

[8+2]-Cycloadditionen mit Benzylidenmalonsäurederivaten: Steuerung der Stereochemie durch die Carbonsäurestrukturteile [1]

[8+2]-Cycloadditions with Benzylidene Malonic Acid Derivatives:
The Role of Carboxylic Groups in Stereoselectivity [1]

Jörg Daub*, Sebastian Gierisch, Thomas Knöchel und Erika Salbeck

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg, FRG

Gerhard Maas

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern

Professor Rudolf Gompper zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **41b**, 1151–1160 (1986); eingegangen am 17. Februar 1986

Activated Olefins, Cross Conjugated 8π -System, Hydroazulenes, [8+2]-Cycloaddition,
Stereochemistry, Crystal Structure, ^1H NMR Spectra

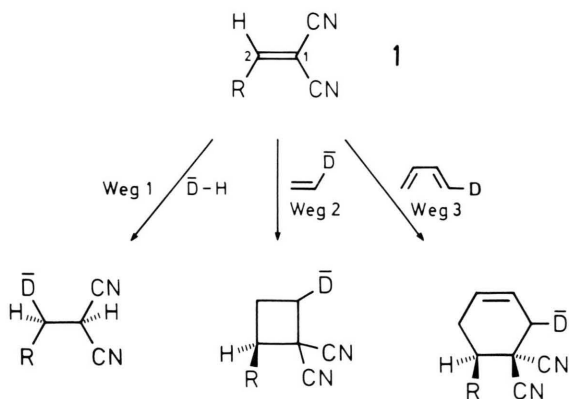
The stereochemistry of the regiospecific [8+2]-cycloaddition of 8-methoxyheptafulvene (**2**) with Michael type olefins is elaborated. The stereoselectivities are decreasing in the series α -cyanacrylic acid ester (**9**), 1,1-dicyanethene derivatives (**1**), 5-phenylmethylene-1,3-dioxane-4,6-dione (**6**). The mechanistic impact is discussed. The structure of the tetrahydroazulenes **3–5**, **7**, **8** and **10**, which are formed in good chemical yields are determined, mainly by ^1H NMR. The molecular structure of **3c** is determined by X-ray crystallography.

Nukleophile Reagentien reagieren mit 1,1-Dicyanoethenen (**1**) an C2 (Weg 1) [2, 3]. Cycloaddukte entstehen bei Umsetzungen von **1** mit elektronenreichen Alkenen (Weg 2) oder Alkadienen (Weg 3) [4]. Zahlreiche Detailuntersuchungen haben zum größeren Verständnis des Mechanismus dieser Reaktion beigetragen [4, 5]. Den Regeln der „Erhaltung der Orbitalsymmetrie“ folgend, ist die Tendenz zur Ausbildung von zwitterionischen Zwischenstufen bei [2+2]-Cycloadditionen größer als bei

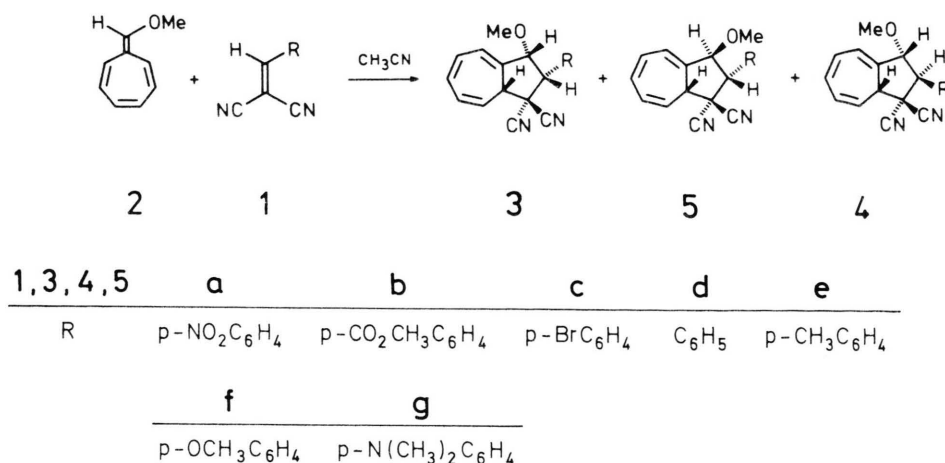
den [4+2]-Varianten [6]. Beide Arten von Cycloadditionen zeichnen sich jedoch durch hohe Regio-selektivität und geringere, meist vom speziellen Beispiel abhängige Stereoselektivität aus [4b, c]. Bei einer energetischen Betrachtung wird dies verständlich: Die Kontrolle der Regiochemie durch die Größe der betreffenden Atomorbitalkoeffizienten läßt größere Energiedifferenzen für konkurrierende Reaktionen erwarten als die durch „Sekundärwechselwirkungen“ gesteuerte Stereoselektion.

Die [8+2]-Cycloaddition gehört zum Typus der „symmetrieerlaubten“ Reaktionen [7]. Im Falle des kreuzkonjugierten Heptafulvens (**2**) als Acht- π -Elektronen-Reaktionspartner hat man es mit einem stereochemisch nahezu fixierten Polyen zu tun [8]. Wie selektiv sind Regiochemie und Stereochemie dieser [8+2]-Cycloadditionen von **2**? Hohe Regio-selektivität [9] und vom Polyenophil abhängige Stereochemie ergaben bisherige Untersuchungen [7].

Im folgenden werden weitere Informationen über den stereochemischen Ablauf der Reaktion 1,1-bisakzeptor-substituierter Alkene mit 8-Methoxyheptafulven (**2**) gegeben. Diese Untersuchungen sind Grundlage und Vorarbeit für eine mechanistische Studie von [8+2]-Cycloadditionen. Außerdem sind die Tetrahydroazulene **3–5** Vorstufen für Synthesen photochromer Dihydroazulene [10] und von 1,1-Dicyan-2,3-dihydroindenderivaten [11, 12].

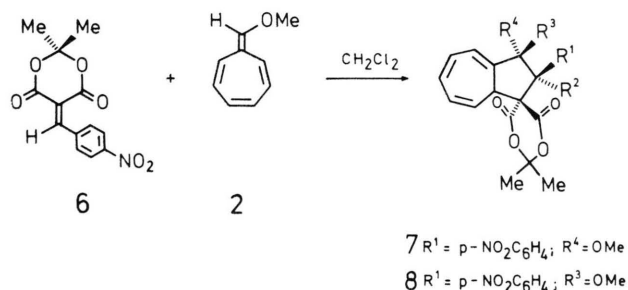


* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Daub.



