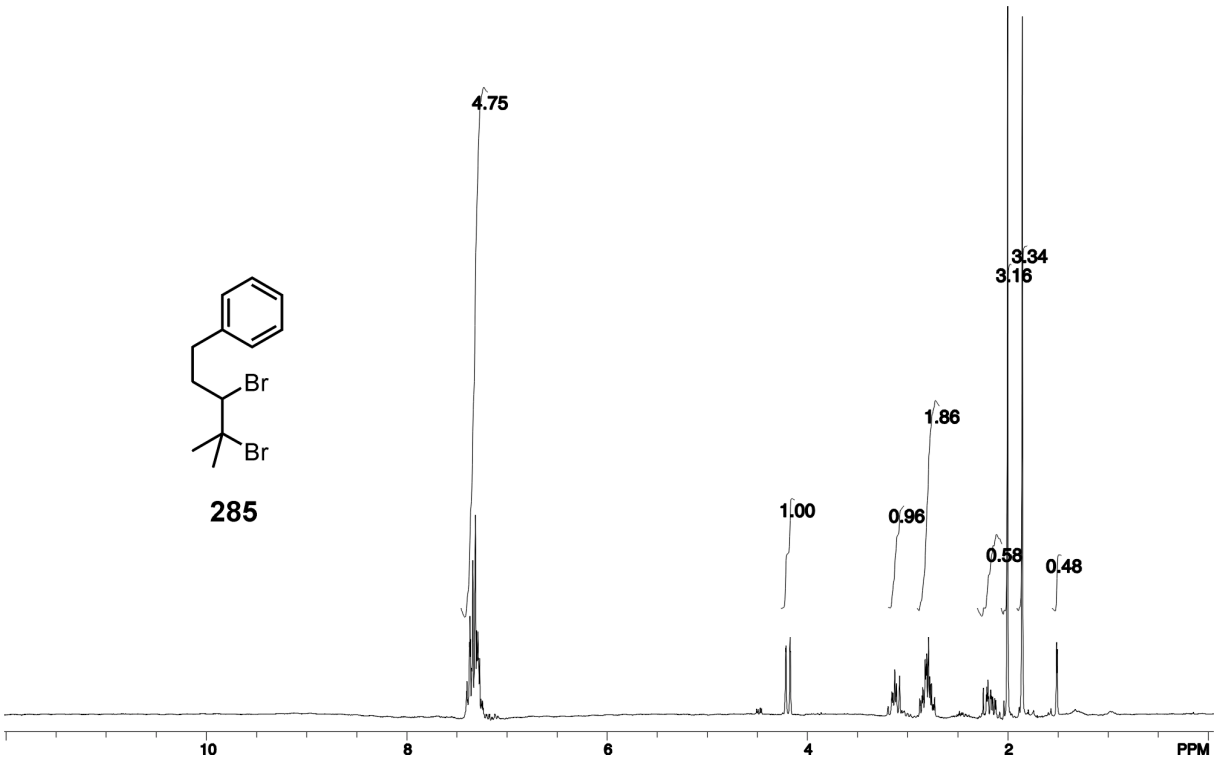
1-(Diphenylmethylen)-2phenyl-3-brom-1*H*-inden **280**



1,2,3,4-Tetrabrom-1,4-diphenylbuta-1,3-dien **281**

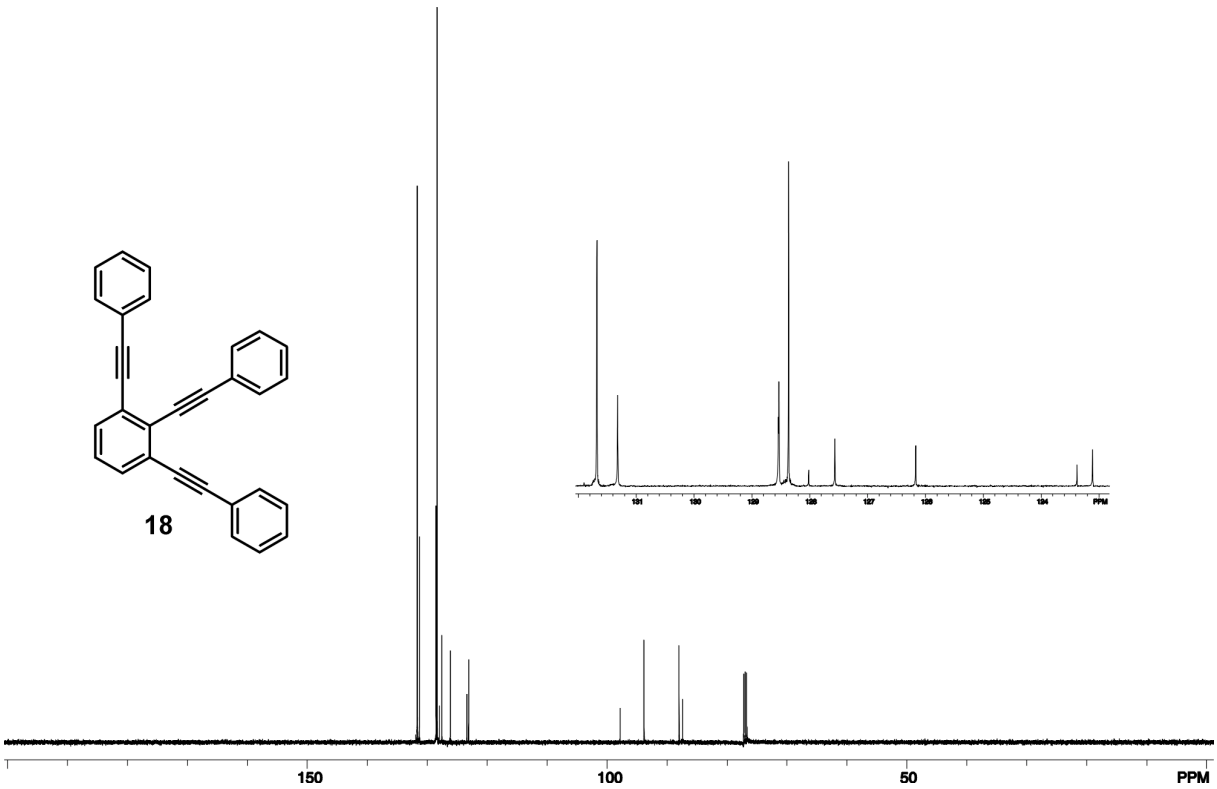


2,2'-Bis[(1-bromphenylmethylen)-3-brom-1*H*-inden] **282**

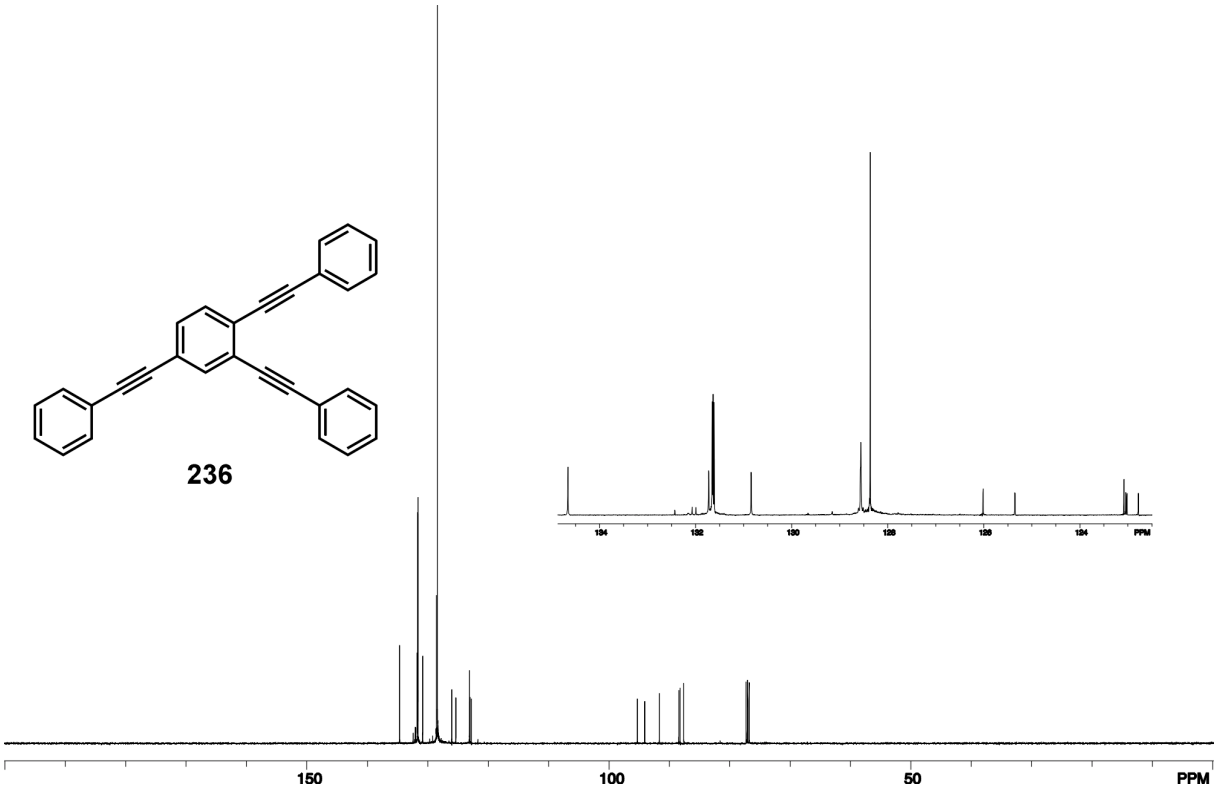


2,3-Dibrom-2-methyl-5-phenylpentan **285**

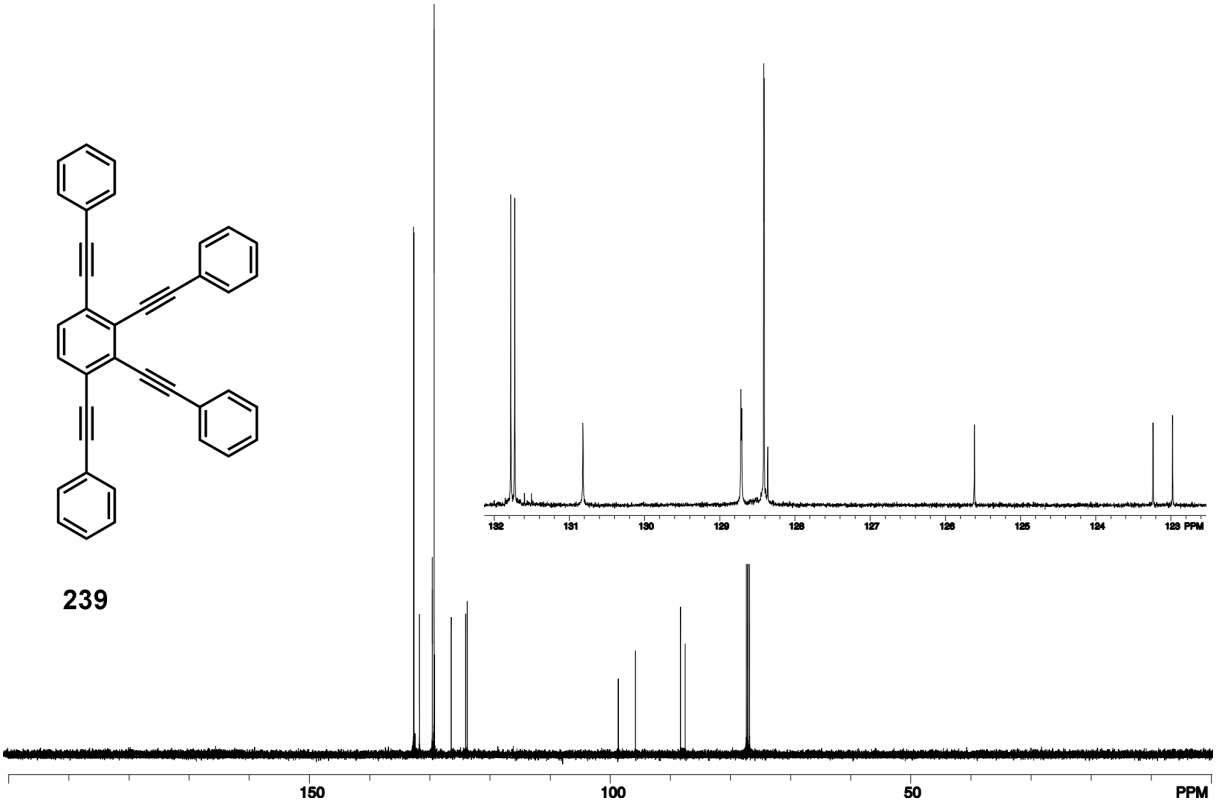
7.2 Abbildung der ^{13}C-NMR Spektren



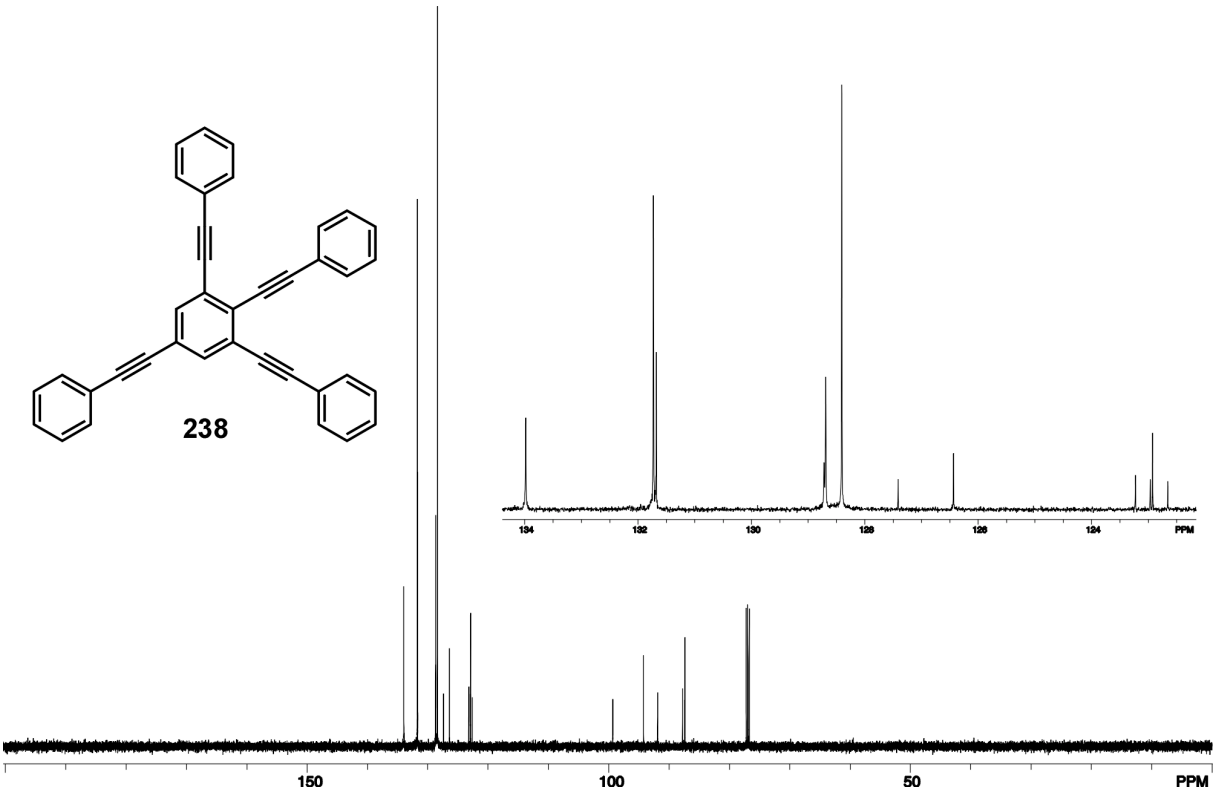
1,2,3-Tris(phenylethinyl)benzol **18**



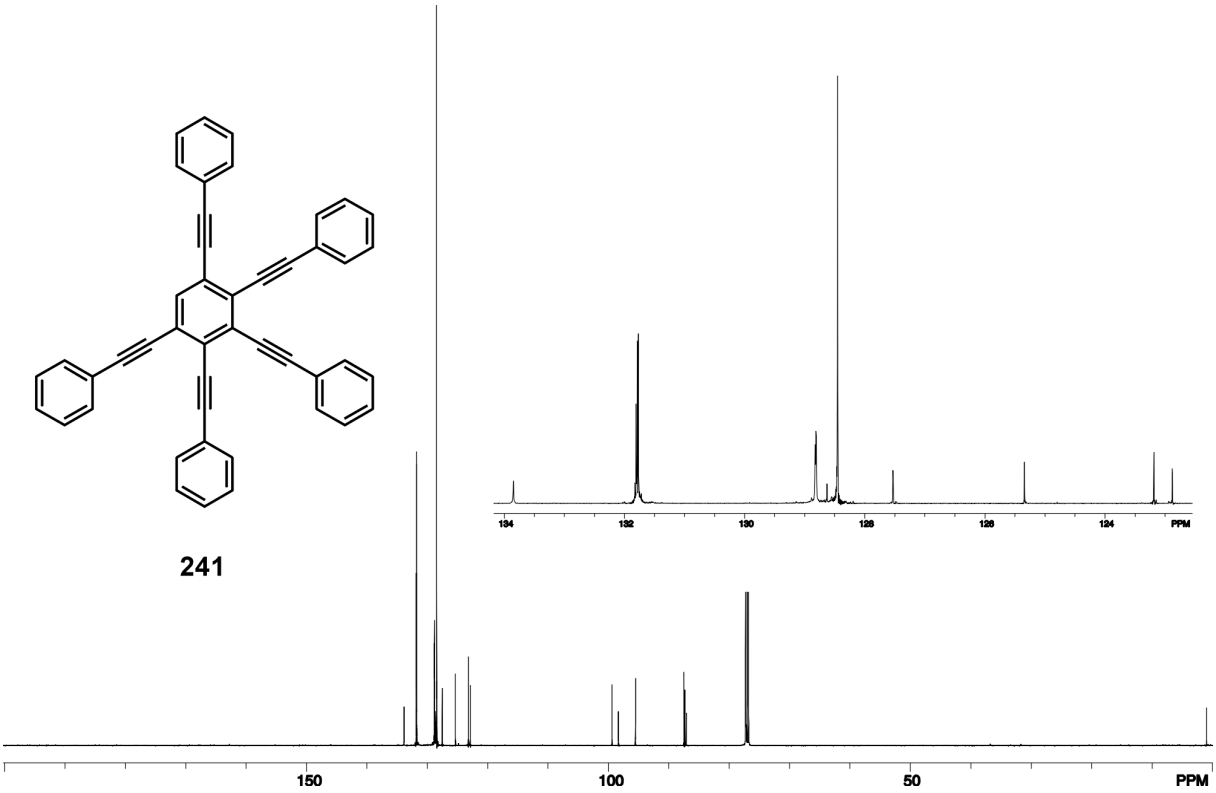
1,2,4-Tris(phenylethinyl)benzol **236**



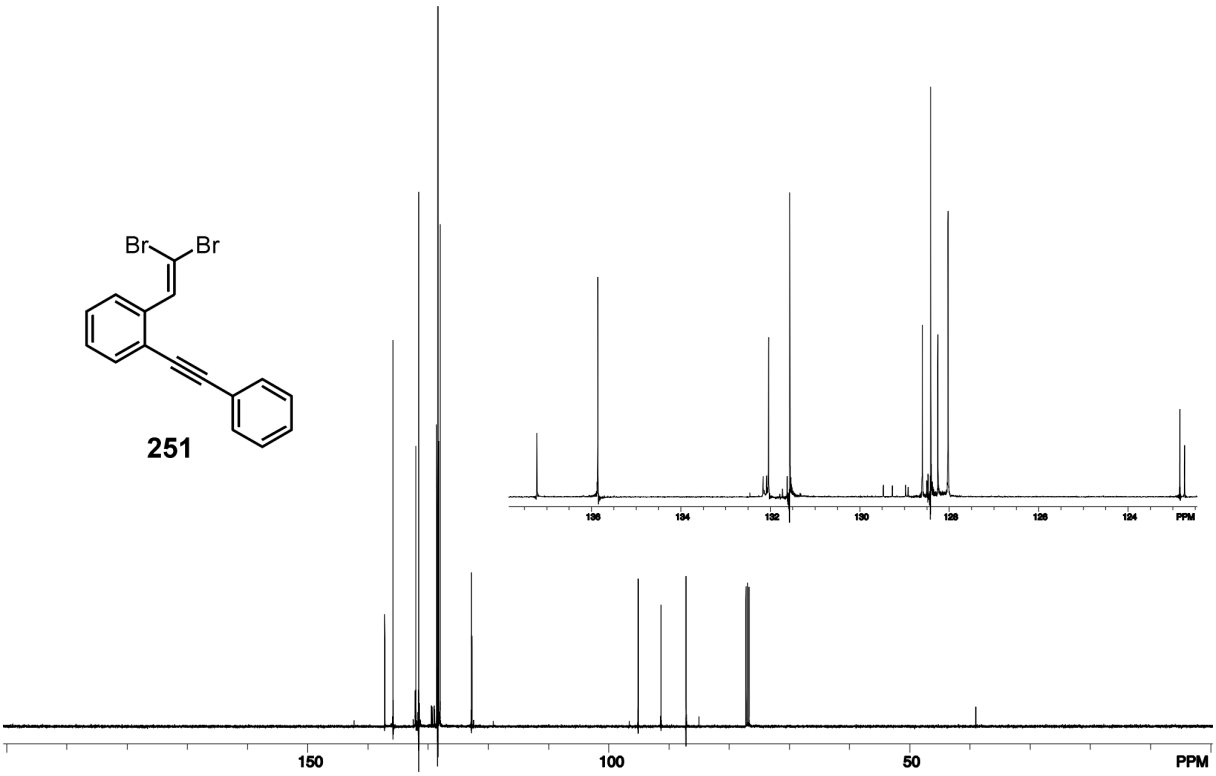
1,2,3,4-Tetrakis(phenylethinyl)benzol **239**



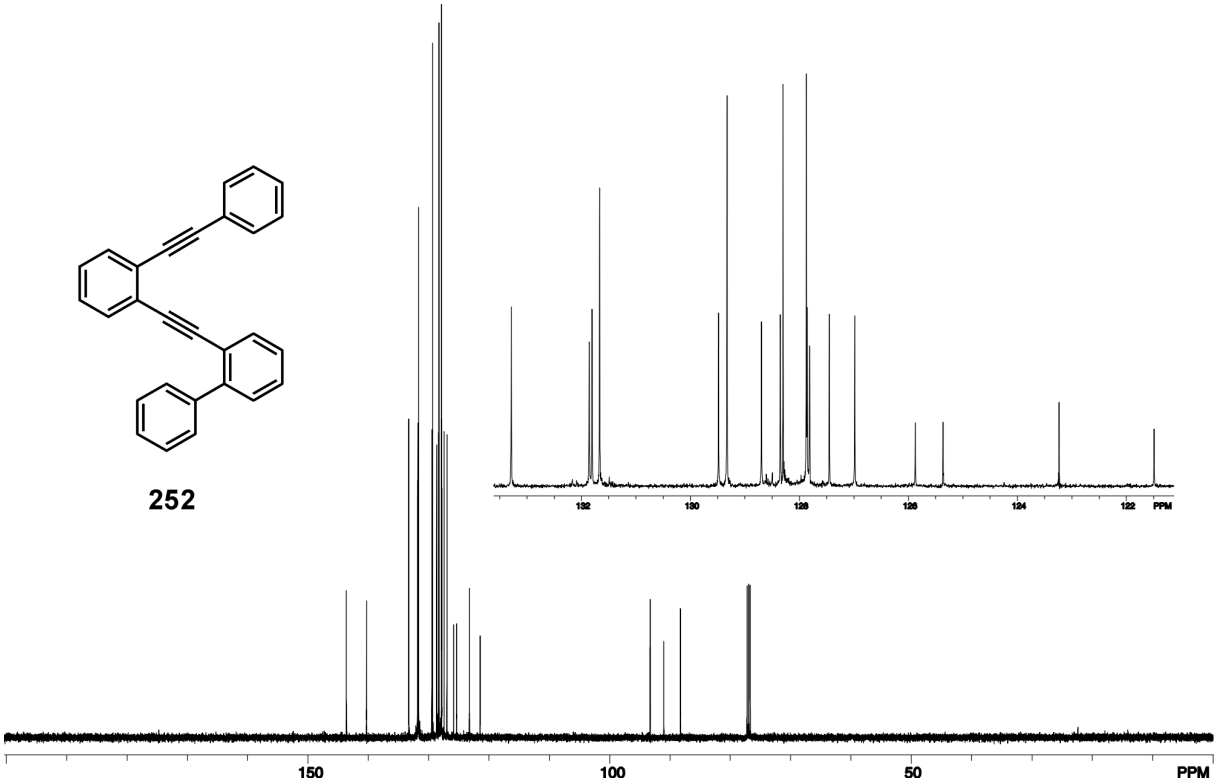
1,2,3,5-Tetrakis(phenylethinyl)benzol **238**