Cycloadditionen

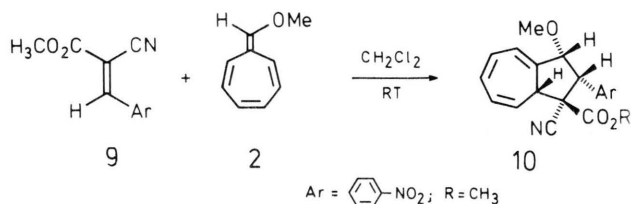
Ziehende Substituenten im Arylrest der 1,1-Dicyanethene (**1**) beschleunigen die Umsetzung mit 8-Methoxyheptafulven **2**: Beispielsweise reagiert **1a** bei Raumtemperatur in 2 h quantitativ zu **3a–5a**. Demgegenüber konnte das Cycloaddukt **3g–5g** bei einer Reaktionsdauer von 5 d nur in einer Ausbeute von 16% erhalten werden. Die Umsetzungen von **6** und **9** mit **2** erwiesen sich ebenfalls als schnell bei Raumtemperatur. Die Cycloaddukte **7, 8** und **10** entstanden wiederum in quantitativer Ausbeute.



Bei den Umsetzungen von **1** und **6** mit **2** entstehen Gemische von Stereoisomeren. Die Isomerenverhältnisse wurden mit ¹H-NMR oder HPLC-Analyse bestimmt und sind in Tab. I zusammengefasst. Mit ¹H-NMR kann bei der Umsetzung von **9** mit **2** nur das Diastereomer **10** nachgewiesen werden (Tab. I).

Kristallstrukturanalyse

Die Konstitution der Tetrahydroazulene ergibt sich zweifelsfrei aus den NMR-Spektren [9]. Insbesondere die Kopplungen zwischen H2 und H3 sind



Tab. I. Diastereomerenverteilung bei der [8+2]-Cycloaddition von **2** mit **1**, **6** und **9**^a.

Polyenophil	Reaktionsbedingungen		Ausbeute [%]	Zusammensetzung des Rohprodukts [%]
	Temp. [°C]	Zeit [h]		
1a	25	20	94	65,5 (3a) : 22,7 (4a) : 11,8 (5a) ^c [9]
1c	25	20	97	74 (3c) : 12 (4c) : 14 (5c) ^b
1f	25	20	100	67 (3f) : 19 (4f) : 14 (5f) ^b
9	–60 bis –25	72	100	~90 (10) ^b
6	–78 bis –25	20	100	7 41 : 6 ; 8 44 : 9 ^{b,d}

^a Umsetzungen in Dichlormethan; ^b Ausbeuteverhältnisse bestimmt mit ¹H-NMR; ^c Ausbeuteverhältnisse bestimmt mit HPLC; ^d weitere Zuordnungen der Diastereomeren, siehe Text.

trägt 40,7°). Der Arylrest an C2 nimmt die pseudo-equatoriale Position ein. Die Anordnung des Siebenrings geht aus den Interplanarwinkeln $\alpha = 47,8^\circ$ und

$\alpha = 47.8^\circ$
 $\beta = 24.2^\circ$
 $r = 2.45 \text{ \AA}$

$\beta = 24,2^\circ$ hervor. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tab. II und III zusammengestellt.

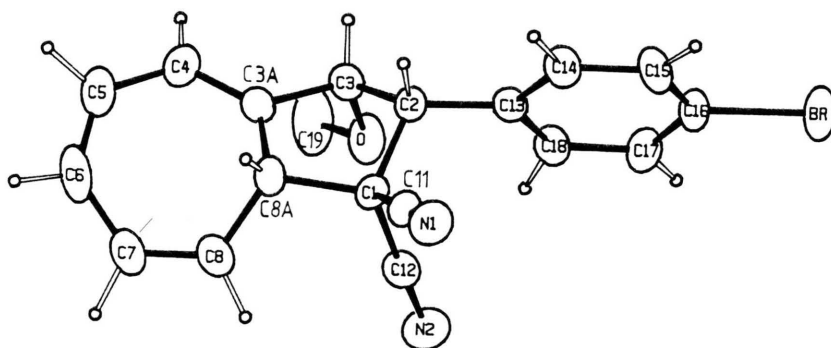


Abb. 1. ORTEP-Plot von (2 α ,3 α ,8 $\alpha\beta$)-1,2,3,8 α -Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-bromophenyl)-1,1-azulen-dicarbonitril (**3c**).

Atom 1	Atom 2	d	Atom 1	Atom 2	d	Atom 1	Atom 2	d
Br	C16	1,895(6)	C2	C3	1,524(10)	C8	C8a	1,501(9)
O	C3	1,422(7)	C2	C13	1,512(8)			
O	C19	1,448(10)	C3a	C3	1,512(9)			
N1	C11	1,138(10)	C3a	C4	1,333(9)			
N2	C12	1,128(7)	C3a	C8a	1,478(10)			
C1	C2	1,551(9)	C4	C5	1,420(10)			
C1	C8a	1,561(8)	C5	C6	1,322(12)			
C1	C11	1,463(10)	C6	C7	1,416(10)			
C1	C12	1,479(7)	C7	C8	1,338(10)			

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
C3	O	C19	113,8(5)	C3	C2	C213	122,3(6)	C5	C6	C7	127,9(7)
C2	C1	C8a	102,9(5)	C3	C3a	C4	127,0(7)	C6	C7	C8	125,5(6)
C2	C1	C11	111,2(5)	C3	C3a	C8a	109,7(5)	C7	C8	C8a	123,0(6)
C2	C1	C12	111,0(5)	C4	C3a	C8a	123,2(6)	C1	C8a	C3a	105,3(5)
C8a	C1	C11	113,8(5)	O	C3	C2	108,5(5)	C1	C8a	C8	116,3(5)
C8a	C1	C12	112,2(5)	O	C3	C3a	111,0(5)	C3a	C8a	C8	110,9(6)
C11	C1	C12	105,9(5)	C2	C3	C3a	102,0(6)	N1	C11	C1	178,5(6)
C1	C2	C3	102,7(5)	C3a	C4	C5	126,5(8)	N2	C12	C1	177,2(7)
C1	C2	C13	114,4(5)	C4	C5	C6	125,6(6)				

Spektroskopische Daten der Tetrahydroazulene **3a**, **d**, **4a**, **d** und **5a**, **d** sind bereits in Lit. [9] angegeben. Durch die röntgenographische Strukturermittlung von **3c** können nun die Strukturzuweisungen dieser und der neu synthetisierten Verbindungen mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren vorgenommen werden, da die Signalfolgen der Protonen der Hydroazulen-Strukturteile nahezu unabhängig von den Substituenten im Arylrest sind. Abb. 2 zeigt am Beispiel der $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -Verbindung die ^1H -NMR-Spektren der drei Diastereomere [14]. Typische Merkmale für die einzelnen Stereoisomere sind: 1. Hochfeldverschiebung ($\delta < 3$ ppm) von H8a, falls die Arylgruppe an C2 und H8a *cis*-ständig zueinander sind (Diastereomer **4**). 2. Die chemische Verschiebung von H2 ist nahezu unabhängig von der stereochemischen Anordnung. 3. Die Kopplung zwischen H2 und H3 (3J) ist größer bei den Isomeren **4** und **5** mit *trans*-ständigen Substituenten an C2 und C3 im Vergleich zu **3** mit entsprechend *cis*-ständigen Substituenten.

Durch die ^1H -NMR-Spektren lassen sich auch die Diastereomere **7** und **8** weitergehend charakterisieren: Zwei Diastereomere haben große Kopplungskonstanten [$^3J(\text{H2-H3}) = 9,7$ Hz bzw. $11,1$ Hz]. Daraus ergibt sich, daß in den Isomeren **7** mit den Anteilen 41% und 6% die Arylgruppe an C2 und die Methoxygruppe an C3 *trans*-Anordnung besitzen. Die entsprechenden Kopplungskonstanten für die beiden anderen Diastereomeren **8** mit *cis*-Ständigkeit von OCH_3 -Rest und Aryl-Gruppe sind $^3J = 7,4$ Hz und $^3J = 5,6$ Hz.

Die Stereochemie der Verbindung **10**, die bei der Umsetzung von **9** [15] und 8-Methoxyheptafulven (**2**) entsteht, stützt sich insbesondere auf die δ -Werte der Protonen H2, H3, H8 und H8a (Tab. IV).

Die merkliche Hochfeldverschiebung von H8a und die Tieffeldverschiebung von H2 in **10** gegenüber den 1,1-Dicarbonitrilen **3** ist durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe zu erklären. Die Esterfunktion steht somit *cis* zu H8a und H2. Ein

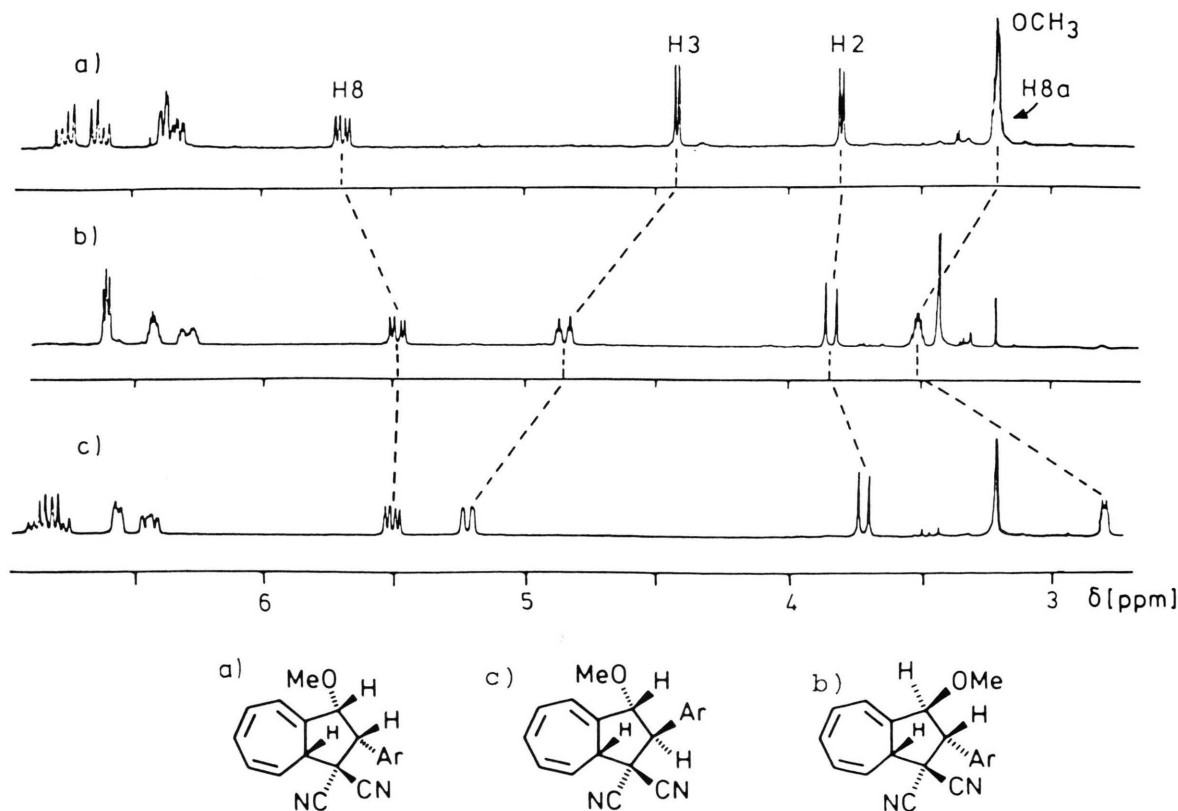
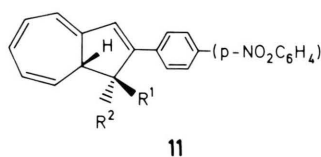


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren der Diastereomeren **3a** (a), **4a** (c) und **5a** (b).

Tab. IV. Vergleich der chemischen Verschiebungen (δ -Werte in ppm) charakteristischer Protonen.

	H8a	H2	H3	H8
3a ^d	3,21	3,80	4,42	5,68
3b	3,18	3,73	4,38	5,65
3c	3,16	3,65	4,34	5,66
3d	3,18	3,69	4,36	5,69
3e	3,19	3,67	4,35	5,70
3f	3,17	3,63	4,27	5,63
10	2,97	4,00	4,32	5,75
11a	3,48			5,88
11b ^b	3,84			5,83
11c	3,33			5,87
11d	3,86			5,07

^a Lit. [9]; ^b Lit. [10].

11	R ¹	R ²
a	CO ₂ CH ₃	CN
b	CN	CN
c	NH COCH ₃	CN
d	CN	NH COCH ₃

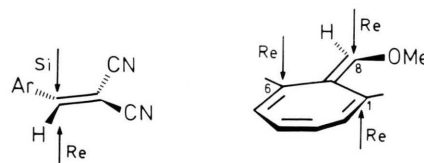
weiteres Argument für die *cis*-Ständigkeit von Estergruppe und δ (H8a) ist der Vergleich der chemischen Verschiebungen von H8a und H8 in den Tetraenen **11a–d**. Die cisoide Anordnung von H2 und H3 ergibt sich aus der Kopplungskonstante $^3J(\text{H2–H3}) = 4,0$ Hz.