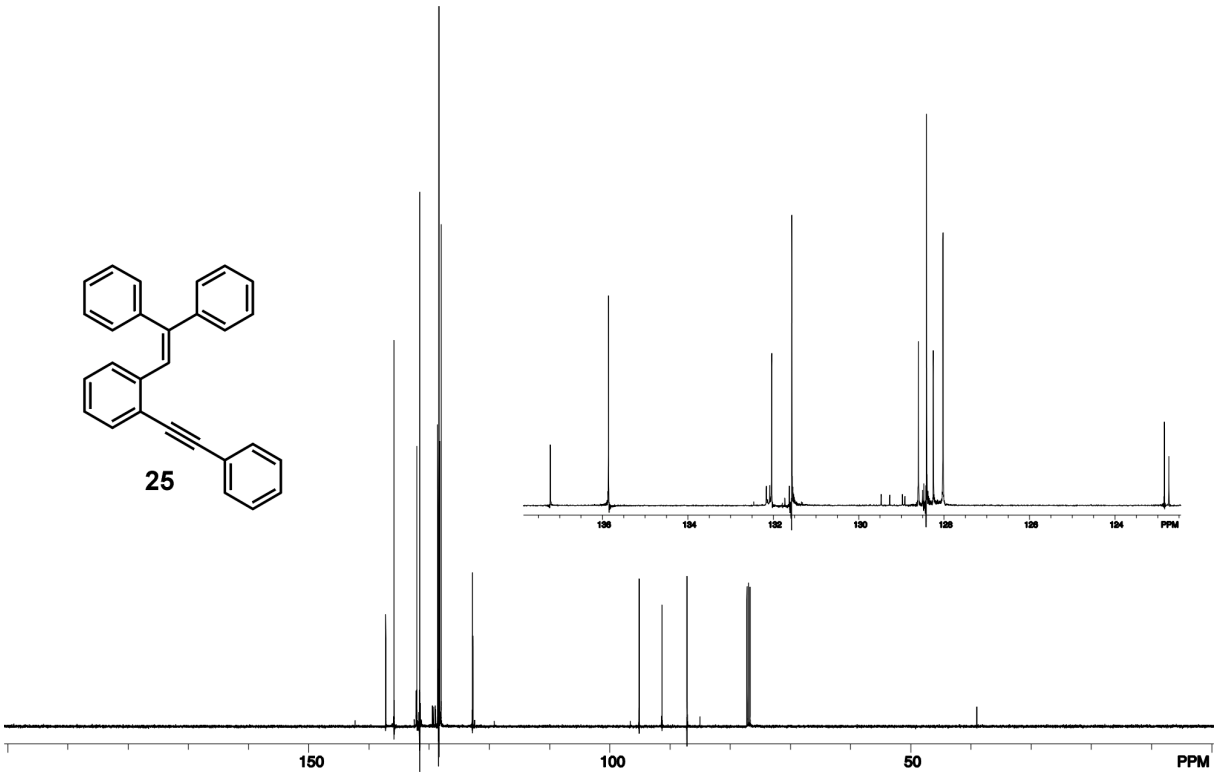
1,2,3,4,5-Pentakis(phenylethinyl)benzol **241**



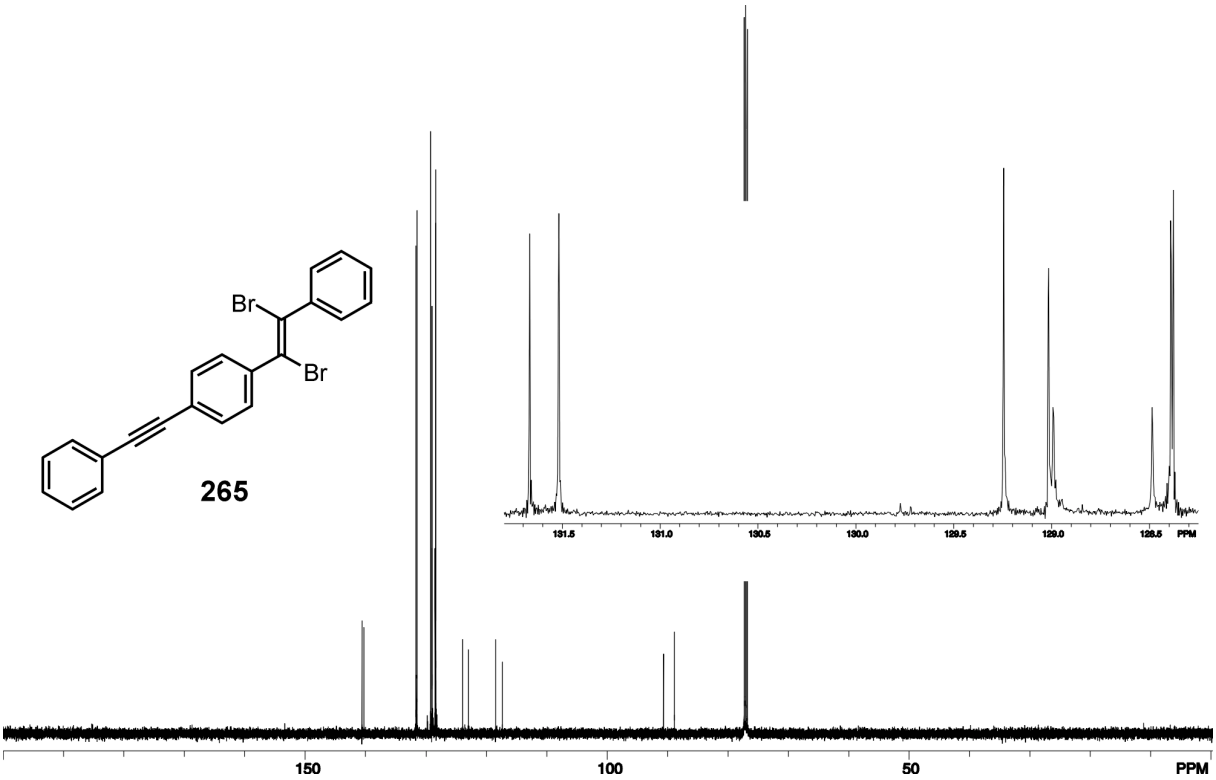
2-(2',2'-Dibromvinyl)diphenylacetylen **251**



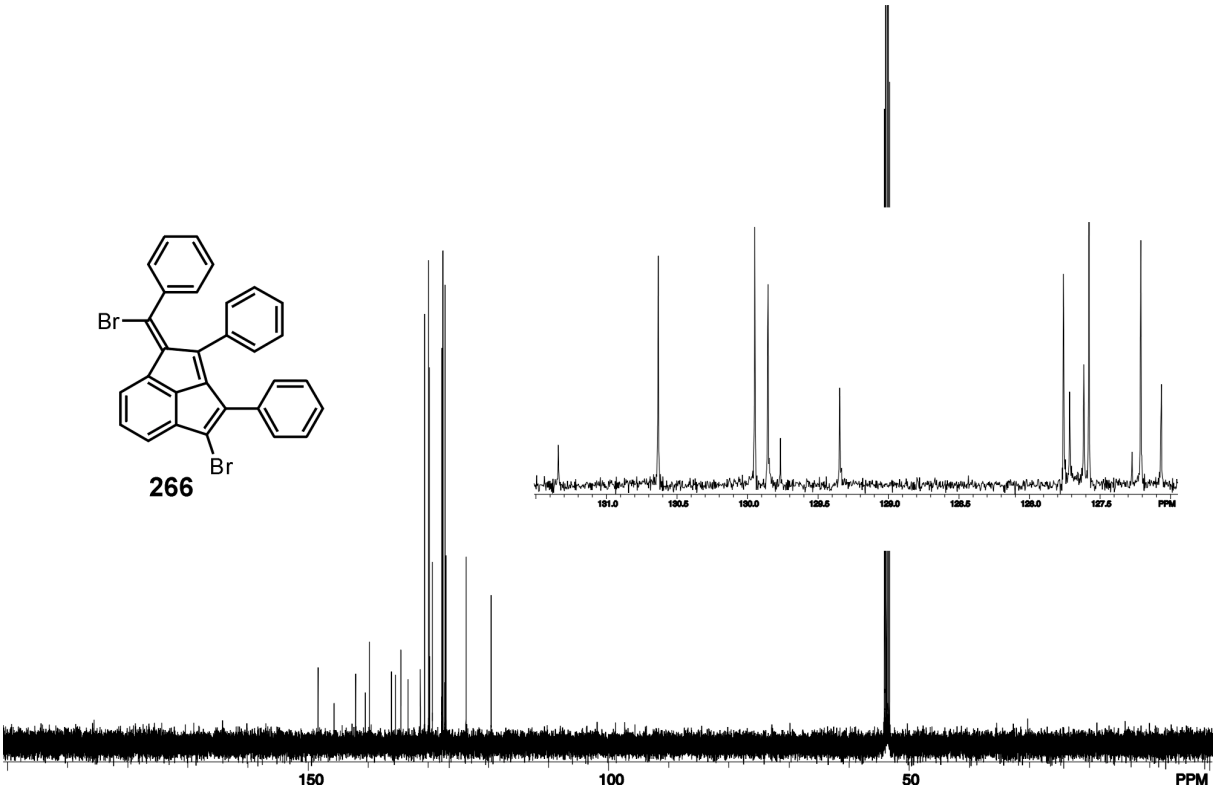
1-(2'-Biphenylethinyl)-2-(phenylethinyl)benzol **252**



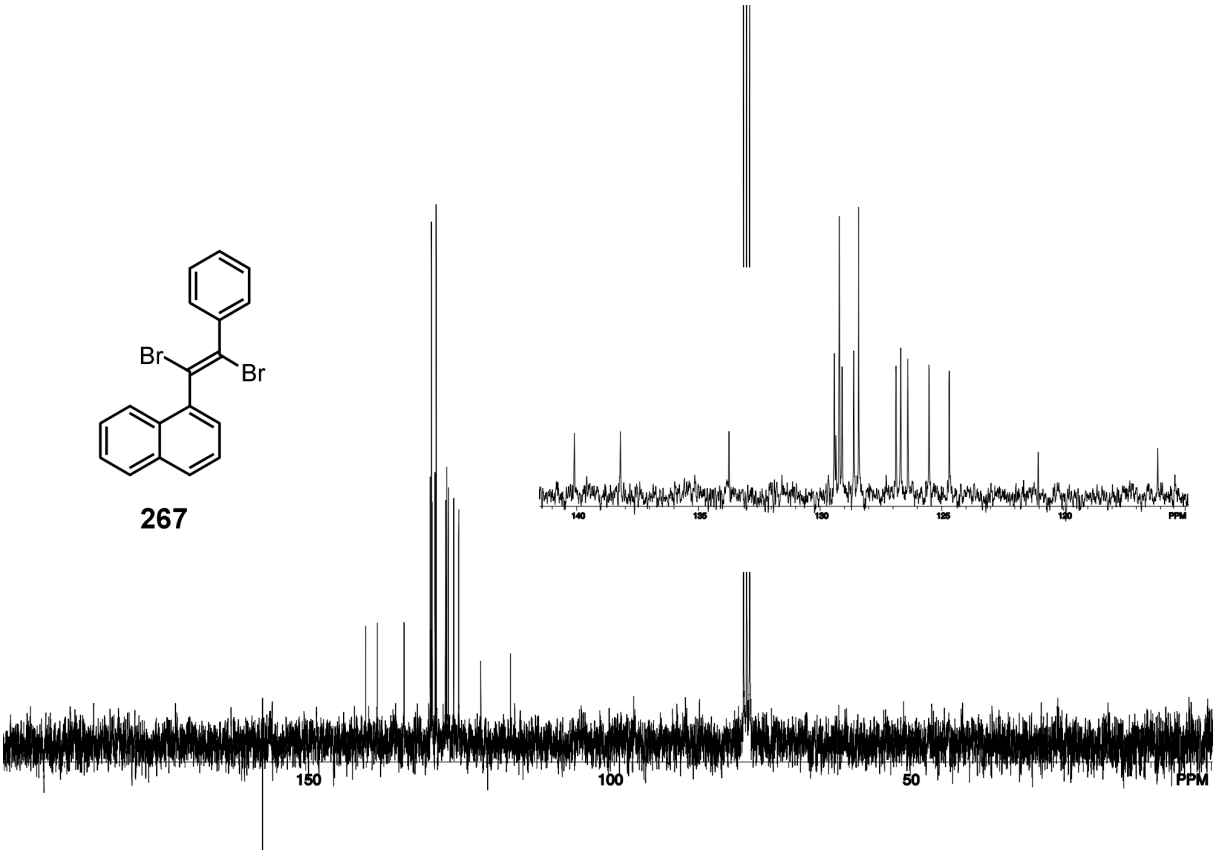
2-(2',2'-Diphenylvinyl)diphenylacetylen **25**