Die Verbindungen **11a** und **11b** wurden durch Methanoleliminierung aus **10** und **3a–5a** hergestellt. Die diastereomeren Imidate **11c** und **11d** entstehen bei der Methanolyse von **11b** in alkalischem Medium.

Einige Bemerkungen zum Reaktionsablauf

Grundlage für die Diskussion der Stereochemie der Cycloaddition ist die in Tab. V gegebene Aufschlüsselung des Reaktionsablaufes in bezug auf die

relativen Topizitäten [16]. Für die Spezifizierung des stereochemischen Ablaufs ist die lk/ul-Nomenklatur unter Verwendung der Re/Si-Konvention gewählt [17]. Nach Tab. V wird eine deutliche Abnahme der Selektivitäten für die Bindungsknüpfung zwischen



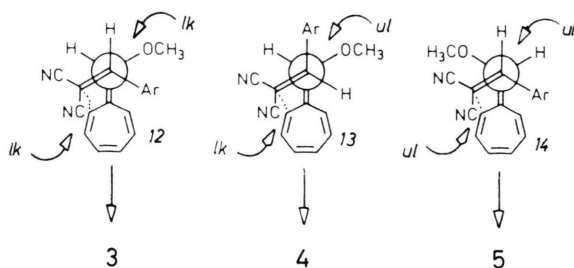
C8 des Heptafulvens **2** und C2 der Polyenophile in der Reihenfolge **9** > **1** > **6** gefunden.

In gleicher Weise nimmt auch die Diastereoselektivität für den Angriff des Polyenophils an C8 und C1 bzw. C6 ab. Eindeutig ist ein *endo*-Angriff des Polyenophils bei der Reaktion von **1** und **9** mit **2** begünstigt [18]. Mit modifizierten Fischer-Projektionen wird dies durch die Darstellungen **12** und **14** deutlich gemacht. Einem *exo*-Angriff entspricht die Bildung von **4** über **13**. Von Heptafulven **2** aus gesehen, erfolgt die Anknüpfung des Alkens bevorzugt von der sterisch weniger gehinderten Seite aus, wie es die Projektionen **12** und **13** zeigen.

Die bei den Umsetzungen der 1,1-bis-akzeptor-substituierten Styrole **1**, **6** und **9** mit **2** gefundenen unterschiedlichen Stereoselektivitäten führen wir auf die unterschiedlichen räumlichen Anordnungen der Übergangszustände zurück. Die Stereoselektivität als Maß für die Kompaktheit des Übergangszustandes! Demnach wird bei der Umsetzung der 1,1-Dicyanethene **1** mit **2** der Übergangszustand in einem früheren Stadium der Annäherung durchlaufen (d. h. mit längeren intermolekularen Bindungen) als bei der Umsetzung des weniger reaktionsfähigen **9**. Im Übergangszustand sind somit die intermolekularen Bindungen zwischen C8 (von **2**) und C2 (von **1**) und C1(6) (von **2**) und C1 (von **1**) länger. Gleiche Abstufungen bezüglich der Stereoselektivität ergeben auch

Polyenophil	Relative intermolekulare Topizitäten (C8 in 2 und C2 in 1 , 6 oder 9)		Relative intermolekulare Topizitäten (C8, C1 (C6) in 2)	
	like (lk)	unlike (ul)	like (lk)	unlike (ul)
1a	0,65	0,35	0,88	0,12
1d	0,68	0,32	0,88	0,12
1f	0,67	0,33	0,86	0,14
9	>0,9	<0,1	>0,9	<0,1
6	0,53	0,47	0,5	0,5

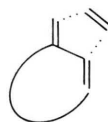
Tab. V. Diastereoselektivitäten der Umsetzungen von **2** mit 1,1-diakzeptorsubstituierten Alkenen, aufgeschlüsselt nach den relativen Topizitäten.



die Umsetzungen von 1,1-Dicyanethenen und 1-Cyanoacrylsäureestern mit Dienen [4c]. Auch hier reagiert das Acrylsäurederivat selektiver. Wie verhält sich die [4+2]-Cycloaddition bezüglich der Stereochemie im Vergleich zur [8+2]-Cycloaddition? Die Stereochemie der Umsetzung alkoxysubstituierter Diene mit **1** und dem entsprechenden Ethylester von **9** wurde von Broekhuis, Scheeren und Nivard untersucht [4c]. Es wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von 1-Methoxybutadien **15** mit Dicyanethan **1a** ebenfalls die *endo*-Reaktion unter Bildung von **16a** begünstigt ist [18]. Dagegen entsteht bei der Umsetzung von **15** mit dem α -Cyanacrylsäureethylester (**17**) das Stereoisomere **18b** als Hauptprodukt (*exo*-Reaktion).

Worauf ist die unterschiedliche Stereochemie der Umsetzungen von **9** mit dem Tetraen **2** einerseits und dem Dien **15** andererseits zurückzuführen? Jeweils auf den Dien-Strukturteil (z. B. C8, C7, C1, C2 in **2**) bezogen, bestehen typische Unterschiede zwischen beiden Reaktionen: Beide können als Umsetzungen des aktivierten Alkens mit einem Dien-Strukturteil

angesehen werden. Im Fall der Umsetzung zum Cyclohexen **16** oder **18** handelt es sich um die [4+2]-Cycloaddition mit Angriff an den Positionen 1 und 4 des Butadiens. Im Falle der Hydroazulenbildung liegt eine [3+2]-Cycloaddition zwischen dem Polyenophil und dem *s-trans*-Dien-Strukturteil von **2** vor. Die räumlichen Verhältnisse sind somit verschieden, so daß Sekundärwechselwirkungen der Substituenten mit den Strukturteilen des Polyens zu unterschiedlichen Selektivitäten führen. Weitere Untersuchungen darüber sind im Gange.



[3+2]

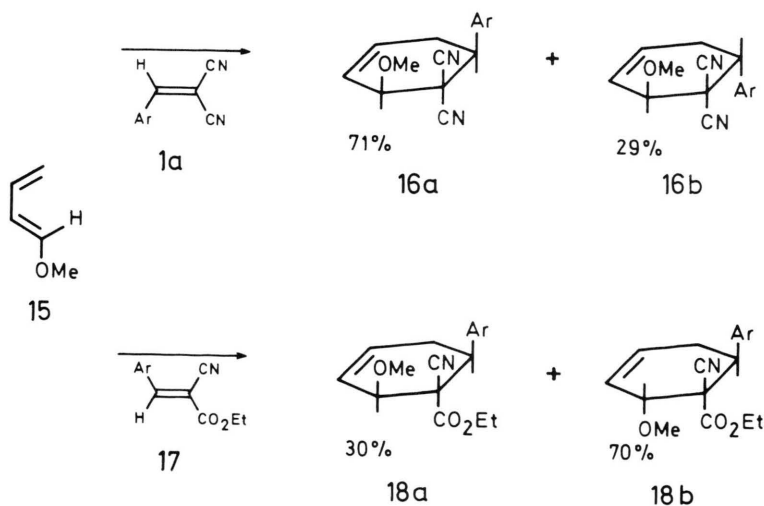


[4+2]

Schema 1. Dien-Alken-Reaktion: [3+2]- und [4+2]-Varianten.

Experimenteller Teil

- a) Spektroskopische Methoden, IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 und Beckman Acculab 1 und 3. – Elektronenspektren: Beckman Acta M VI. – ^1H -NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker WM-250. – Massenspektren: Varian CH5 und MAT 311 A.
- b) Analytische Trennungen: Präparative Säulentrennung: Silica WOELM 63-200; HPLC: Detektion: Waters M 440, bzw. HP 1084 B, 254 nm. – Säule: 5 μ SI 60; 250 \times 4 mm, Laufmittel: 98%



Hexan, 1,8% *tert*-Butylmethylether, 0,2% Acetonitril.

c) Röntgenstrukturanalyse: Enraf Nonius CAD 4 mit Kleinrechner PDP II/23 plus.

d) Synthesen: Schmp.: Unkorrigiert. – Sämtliche Cycloadditionsreaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet. Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgte durch Knoevenagel-Kondensation analog Lit. [2c], bzw. aus Cycloheptatriencarbaldehyddimethylacetal [8a].

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-arylazulen-1,1-dicarbonitrile (3–5)

Zu einer frisch hergestellten, stickstoffgesättigten Lösung des 8-Methoxyheptafulvens **2** in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan wird das jeweilige Benzylidenpropandinitril **1** gegeben und bei R.T. unter Luftausschluß gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird mit Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach beendeter Cycloaddition ist die ursprünglich tiefdunkelrote Lösung durchsichtig braun. Das Lösungsmittel wird abgezogen, das verbleibende braune Öl in Ether aufgenommen, wieder einrotiert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen bräunlich-farblosen Feststoff.

Kristallstrukturanalyse von 3c [19]

$C_{19}H_{15}BrN_2O$, $M = 367,3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 10,537(4)$, $b = 14,782(7)$, $c = 11,892(6)$ Å; $\beta = 112,69(4)^\circ$; $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1,427 \text{ g cm}^{-3}$. Im Bereich $2,00 < \theta < 23,50^\circ$ wurden 2520 unabhängige Reflexe gemessen (MoK_α , Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, Scanbreite $(0,85 + 0,35 \tan \theta)^\circ$ Scangeschwindigkeit $1,5\text{--}5^\circ \text{ min}^{-1}$). Anhand von 3 Kontrollreflexen wurde eine anisotrope Korrektur für den Intensitätsabfall während der Messung vorgenommen. Eine Absorptionskorrektur nach der Methode von Walker und Stuart [20] wurde durchgeführt ($\mu(\text{MoK}_\alpha) = 23,85 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst und mit Full-matrix-Least-squares-Methoden verfeinert (1830 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Reflexe 101, 202, 200 und 002 wegen $F_o \ll F_c$ und hohem $w \cdot \Delta^2 F$ eliminiert; $w = k/(\sigma^2(F_o) + (0,0225 \cdot F_o)^2)$, $R = 0,070$, $R_w = 0,070$; shift/error-Verhältnis $\leq 0,76$). Die H-Atome der Methylgruppe konnten nicht lokalisiert werden. H6 und H14 wurden berechnet und nicht verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Structure Determination Package von Enraf-Nonius (Delft, Holland) durchgeführt.

(1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-carbomethoxy)phenyl-1,1-azulendicarbonitril) (3b–5b)

Ansatz: 3,02 g (22,5 mmol) 8-Methoxyheptafulven **2**, 4,25 g (20,0 mmol) **1b**; Reaktionszeit: 22 h bei R.T.; Chromatographie an Kieselgel/ CH_2Cl_2 : breite, gelbe Zone; Ausbeute: 5,92 g gelbes Öl (85% d. Th.) **3b**. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,17$ (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), darunter (m; 1H, H8a), 3,73 (d, $J = 4,0 \text{ Hz}$; 1H, H2), 3,91 (s; 3H, $-\text{COOCH}_3$), 4,38 (d, $J = 4,0 \text{ Hz}$; 1H, H3), 5,65 (dd, $J = 9,4 \text{ Hz}$, $J = 3,8 \text{ Hz}$; 1H, H8), 6,10–6,80 (m; 4H, H4 bis H7), 7,45–8,30 (m; 4H, Aromaten-H).

(2a,3a,8aβ)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-bromo)phenyl-1,1-azulendicarbonitril (3c)

Ansatz: 3,2 g (23,8 mmol) **2**, 3,6 g (15,4 mmol) **1c**, Reaktionszeit: 20 h bei R.T.; Chromatographie an Kieselgel/ CH_2Cl_2 : Ausbeute: 5,47 g hellgelber Feststoff (97% d. Th.) **3c–5c**.

Die entstandenen Diastereomere wurden durch analytische HPLC getrennt. Das Produktgemisch enthielt 76% Hauptprodukt **4c** und 24% **5c**, **6c**. Mit $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, Lösungsmittel CDCl_3) ergibt sich folgende Diastereomerenverteilung: **3c**:**4c**:**5c** = 74:12:14. Das Hauptprodukt wurde durch zweimaliges Digerieren des Rohprodukts mit Ether und anschließende viermalige Umkristallisation aus Ethanol rein erhalten. **3c**: Schmp. 156°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3100 w, 3015 w, 2985, 2945, 2895, 2830, 2255 w (CN), 1585 w, 1490 s, 1080 s, 830 s, 710 s cm^{-1} . – UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 225 (4,2), 273 nm (3,5). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,16$ (mc; 1H, H8a), 3,17 (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), 3,65 (d, $J = 3,8 \text{ Hz}$; 1H, H2), 4,34 (dd, $J = 3,8 \text{ Hz}$, $J = 0,6 \text{ Hz}$; 1H, H3), 5,66 (dd, $J = 9,9 \text{ Hz}$, $J = 4,2 \text{ Hz}$; 1H, H8), 6,30 (ddd, $J = 9,9 \text{ Hz}$, $J = 5,7 \text{ Hz}$, $J = 1,9 \text{ Hz}$; 1H, H7), 6,34 (dd, $J = 5,7 \text{ Hz}$, $J = 0,6 \text{ Hz}$; 1H, H4), 6,59 (dd, $J = 11,3 \text{ Hz}$, $J = 5,7 \text{ Hz}$; 1H, H6), 6,72 (dd, $J = 11,3 \text{ Hz}$, $J = 5,7 \text{ Hz}$; 1H, H6), 6,72 (dd, $J = 11,3 \text{ Hz}$, $J = 5,7 \text{ Hz}$; 1H, H5), 7,61 (m; 4H, Aromaten-H).