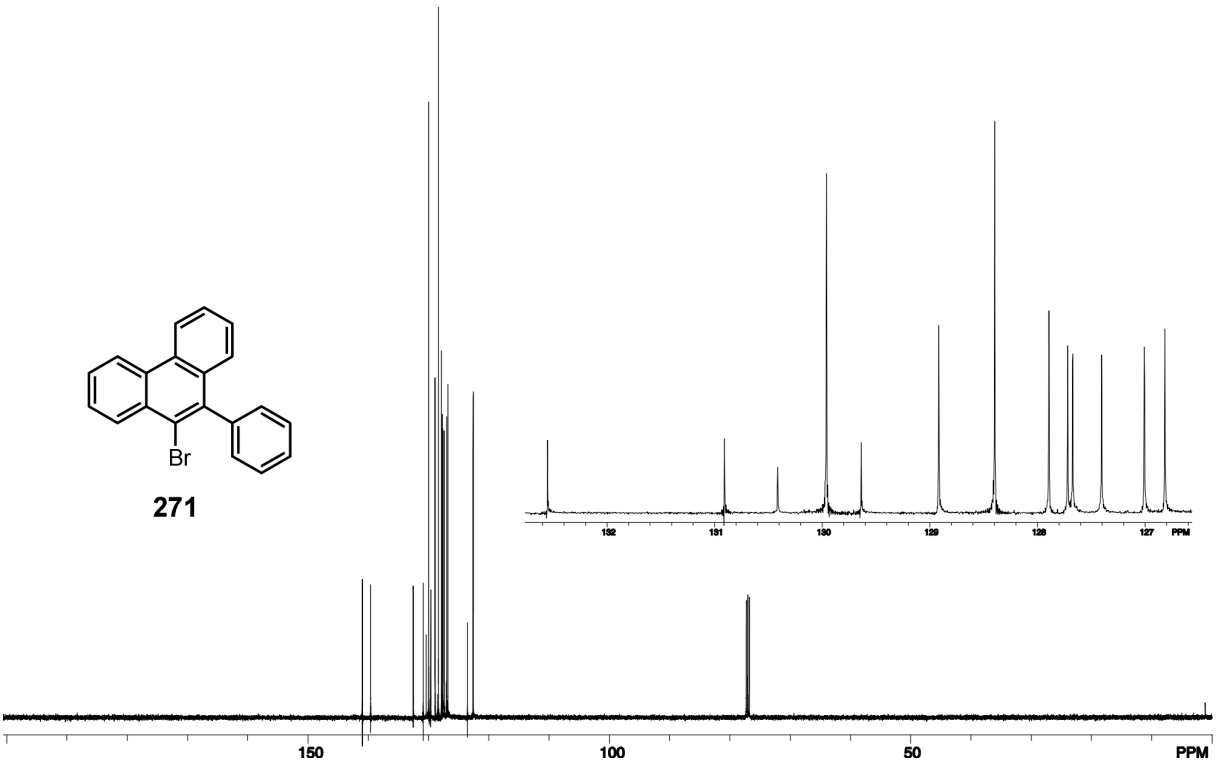
4-(Phenylethinyl)dibromstilben **265**



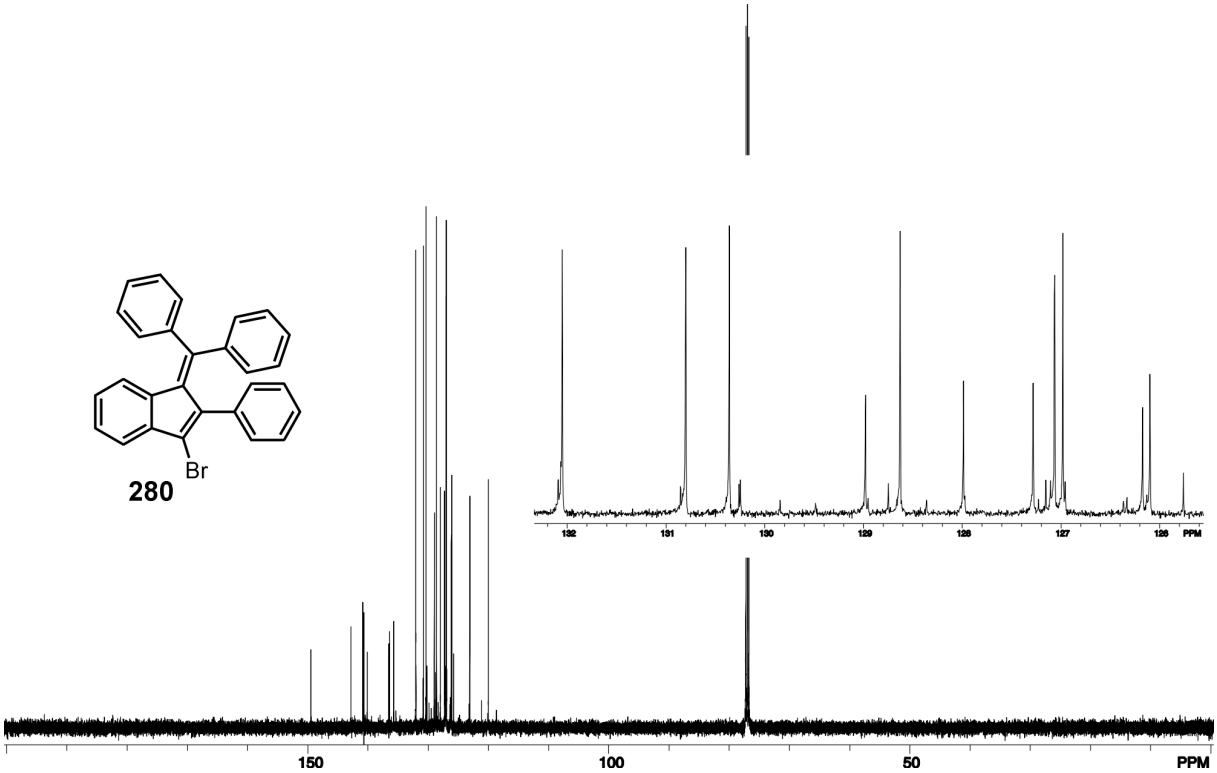
1-(Bromphenylmethylen)-2,3-diphenyl-4-brom-1*H*-cyclopenta[*cd*]indene **266**



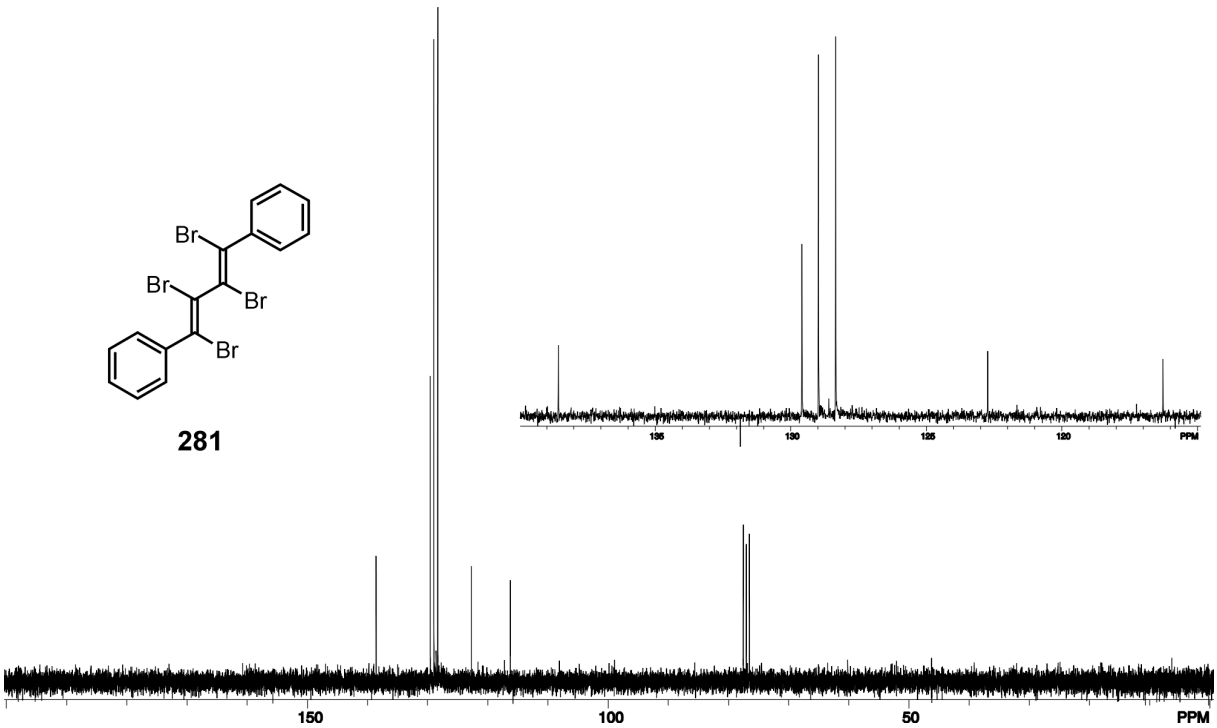
1-(1,2-Dibrom-2-phenylvinyl)-naphthalin **267**