$C_{19}H_{15}BrN_2O$ (367,25)

Ber. C 62,14 H 4,12 N 7,63,

Gef. C 62,01 H 4,12 N 7,62.

(2a,3β,8aα)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-bromo)phenyl-1,1-azulendicarbonitril (4c)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 ; nur typische Signale): $\delta = 2,73$ (m; 1H, H8a), 3,36 (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), 3,54 (d, $J = 9,3 \text{ Hz}$; 1H, H2), 5,13 (d, $J = 9,3 \text{ Hz}$; 1H, H3), 5,47 (dd, $J = 9,3 \text{ Hz}$, $J = 4,3 \text{ Hz}$; 1H, H8).

(2 α ,3 β ,8 $\alpha\beta$)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-bromophenyl)-1,1-azulendicarbonitril (**5c**)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃; nur typische Signale): δ = 3,68 (d, J = 10,2 Hz; 1H, H2), 4,76 (dm, J = 10,2 Hz; 1H, H3), 5,47 (dd, J = 9,7 Hz, J = 3,9 Hz; 1H, H8).

1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-methylphenyl)-1,1-azulendicarbonitril (**3e–5e**)

Ansatz: 1,28 g (9,54 mmol) **2**, 1,6 g (9,54 mmol) **1e**, 10 mg Hydrochinon; Reaktionszeit: 23 h bei R.T.; Chromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂: Gelbe Zone; Einrotieren des Eluats ergab 2,33 g gelbliches Öl, das nach ¹H-NMR noch 35% nicht umgesetztes **1e** enthält; dieses konnte durch zweifache Kristallisation aus CHCl₃ mit nachfolgender Filtration aus der Lösung entfernt werden. Ausbeute: 1,51 g hellgelbes Öl (52% d. Th.) **3e–5e**. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2,35 (s; 3H, –CH₃), 3,15 (s; 3H, –OCH₃), darunter (m; 1H, H8a), 3,67 (d, J = 3,8 Hz; 1H, H2), 4,35 (d, J = 3,8 Hz; 1H, H3), 5,70 (dd, J = 4,0 Hz, J = 9,5 Hz; 1H, H8), 6,15–6,80 (m; 4H, H4 bis H7), 7,15–7,80 (m; 4H, Aromaten-H).

(2 α ,3 α ,8 $\alpha\beta$)-(2 α ,3 β ,8 $\alpha\alpha$)-(2 α ,3 β ,8 $\alpha\beta$)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-1,1-azulendicarbonitril **3f**, **4f**, **5f**

1,10 g (8,21 mmol) **2** und 1,51 g (8,21 mmol) **1f** werden in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ bei R.T. 20 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 2,61 g (100% d. Th.) rötliches Öl, das nach ¹H-NMR (60 MHz) die drei Diastereomeren **3f**, **4f**, **5f** im Verhältnis 67:19:14 enthält. Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ ergibt: 1. Fraktion: nach Umkristallisation (Ether/Pentan) 1,56 g (60% d. Th.), weiße Kristalle, Schmp. 119–124 °C; Gemisch **3f**:**5f** 3,6:1; 2. Fraktion: Gemisch **5f**:**4f** ca. 1:1.

C₂₀H₁₈N₂O₂ (318,3)

Ber. 318,13682,

Gef. 318,13684 (MS).

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz; im Stereoisomerengemisch, Signale z. T. überlagert): **3f** (im Gemisch mit **5f**): 3,17 (s; 3H, –OCH₃), 3,17 (m; 1H, H8a), 3,63 (d, J = 3,9 Hz; 1H, H2), 3,78 (s; 3H, Aryl-OCH₃), 4,27 (d, J = 3,9 Hz; 1H, H3), 5,63 (dd, J = 9,6 Hz, J = 4,0 Hz; 1H, H8), 6,10–6,67 (m; 4H, H4 bis H7), 6,90 und 7,67 (d; 4H, Aromaten-H). – **5f** (im Gemisch mit **3f**): 3,35 (s; 3H, –OCH₃), 3,43 (m; 1H, H8a), 3,58 (d; 1H, H2), 3,78 (s; 3H, Aryl-OCH₃), 4,73 (d; 1H, H3), 5,45 (dd; 1H, H8), 6,10–6,67 (m; 4H, H4 bis H7), 6,91 und 7,34 (d; 4H, Aromaten-H). – **4f** (im Gemisch mit **5f**, nur die deutlich identifizier-

baren Signale sind angegeben): 2,70 (m; 1H, H8a), 3,17 (s; 3H, –OCH₃), 3,78 (s; 3H, Aryl-OCH₃), 6,93 und 7,47 (d, J = 8,5 Hz; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 318 (3%, M⁺), 184 (7%), 135 (12%), 134 (100%), 119 (46%).

1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-dimethylamino)phenyl-1,1-azulendicarbonitril **3g–5g**

Ansatz: 1,15 g (8,57 mmol) **2**, 2,36 g (12,0 mmol) **1g**, 10 mg Hydrochinon; Reaktionszeit: 5 d bei R.T. Nicht umgesetztes **1g** wurde durch zweimalige Kristallisation (CCl₄; Toluol) und nachfolgende Filtration aus der Lösung entfernt. Chromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂ ergibt schmale gelbe Zone, bestehend aus dem **3g** und **1g**. Nochmaliges Ausfällen von **1g** (CHCl₃) ergab ein gelbes Öl, das nicht mehr kristallisierte und zu mehr als 90% aus **3g–5g** bestand (¹H-NMR). Ausbeute: 0,47 g (16,5% d. Th.) gelbes Öl **3g–5g**. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2,95 (s; 3H, –OCH₃), 3,28 (s; 3H, –N(CH₃)₂), 3,37 (s; 3H, –N(CH₃)₂), darunter (m; 1H, H8a), 3,70 (d, J = 4,0 Hz; 1H, H2), 4,29 (d, J = 4,0 Hz; 1H, H3), 5,57 (dd, J = 9,5 Hz, J = 4,0 Hz; 1H, H8), 6,10–6,95 (m; 6H, H4 bis H7, 2 Aromaten-H), 7,45–7,68 (m; 2H, 2 Aromaten-H).

1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-nitrophenyl)-spiro[2',2'-dimethyl-1',3'-dioxan-4',6'-dion-5',1-azulen] **7**, **8**

Zu einer Lösung von 900 mg (6,7 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ gibt man bei –78 °C 1,44 g (5,2 mmol) **6**. Man läßt innerhalb 2 h auf R.T. kommen und rührt noch 20 h. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) zeigt ein Gemisch von 4 Diastereomeren im Verhältnis von 44:41:9:6. Umkristallisation aus Ether ergab 1,82 g (85% d. Th.) **7**, **8**. Fraktionierende Umkristallisation aus Ether ergab die beiden *trans*-Isomere (bezüglich H2 und H3) mit den Anteilen 41% und 6% im Verhältnis 5:1 (250 MHz) und die beiden *cis*-Produkte mit den Anteilen 44% und 9% im Verhältnis 2:1 (250 MHz). – IR (KBr, Isomerengemisch): 1770 (CO), 1735 (CO), 1600, 1515, 1340 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz). **8** (1. Hauptprodukt 44%, im Gemisch mit 1. Nebenprodukt 9%): 1,72 (s; 3H, –CH₃), 1,80 (s; 3H, –CH₃), 3,25 (s; 3H, –OCH₃), 3,65 (m; 1H, H8a), 4,20 (d, J = 7,4 Hz; 1H, H2), 5,02 (d, J = 7,4 Hz; 1H, H3), 5,03 (d, J = 9,6 Hz; 1H, H8), 6,11 (m, J = 9,6 Hz, 5,5 Hz; 1H, H7), 6,44–6,69 (m; 3H, H4 bis H6), 7,43 und 8,16 (d, J = 8,9 Hz; 4H, Aromaten-H); **7** (2. Hauptprodukt 41%, im Gemisch mit

2. Nebenprodukt 6%): 1,48 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 1,59 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 2,21 (d, $J = 4,9$ Hz; 1H, H8a), 3,18 (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), 4,38 (d, $J = 9,7$ Hz; 1H, H2), 5,78 (d, $J = 9,7$ Hz; 1H, H3), 5,52 (dd, $J = 9,6$ Hz, 4,9 Hz; 1H, H8), 6,36 (m, $J = 9,6$ Hz, 5,6 Hz; 1H, H7), 6,51–6,90 (m; 3H, H4 bis H6), 7,72 und 8,19 (d, $J = 8,7$ Hz; 4H, Aromaten-H); (1. Nebenprodukt 9%): 1,42 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 1,70 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 2,86 (dt, $J = 4,9$ Hz, 1,8 Hz; 1H, H8a), 3,20 (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), 4,60 (dd, $J = 5,6$ Hz, 0,7 Hz; 1H, H3), 4,64 (d, $J = 5,6$ Hz; 1H, H2), 5,19 (dd, $J = 9,6$ Hz, 4,9 Hz; 1H, H8), 6,19 (m; 1H, H7), 6,4–6,7 (m; 3H, H4 bis H6), 7,70 und 8,14 (d, $J = 8,7$ Hz; 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_7$ (411,4)

Ber. C 64,23 H 5,15 N 3,40,

Gef. C 64,37 H 4,98 N 3,22.

(2. Nebenprodukt 6%): 1,59 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 1,70 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 3,43 (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), 3,44 (m; 1H, H8a), 4,29 (d, $J = 11,1$ Hz; 1H, H2), 4,93 (dd, $J = 10,1$ Hz, 4,2 Hz; 1H, H8), 5,39 (d, $J = 11,1$ Hz; 1H, H3), 6,11 (dm, $J = 10,1$ Hz; 1H, H7), 6,4–6,7 (m; 3H, H4 bis H6), 7,55 und 8,22 (d, $J = 8,6$ Hz; 4H, Aromaten-H).

(1 α ,2 β ,3 β ,8 $\alpha\alpha$)-1,2,3,8 α -Tetrahydro-3-methoxy-1-cyano-2-(4-nitrophenyl)-1-azulencarbonsäuremethylester (**10**)

Zu 1,60 g (11,9 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 werden bei -60°C unter N_2 2,02 g (8,7 mmol) **9** gegeben. Man läßt langsam auf R.T. kommen und nach 3 d Rühren ist die Lösung klar. Nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrmaligem Umkristallisieren (CH_2Cl_2 /Ether) erhält man 1,53 g (48% d. Th.) **10** als farblose Stäbchen, Schmp. 162°C . – IR (KBr): 3110, 3060, 3020, 2950, 2930, 2900, 2830, 2240 (CN), 1740 (CO), 1590, 1510, 1345, 1250, 1090, 1030, 855, 695 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): 2,97 (m, $J = 4,4$ Hz, 1,9 Hz; 1H, H8a), 3,20 (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), 3,77 (s; 3H, CO_2CH_3), 4,00 (d, $J = 4,0$ Hz; 1H, H2), 4,32 (dd, $J = 4,0$ Hz, 0,5 Hz; 1H, H3), 5,75 (dd, $J = 9,8$ Hz, 4,2 Hz; 1H, H8), 6,25 (ddd, $J = 9,8$ Hz, 5,6 Hz, 1,9 Hz; 1H, H7), 6,33 (dd, $J = 5,6$ Hz, 0,5 Hz; 1H, H4), 6,57 (dd, $J = 11,2$ Hz, 5,6 Hz; 1H, H6), 6,68 (dd, $J = 11,2$ Hz, 5,6 Hz; 1H, H5). – MS (70 eV): $m/e = 366$ (M^+ , 4%), 335 ($\text{M}-\text{OCH}_3$, 1%), 317 ($\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 4%), 275 ($\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{OH}$, 4%), 232 (2%), 187 (27%), 134 (100%), 119 (39%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ (366,4)

Ber. C 65,57 H 4,95 N 7,65,

Gef. C 65,35 H 5,21 N 7,63.

(1 α ,8 $\alpha\alpha$)-1,8 α -Dihydro-1-cyano-2-(4-nitrophenyl)-1-azulencarbonsäuremethylester (**11a**)

135 mg (0,37 mmol) **10** und 1 g P_2O_5 werden in 15 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 75 min bei R.T. gerührt. Anschließend wird mit 100 ml CH_2Cl_2 verdünnt, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether erhält man 80 mg (65% d. Th.) **11a** als gelbe Kristalle, Schmp. $187-189^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 3120, 3090, 3020, 2970, 2930, 2850, 1740 (CO), 1590, 1570, 1510, 1340, 1245, 1105, 845 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): 3,48 (m; 1H, H8a), 3,85 (s; 3H, CO_2CH_3), 5,88 (dd, $J = 10,2$ Hz, 3,8 Hz; 1H, H8), 6,28 (m, $J = 10,2$ Hz; 1H, H7), 6,49 (m; 3H, H4 bis H6), 7,05 (s; 1H, H3), 7,73 und 8,24 (d, $J = 9,2$ Hz; 4H, Aromaten-H). – UV (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 390 (4,3), 236 (4,2) nm. – MS (70 eV): $m/e = 334$ (28%, M^+), 275 (100%, $\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 274 (34%), 229 (32%), 228 (39%), 227 (28%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (334,1)

Ber. 334,09535,

Gef. 334,09477 (MS).