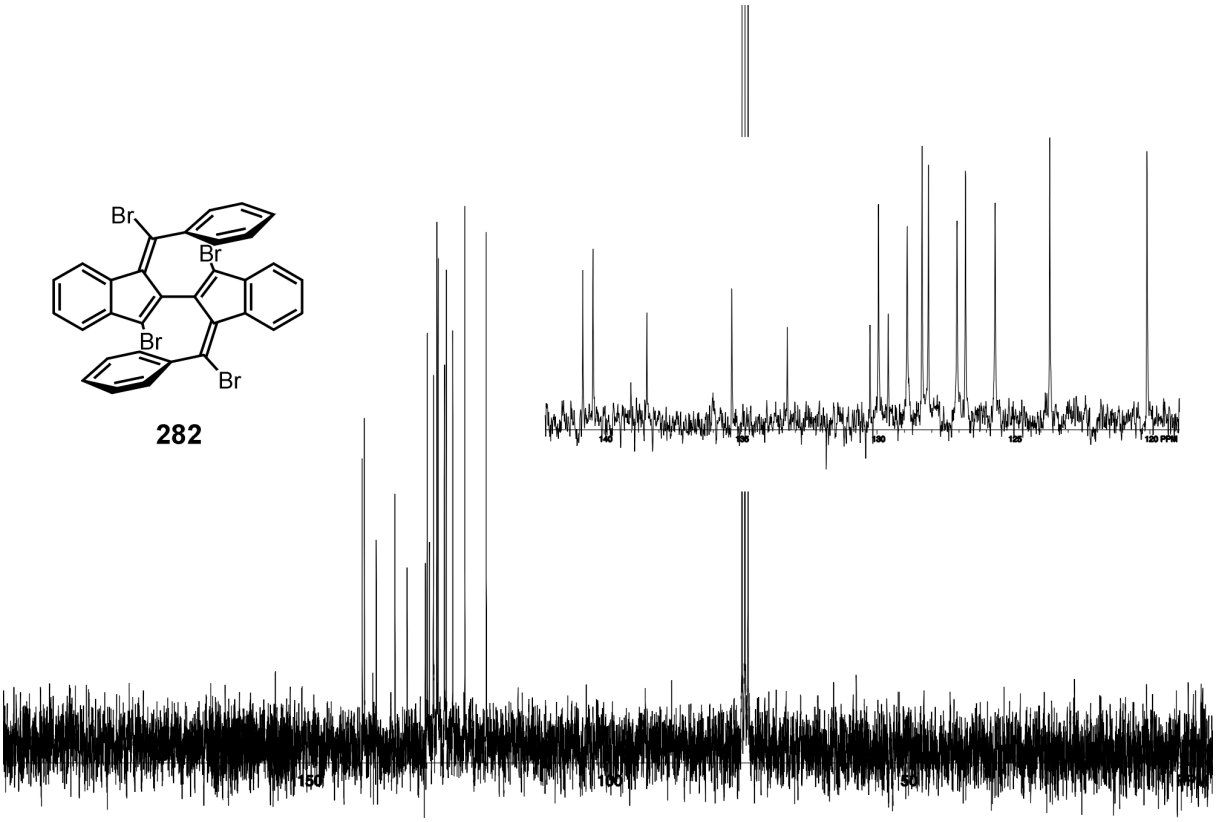
9-Brom-10-phenylphenanthren **271**



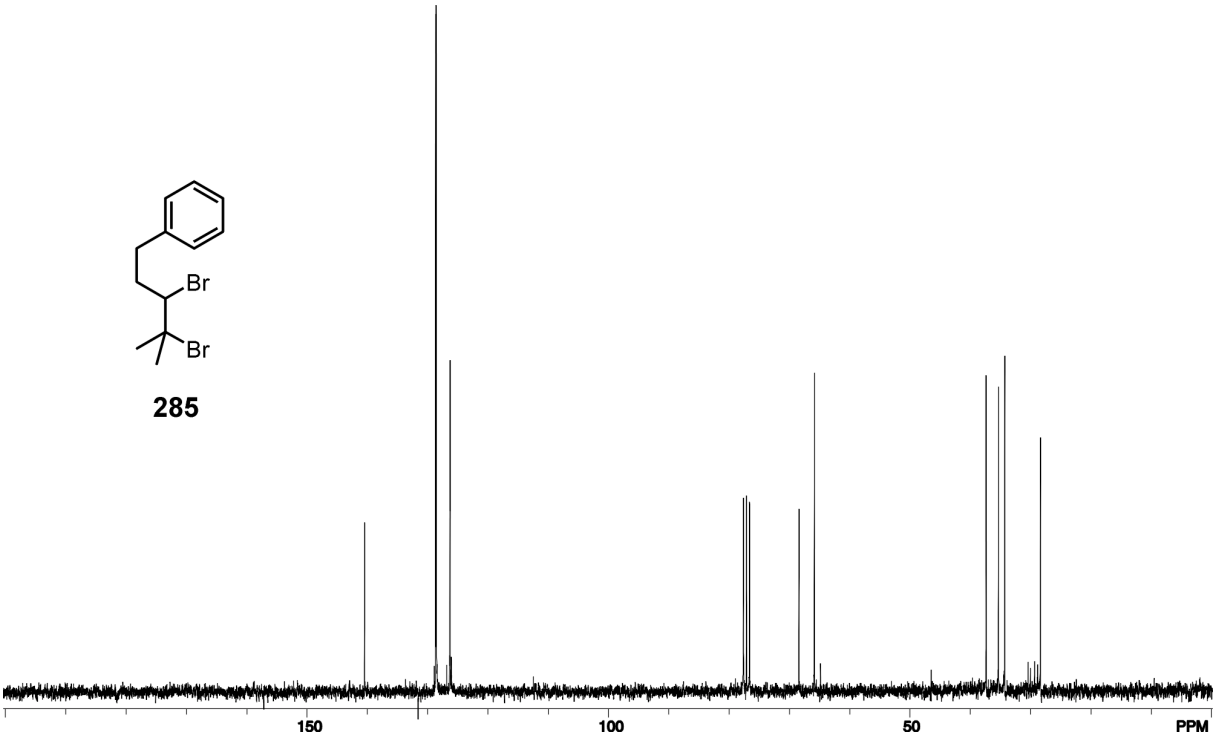
1-(Diphenylmethylen)-2phenyl-3-brom-1*H*-inden **280**



1,2,3,4-Tetrabrom-1,4-diphenylbuta-1,3-dien **281**



2,2'-Bis[(1-bromphenylmethylen)-3-brom-1*H*-inden] **282**



2,3-Dibrom-2-methyl-5-phenylpentan **285**

7.3 Molekülverzeichnis

1

2

3

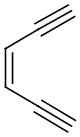
4

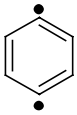
5

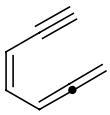
6

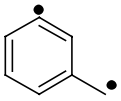
7

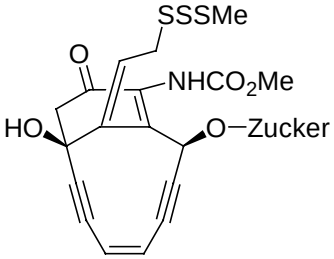
8


9

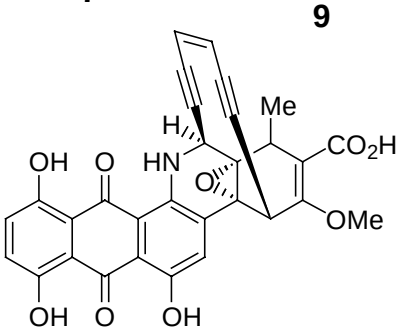

10


11

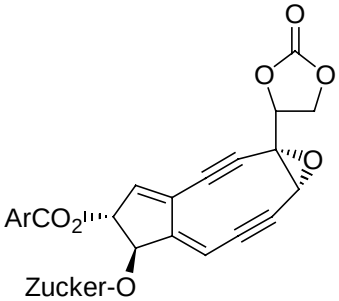

12



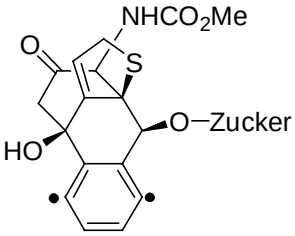
13



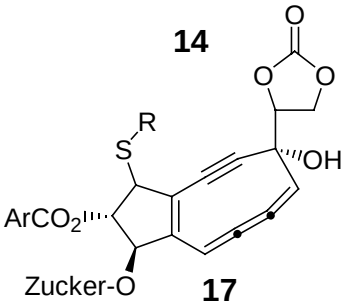
14



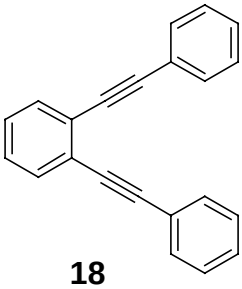
15

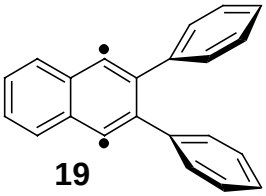


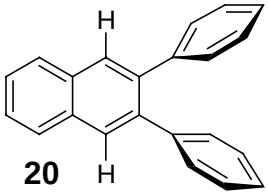
16



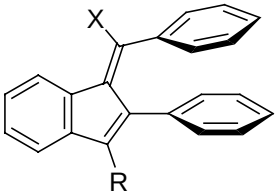
17


18

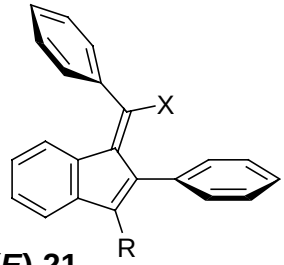

19



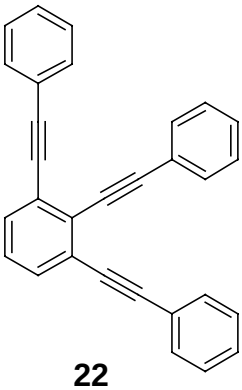
20

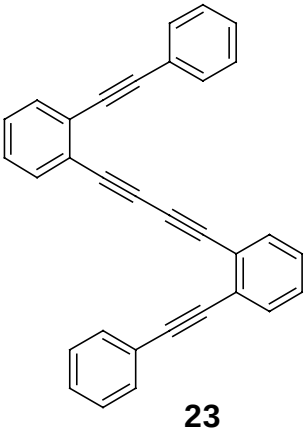


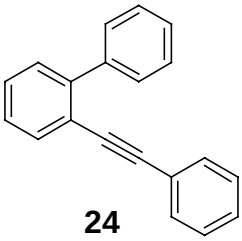
(*Z*)-21

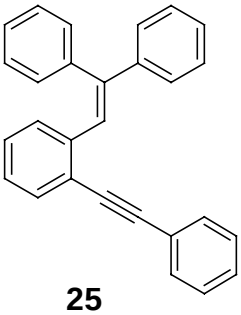


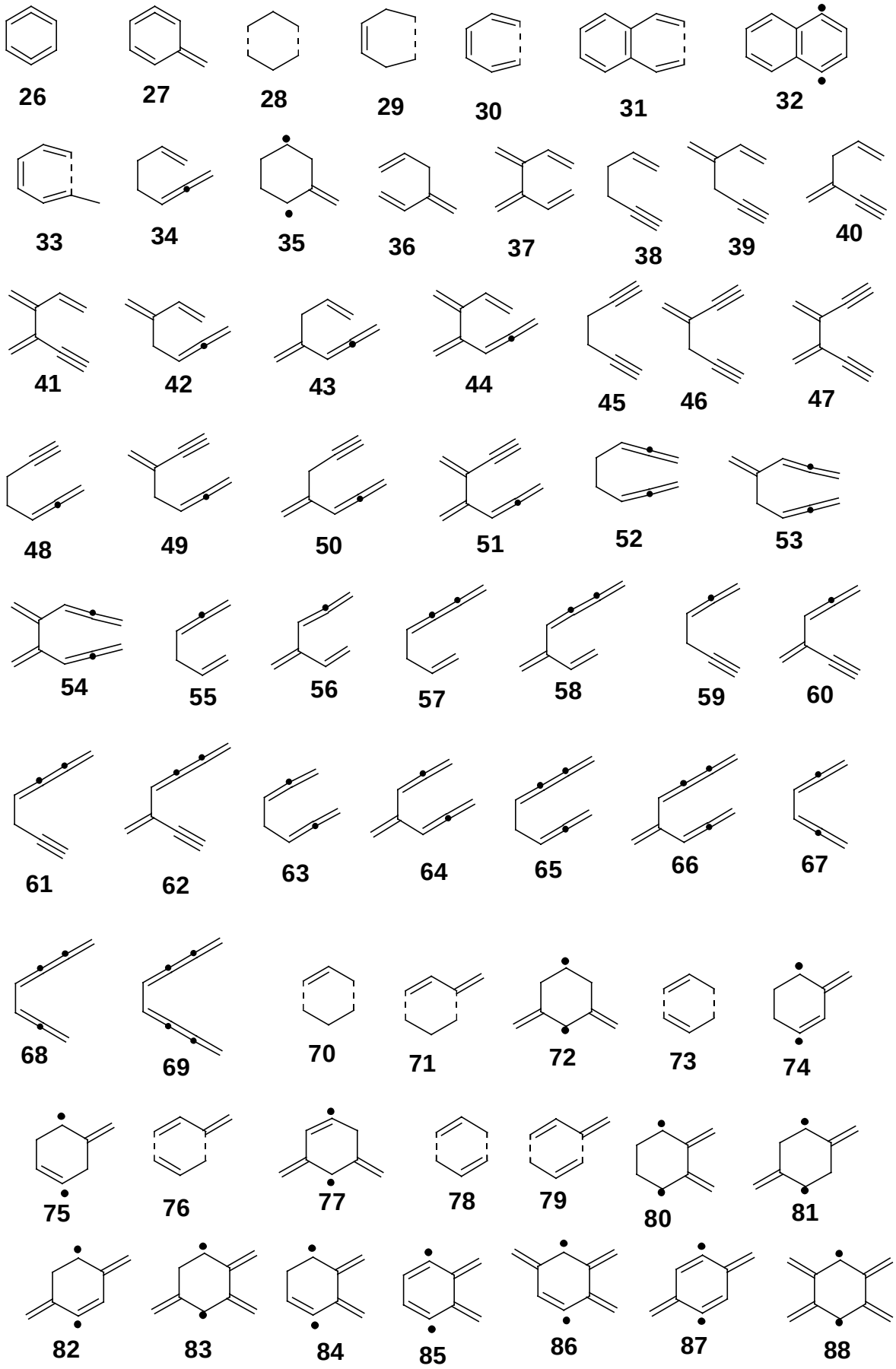
(*E*)-21

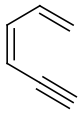

22


23

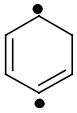

24

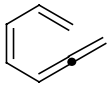

25

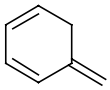

26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88

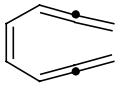

89

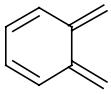
90


91

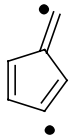

92

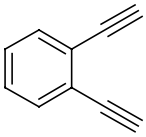

93

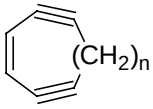

94


95

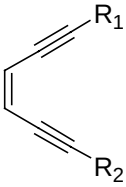
96


97


98

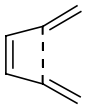


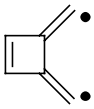
99a-h n=1-8

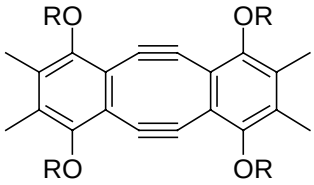


100a-t: R_1=BH_2, BF_2, AlH_2,CH_3, Ph, CN, Ac, CF_3, SiH_3, NH_2, NH_3+, NO_2, PH_2, OH, OH_2+, SH, F, Cl, Br
R_2=H
100aa-tt: R_1=R_2=Subst