(1 α ,8 $\alpha\beta$)/(1 α ,8 $\alpha\alpha$)-1,8 α -Dihydro-1-cyano-2-(4-nitrophenyl)-1-azulenmethylimidat (**11c/11d**)

Zu einer Lösung von 173 mg (0,52 mmol) **10** in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei -15°C eine Lösung von 60 mg (1,0 mmol) KOH in 35 ml Methanol gegeben. Anschließend wird die gelbe Reaktionslösung mit 40 ml Eiswasser verdünnt und mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die org. Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 173 mg (100% d. Th.) **11c**, **11d**. Das ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz) zeigt die beiden Diastereomeren **11c** und **11d** im Verhältnis 5:4. Durch Chromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Ether 4:1) und Umkristallisation (CH_2Cl_2 /Ether) konnte **11d** analysenrein erhalten werden. – **11c**: ^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz, im Gemisch mit **11d**): 3,33 (m; 1H, H8a), 3,81 (s; 3H, OCH_3), 5,87 (dd, $J = 10,1$ Hz, 3,8 Hz; 1H, H8), 6,26 (m; 1H, H7), 6,50 (m; 3H, H4 bis H6), 7,08 (s; 1H, H3), 7,70 (brs; 1H, NH), 7,68 und 8,25 (d; 4H, Aromaten-H). – **11d**: IR (KBr): 3325 (NH), 3120, 3090, 3020, 2955, 2840, 2245 (CN), 1650, 1585, 1505, 1335, 1260, 1080, 840, 680 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): 3,85 (s; 3H, OCH_3), 3,86 (m; 1H, H8a), 5,07 (dd, $J = 10,3$ Hz, 3,6 Hz; 1H, H8), 6,17 (m, $J = 10,3$ Hz; 1H, H7), 6,48 (m; 3H, H4 bis H6), 7,13 (s; 1H, H3), 7,79 (brs; 1H, NH), 7,68 und 8,25 (d; 4H, Aromaten-H). – UV (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 382 (4,1), 305 (3,9) sh, 267 (3,9) sh, 237 (4,0) nm. – MS (70 eV): $m/e = 333$

(55%, M⁺), 332 (51%, M-H), 318 (5%, M-CH₃), 301 (6%, M-CH₃OH), 275 (21%, M-C(NH)OCH₃), 255 (100%).

C₁₉H₁₅N₃O₃ (333,3)

C₁₉H₁₄N₃O₃ (M-H)

Ber. 332,10352,

Gef. 332,10360 (MS).

Diese Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert. Herrn Prof. Kisch, Universität Erlangen, und der BASF, Ludwigshafen, danken wir für Chemikalien-spenden. Die analytischen Untersuchungen wurden in der Zentralen Analytik und in der Fächeranalytik der Universität Regensburg durchgeführt: Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. E. Eibler (HPLC), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse).

- [1] 21. Mitteil. über Fulvene mit inverser Ringpolarisation; 20. Mitteil.: J. Bindl, T. Burgemeister und J. Daub, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1346.
- [2] Übersichtsartikel:
 - a) A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1978**, 165, 241;
 - b) F. Freeman, *Chem. Rev.* **80**, 329 (1980);
 - c) G. Jones, *Org. React.* **15**, 204 (1967).
- [3] Mechanistische Untersuchungen: C. F. Bernasconi, J. P. Fox und S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2810 (1980).
- [4] a) R. Gompper, W. Elser und H.-J. Müller, *Angew. Chem.* **79**, 473 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 453 (1967);
 b) H. W. Scheeren, A. J. R. van Rossum und R. J. F. Nivard, *Tetrahedron* **39**, 1345 (1983);
 c) A. A. Broekhuis, J. W. Scheeren und R. J. F. Nivard, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 6 (1980) und **100**, 143 (1981);
 d) J. Bitter, J. Leitich, H. Partale, O. E. Polansky, W. Riemer, U. Ritter-Thomas, B. Schlamann und B. Stilkerieg, *Chem. Ber.* **113**, 1020 (1980).
- [5] a) R. Huisgen und R. Schug, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7819 (1976);
 b) K. N. Houk und L. L. Munchhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 937 (1976);
 c) J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, *Chem. Ber.* **97**, 3183 (1964);
 d) J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).
- [6] R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- [7] J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer und K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **118**, 1836 (1985), und dort zitierte Beispiele.
- [8] Über die räumliche Anordnung der elektronenreichen Heptafulvene:
 - a) W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116**, 1154 (1983);
 - b) H. Bock, B. Roth und J. Daub, *Z. Naturforsch.* **39b**, 771 (1984);
 - c) W. Bauer, T. Laube und D. Seebach, *Chem. Ber.* **118**, 764 (1985).
- [9] A. Bäuml, J. Daub, W. Pickl und W. Rieger, *Chem. Ber.* **118**, 1857 (1985).
- [10] J. Daub, T. Knöchel und A. Mannschreck, *Angew. Chem.* **96**, 980 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 960 (1984).
- [11] Auszüge aus der Dissertation T. Knöchel, Universität Regensburg 1985.
- [12] Auszüge aus der Diplomarbeit S. Gierisch, Universität Regensburg 1985.
- [13] Als Regioisomere gelten hier Konstitutionsisomere, die bei Reaktionen mit gleicher Chemoselektivität entstehen.
- [14] Vgl. Diplomarbeit W. Rieger, Universität Regensburg 1982.
- [15] Über die Stereochemie von **9**: J. Zabicky, *Chem. Soc.* **1961**, 683; F. A. Bottino, G. Masa Musumarra und Z. Rappoport, *Magn. Res. in Chem.* **24**, 31 (1986).
- [16] Über [4+2]-Cycloadditionen von Verbindungen vergleichbar mit **9**, siehe:
 - a) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **30**, 179 (1977);
 - b) W. G. Dauben, A. P. Kozikowski und W. T. Zimmerman, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 515.
- [17] Zur Definition der Begriffe siehe: D. Seebach und V. Prelog, *Angew. Chem.* **94**, 696 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 654 (1982); D. Hoppe, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **30**, 1030 (1982).
- [18] *Endo* in diesem Zusammenhang bedeutet, daß beim Angriff des Alkens an das Polyen der Arylsubstituent zu den Doppelbindungen nachbarständig ist (z.B. Darstellungen **12** und **14**).
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse (Atomkoordinaten, U_{ij} der schweren Atome, vollständige Listen der Bindungslängen und -winkel, Struktur-faktortabelle) können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51741, des Zeitschriftenzitats und der Autoren beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, angefordert werden.
- [20] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr. A* **39**, 158 (1983).