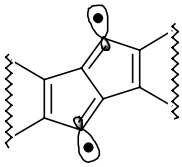
101

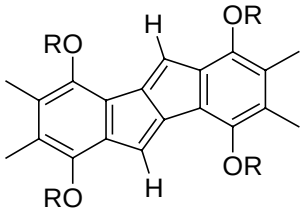

102


103

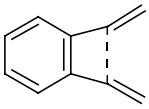


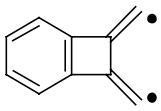
104

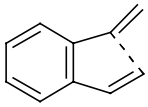

105

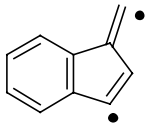


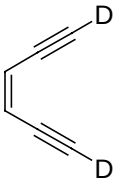
106


107

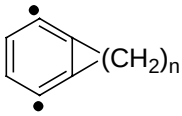

108


109

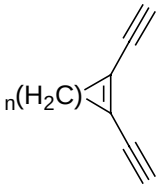

110



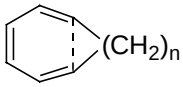
111



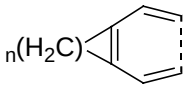
112a-h n=1-8



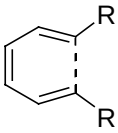
113a-h n=1-8



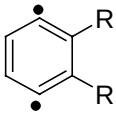
114a-h n=1-8



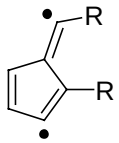
115a-h n=1-8



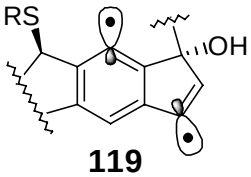
116a-t: R_1=BH_2, BF_2, AlH_2,CH_3, Ph, CN, Ac, CF_3, SiH_3, NH_2, NH_3+, NO_2, PH_2, OH, OH_2+, SH, F, Cl, Br
R_2=H
116aa-tt: R_1=R_2=Subst



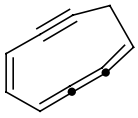
117a-t: R_1=BH_2, BF_2, AlH_2,CH_3, Ph, CN, Ac, CF_3, SiH_3, NH_2, NH_3+, NO_2, PH_2, OH, OH_2+, SH, F, Cl, Br
R_2=H
117aa-tt: R_1=R_2=Subst



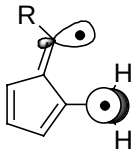
118aa-tt



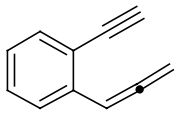
119



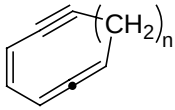
120



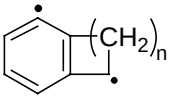
121



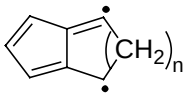
122



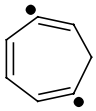
123a-f n=1-6



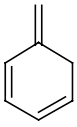
124a-f n=1-6



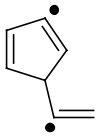
125a-f n=1-6



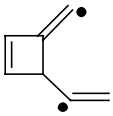
126



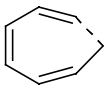
127



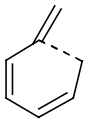
128



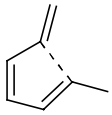
129



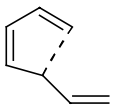
130



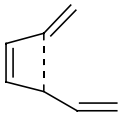
131



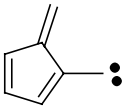
132



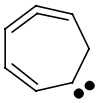
133



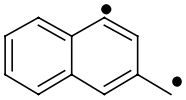
134



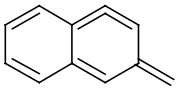
135



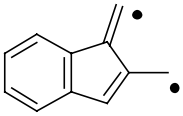
136



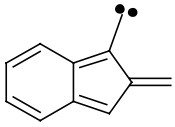
137



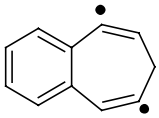
138



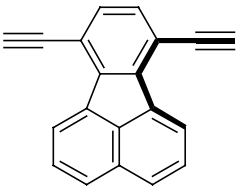
139



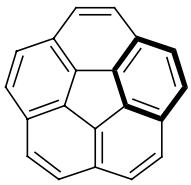
140



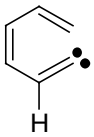
141



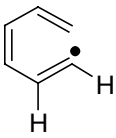
142



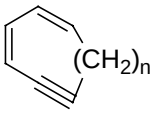
143



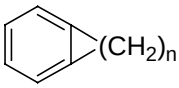
144



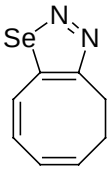
145



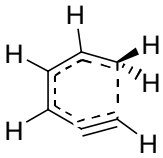
146a-h n=1-8



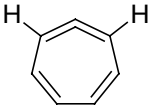
147a-h n=1-8



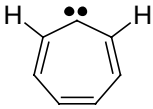
148



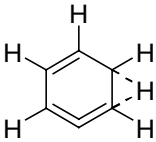
149



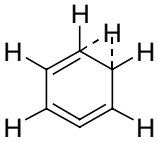
150



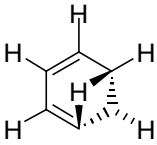
151



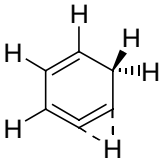
152



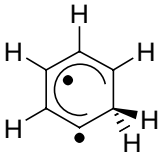
153



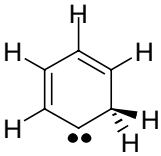
154



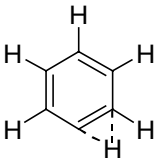
155



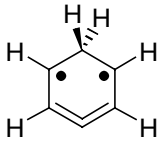
156



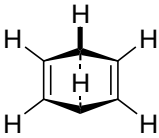
157



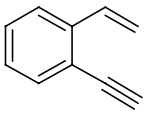
158



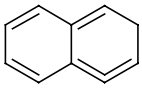
159



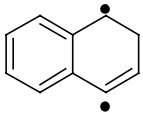
160



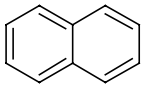
161



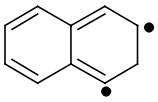
162



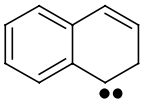
163



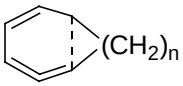
164



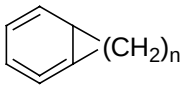
165



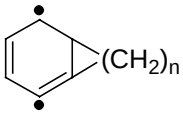
166



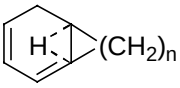
167a-h n=1-8



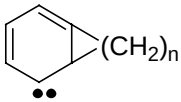
168a-h n=1-8



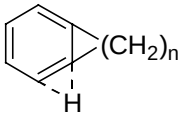
169a-h n=1-8



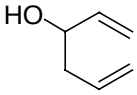
170a-h n=1-8



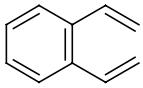
171a-h n=1-8



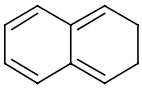
172a-h n=1-8



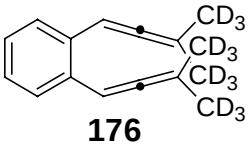
173



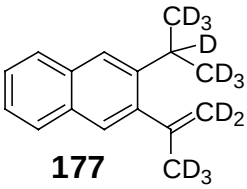
174



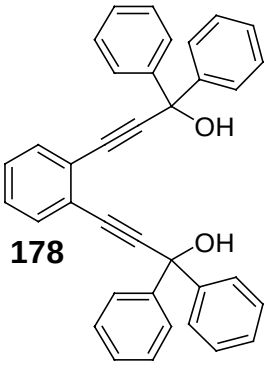
175



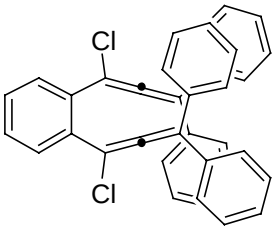
176



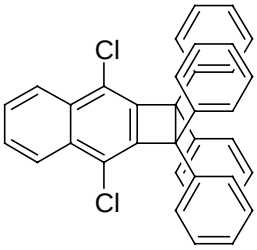
177



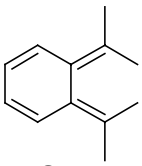
178



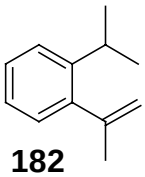
179



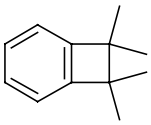
180



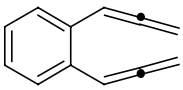
181



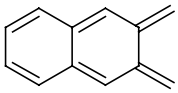
182



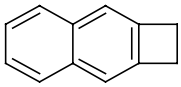
183



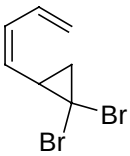
184



185

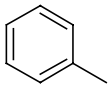


186

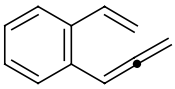


187

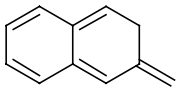
188



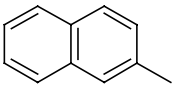
189



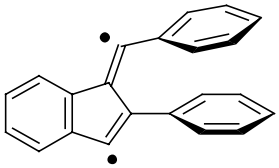
190



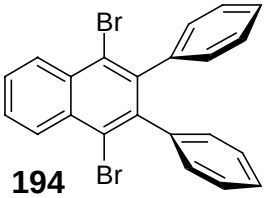
191



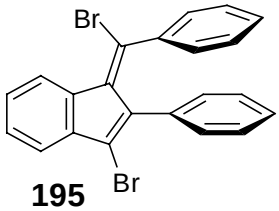
192



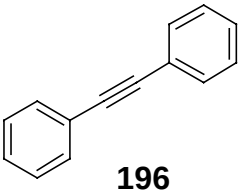
193



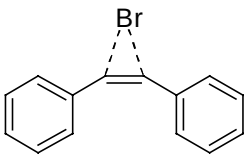
194



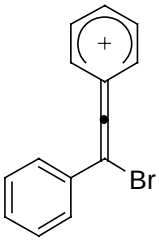
195



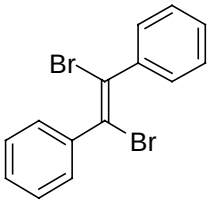
196



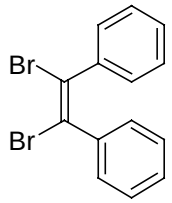
197



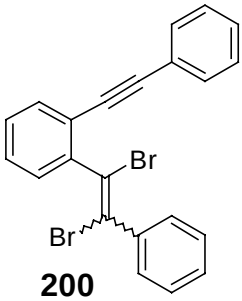
198



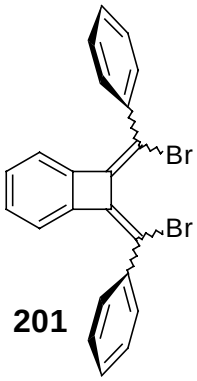
(*E*)-199



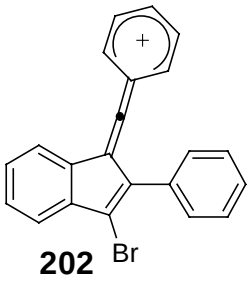
(*Z*)-199



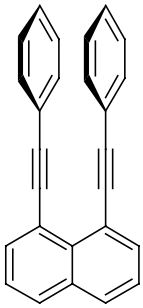
200



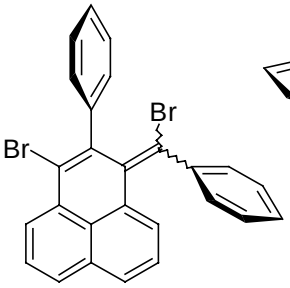
201



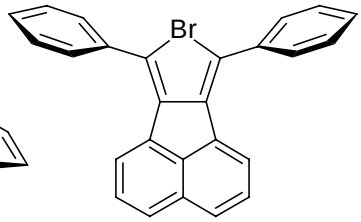
202



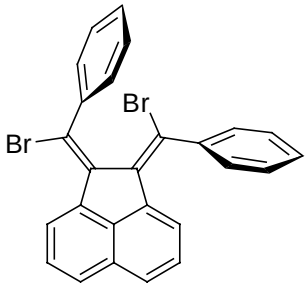
203



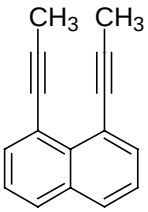
204



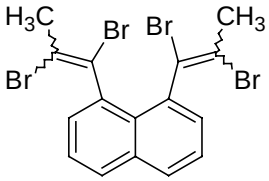
205



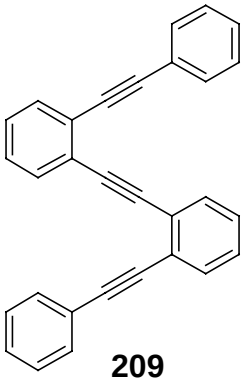
206



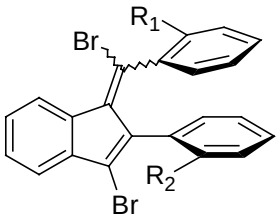
207



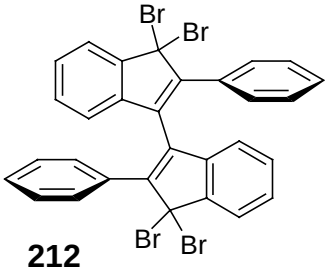
208



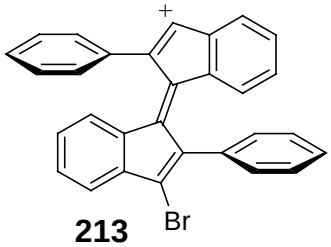
209



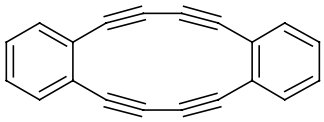
210: R_1 = H; R_2 = C≡C−H
211: R_2 = H; R_1 = C≡C−H



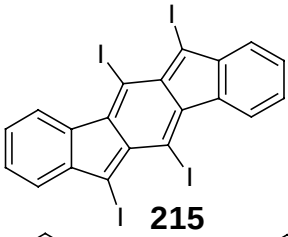
212



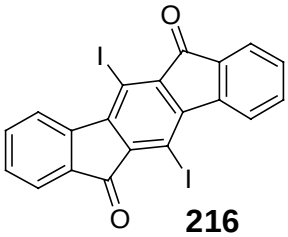
213



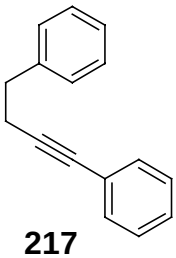
214



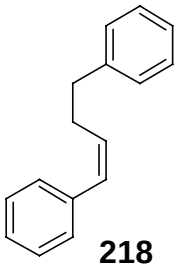
215



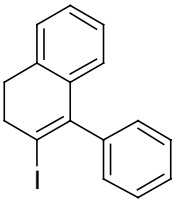
216



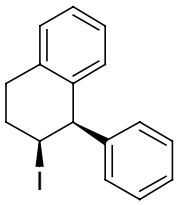
217



218



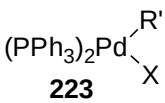
219



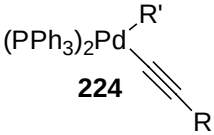
220

$(PPh_3)_2PdCl_2$
221

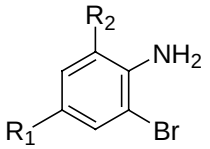
$(PPh_3)_2Pd^0$
222



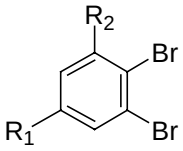
223



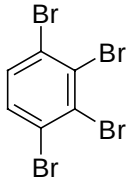
224



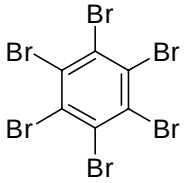
226: R_1 = Br; R_2 = H
227: R_1 = H; R_2 = Br
228: R_1 = Br; R_2 = Br



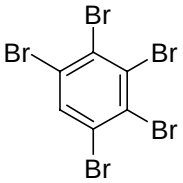
229: R_1 = Br; R_2 = H
230: R_1 = H; R_2 = Br
231: R_1 = Br; R_2 = Br



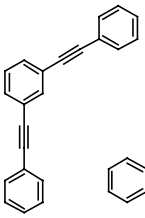
232



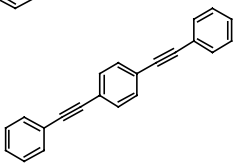
233



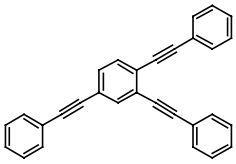
234



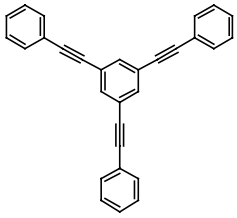
234



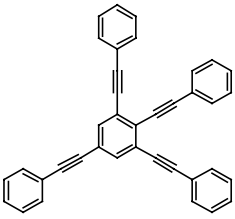
235



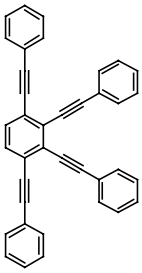
236



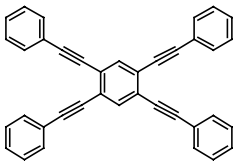
237



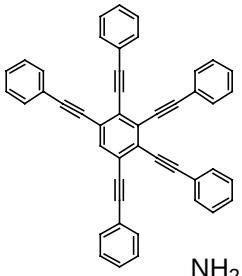
238



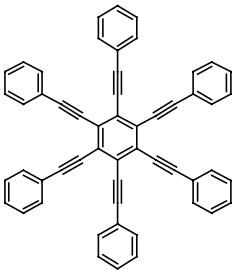
239



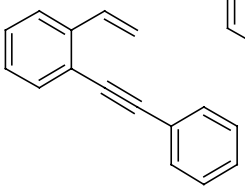
240



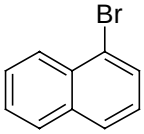
241



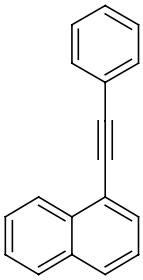
242



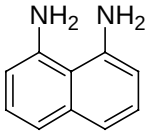
243



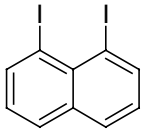
244



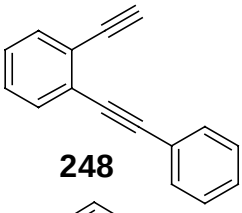
245



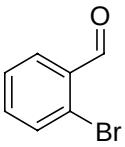
246



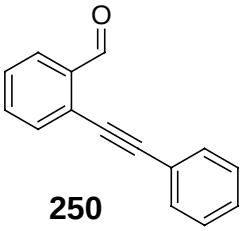
247



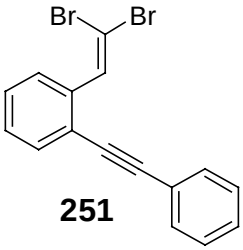
248



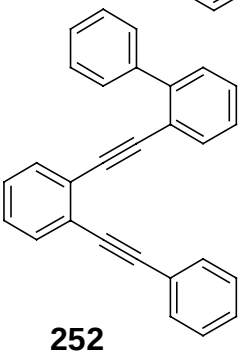
249



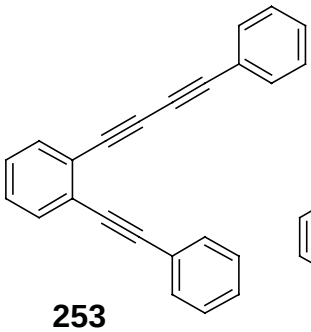
250



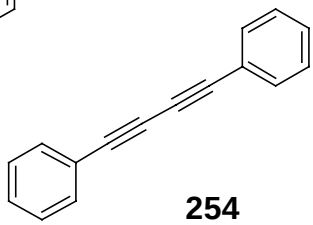
251



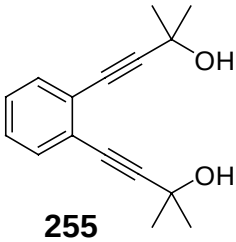
252



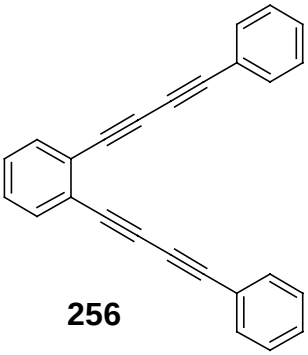
253



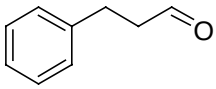
254



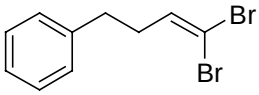
255



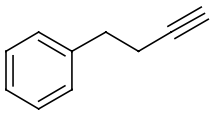
256



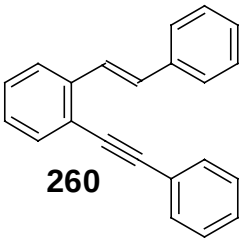
257



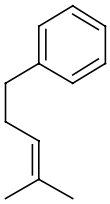
258



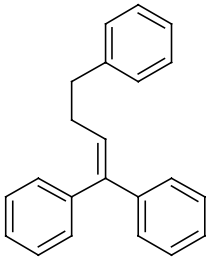
259



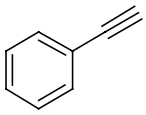
260



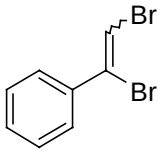
261



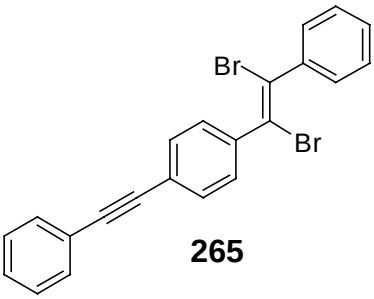
262



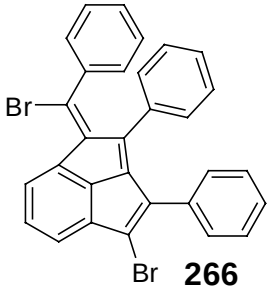
263



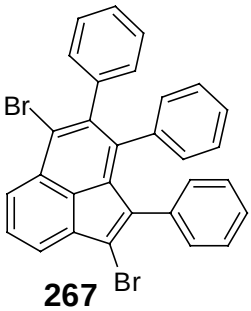
264



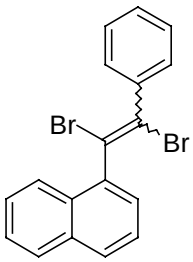
265



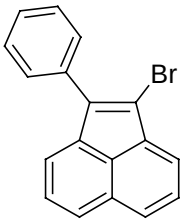
266



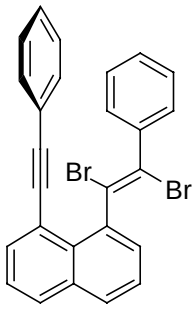
267



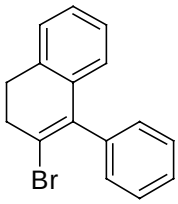
267



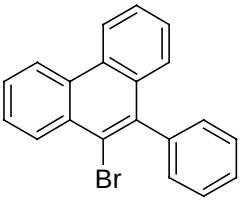
268



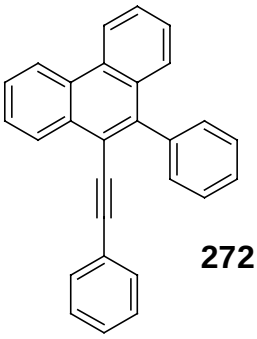
269



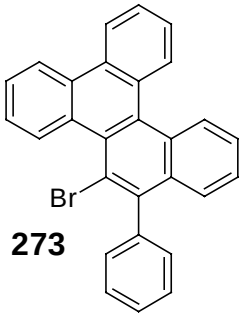
270



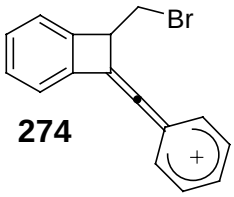
271



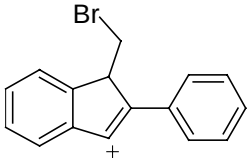
272



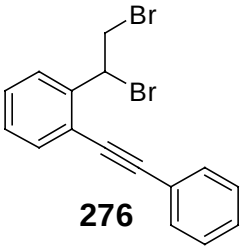
273



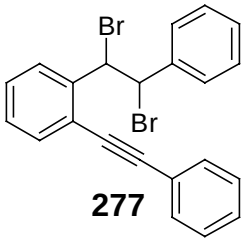
274



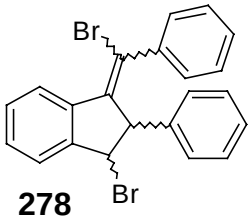
275



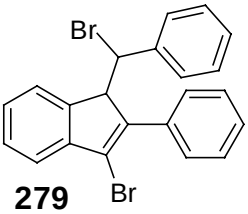
276



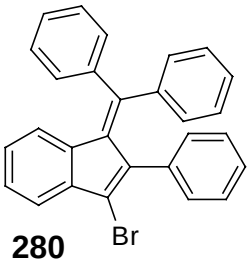
277



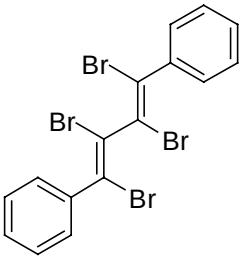
278



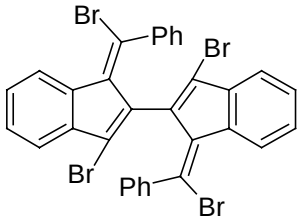
279



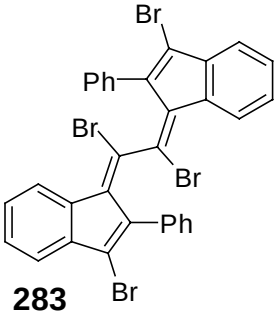
280



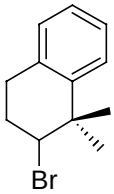
281



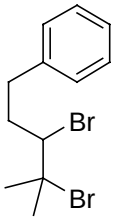
282



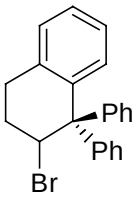
283



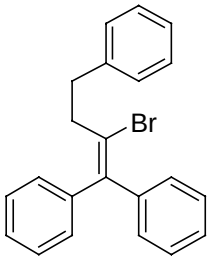
284



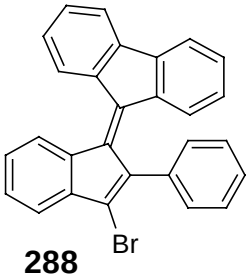
285



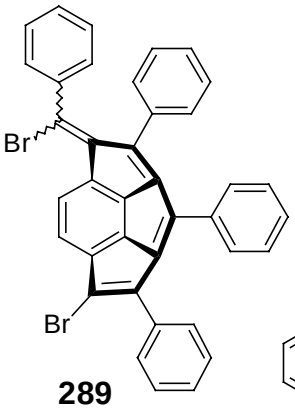
286



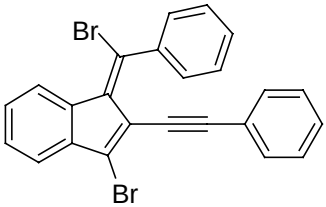
287



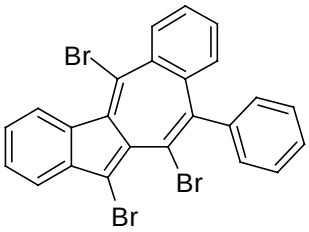
288



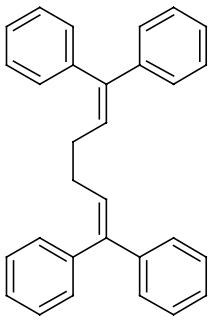
289



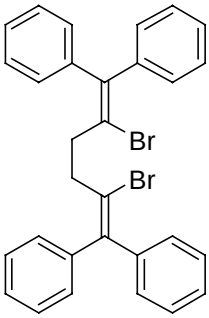
290



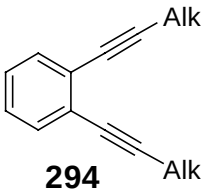
291



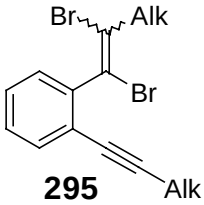
292



293



294



295

7.4 Abkürzungen und Akronyme

δ	NMR-Skala der chemischen Verschiebung
μ	Mikro
υ	IR-Verschiebung in Wellenzahlen
Å	Ångstrom
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
äq	äquivalent
au	*atomic unit*; atomare (Massen)-Einheit
ber.	berechnet
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
br. s	breites Singulett
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius, Symmetriegruppe
CASSCF	*complete active space self consistent field*; selbstkonsistentes Feld im vollständig aktiven Raum
CC	*coupled cluster*
cc	*correlation consistent*; korrelationskonsistent
cm^{-1}	Wellenzahlen
d bzw. *d*	Dublett, *double*; doppelt, deuterium, d-Orbitalfunktionen, *days*; Tage
DFT	*density functional theory*; Dichtefunktionaltheorie
E	Energie
e	Elektron, Elektronenladung, Eulersche-Konstante
FTIR	*Fourier transform infra red*, Fourier-transformierte infra-rot
G	freie Gibbssche Enthalpie
gef.	Gefunden
Gl.	Gleichung
H	freie Enthalpie
h	Stunde, Plancksche Konstante
HF	Hartree–Fock
HK	Hohenberg–Kohn
HOMO	*highest occupied molecular orbital*; (energetisch) höchstes besetztes Molekülorbital
Hz	Herz
IR	Infrarot
IRC	*intrinsic reaction coordinate*; intrinsische Reaktionskoordinate
J	Joule
k	Kilo
K	Kelvin
Kat.	Katalysator

Konz.	Konzentration
L	Liter
Lit.	Literatur
LUMO	*lowest unoccupied molecular orbital*; (energetisch) niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multiplett
m	Meter, *meta*, mili
min	Minute
MO	*molecular orbital*; Molekülorbital
mol	Einheit der Stoffmenge
MP2	*second order Møller–Plesset perturbation theory*; störungstheoretischer Ansatz zweiter Ordnung nach Møller–Plesset
n	Normal
p	Polarisationsfunktionen, p-Orbitalfunktionen
ppm	parts per million
q	Quartett
rev.	Revision
R_f	Retardierungsfaktor
RHF	*restricted Hartree–Fock*; beschränkte Hartree–Fock
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, Sekunde
SCF	*self consistent field*; selbstkonsistentes Feld
Smp.	Schmelzpunkt
sog.	Sogenannt
t	Triplett, *triple*; dreifach, Zeit
T	Temperatur
ÜZ	Übergangszustand
UHF	*unrestricted Hartree–Fock*; unbeschränkte Hartree–Fock
vs.	*versus*; im Vergleich zu
VWN	Vosko-Wilk-Nussair
Z	Zeta (ζ)
z. B.	zum Beispiel
ZPVE	*zero point vibrational energy*; Nullpunktsenergie

7.5 Publikationsliste

(1) Stahl, F.; Moran, D.; Schleyer, P. v. R.; Prall, M.; Schreiner, P. R.; "Aromaticity of the Bergman, Myers-Saito, Schmittel, and directly related cyclizations of enediynes"; *J. Org. Chem.* **2002**, *67 (5)*, 1453-1461.

(2) Prall, M.; Krüger, A.; Schreiner, P. R.; Hopf, H.; "The cyclization of parent and cyclic hexa-1,3-dien-5-ynes - A combined theoretical and experimental study"; *Chem. Eur. J* **2001**, *7 (20)*, 4386-4394.

(3) Prall, M.; Wittkopp, A.; Schreiner, P. R.; "Can fulvenes form from enediynes? A systematic high-level computational study on parent and benzannelated enediyne and enyne-allene cyclizations"; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105 (40)*, 9265-9274.

(4) Prall, M.; Wittkopp, A.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R.; "Substituent effects on the Bergman cyclization of (Z)-1,5-hexadiyne-3-enes: A systematic computational study"; *J. Comput. Chem.* **2001**, *22 (13)*, 1605-1614.

(5) König, B.; Pitsch, W.; Klein, M.; Prall, M.; Schreiner, P. R.; "Carbonyl- and carboxyl-substituted enediynes: Synthesis, computations, and thermal reactivity"; *J. Org. Chem.* **2001**, *66 (5)*, 1742-1746.

(6) Prall, M.; "Software news and comments - VMD: A graphical tool for the modern chemists"; *J. Comput. Chem.* **2001**, *22 (1)*, 132-134.

(7) Wittkopp, A.; Prall, M.; Schreiner, P. R.; Schäfer III, H. F.; "Is SH_4, the simplest 10-S-4 sulfurane, observable?"; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2 (10)*, 2239-2244.

(8) Schreiner, P. R.; Prall, M.; "Myers-Saito versus C^2-C^6 ("Schmittel") cyclizations of parent and monocyclic enyne-allenes: Challenges to chemistry and computation"; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121 (37)*, 8615-8627.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. P. R. Schreiner für die Überlassung des Themas und seine fortwährende Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Fokin für die Zusammenarbeit und die Einführung in die ukrainische Improvisationskunst danken. Mein Dank gilt weiterhin Herrn M. Noltemeyer für die Messung der Kristallstrukturen und Herrn O. Senge für seine Hilfe bei diversen Trennproblemen. Ganz besonderes bedanken möchte ich mich bei Dr. M. Maurer, der alle hochaufgelösten NMR-Spektren angefertigt hat und mir auch sonst immer hilfreich zur Seite gestanden hat, und bei Dr. F. M. Gottschalk, der mich immer tatkräftig unterstützt hat. Den Doktoren Oliver Lauenstein und Alexander Wittkopp danke ich für die gute Zusammenarbeit, und daß sie mich auch nach Beendigung ihrer Promotionen nicht vergessen haben. Besonders Alexander danke ich für seine Freundschaft und die schöne, gemeinsame Zeit. Weiterhin möchte ich Prof. Dr. A. de Meijere für seine Unterstützung danken.

Als letztes möchte ich noch meiner Familie danken, die mir das Studium erst ermöglicht hat und ohne die ich nicht soweit gekommen wäre, und vor allem meiner Frau Antje, die mich mit Liebe und Geduld auf dem Weg durch das Studium begleitet hat.

Lebenslauf

1971	Geboren am 07.09.1971 in Kassel
1978-1982	Besuch der Grundschule Brückenhof-Nordshausen in Kassel
1982-1988	Besuch der Mittelstufe an der Heinrich-Schütz-Schule in Kassel
1988-1991	Besuch der gymnasialen Oberstufenschule Jacob-Grimm-Schule in Kassel
1991	Erreichen der allgemeinen Hochschulreife (Note: 1.6)
1991-1992	Ableistung des Grundwehrdienstes
1992	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Gesamthochschule Kassel
1994	Diplomvorprüfung in Chemie mit sehr gut bestanden
1994-1997	Nebentätigkeit als Croupier für Black Jack und Poker in der Spielbank Kassel-Wilhelmshöhe
1995	Dreimonatige berufspraktische Studien im chemischen Labor der Qualitätssicherung der AEG Hausgeräte AG in Kassel
1997	Im April Hochzeit mit der Zeitsoldatin Antje Prall, geb. Altenhofen
1997-1998	Diplomarbeit im AK von Prof. Dr. H. Frauenrath an der Universität Gesamthochschule Kassel zum Thema: *Synthese und Epoxidierung von 4*H-*1,3-Dioxinen: Vergleich mit der Reaktion von 5-Methyl-4*H-*1,3-Dioxinen*. Diplomprüfung in Chemie mit sehr gut bestanden
1998	Beginn der Dissertation im AK von Prof. Dr. Peter R. Schreiner am Institut für organische Chemie der Universität Göttingen zum Thema: *Cyclisierungsreaktionen mehrfach ungesättigter Systeme – Theorie und Experiment.*
1999	Teilnahme an der *Winter School on Organic Reactivity* (WISOR VIII) in Brixen/Italien
2000-2002	Insgesamt vier Monate Forschungsaufenthalt an der *University of Georgia* in Athens/USA
2002	Promotionsprüfung in Chemie