

9 Experimenteller Teil

9.1 Apparatur für die Matrix-Isolation

9.1.1 Vakuum

TSH 060 der Firma PFEIFFER, bestehend aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe für das Vorvakuum und einer Turbomolekularpumpe für das Hochvakuum

9.1.2. Vakuummessung

Vakuummessstation TPG 300 der Firma PFEIFFER bestehend aus einer Pirani-Meßröhre TRP 010 (Vorvakuum) und einer Kaltkathoden-Meßröhre IKR 020 (Hochvakuum)

9.1.3 Kryostat

Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Firma AIR PRODUCTS.

9.1.4 Temperaturmessung

Thermoelement aus Gold (0.07%Fe)/Chromel. Temperaturanzeige und –steuerung erfolgte mit dem Digital Temperature Indicator/Controller 3700-ADP-E der Firma AIR PRODUCTS.

9.1.5. Fenstermaterialien

Außen: KBr, SiO₂

Innen: CsI

9.2 Spektrometer

9.2.1 IR-Spektrometer

FTIR-Spektrometer IFS 55 der Firma BRUKER mit der Software Opus 2.0 und 3.0. Die Aufnahme der Spektren erfolgte durch Akkumulation von 40 Interferogrammen mit anschließender Fourier-Transformation; Auflösung 1 cm⁻¹.

FTIR-Spektrometer IFS 25 der Firma BRUKER mit der Software Opus 2.0 und 3.0. Die Aufnahme der Spektren erfolgte durch Akkumulation von 100 Interferogrammen mit anschließender Fourier-Transformation; Auflösung 2 cm^{-1} .

9.2.2 UV-Spektrometer:

Dioden-Array-Spektrometer 8452 A der Firma HEWLETT-PACKARD. Meßbereich $\lambda = 190 \text{ nm}$ bis 820 nm , Auflösung: 2 nm .

9.3 Photolyse-Vorrichtungen:

Belichtungen mit der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ wurden mit einer 150 W -Quecksilberniederdruck-Spirallampe aus Quarzglas der Firma GRÄNTZEL mit vorgeschaltetem Vycor-Filter durchgeführt. Für Belichtungen mit der Wellenlänge $\lambda = 185 \text{ nm}$ wurde der Vycor-Filter gegen einen entsprechenden Interferenzfilter ausgetauscht.

Andere Wellenlängen wurden durch eine Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 der Firma OSRAM in Verbindung mit einem Gittermonochromator „High Intensity“ Modell 5 der Firma BAUSCH und LOMB erzeugt.

Laserstrahlung lieferte ein Excimerlaser Typ LPX 105 MC der Firma LAMBDA PHYSIK. Die Wellenlänge war dabei durch das eingesetzte Gasgemisch bestimmbar (ArF für 193 nm , KrF für 248 nm).

Die Belichtungen erfolgten im Regelfall durch das KBr-Fenster; für Wellenlängen $\lambda < 220 \text{ nm}$ wurde durch das Quarz-Fenster bestrahlt.

9.4 Pyrolyse- Vorrichtungen

Die Matrixpyrolysen wurden in einem an die Matrixapparatur angeflanschten Quarzrohr durchgeführt, durch das die zu pyrolysierende Substanz nach ihrer Verdampfung geleitet wurde. Als Ofen diente ein aufklappbarer Stahlofen mit Keramik-Innenverkleidung Typ MIK A 13/65 der Firma LEIBOLD-HERAEUS, mit dem Temperaturen bis ca. 1050°C erreicht werden konnten. Die Länge der Heizzone betrug ca. 5 cm ; das gekühlte Matrix-Fenster befand sich in etwa dem gleichen Abstand dahinter.

9.5 Matrixbildner

Das Matrixgas Argon der Firma MESSER-GRIESHEIM hatte eine Reinheit von 4.6 (99.996%) und wurde ohne Reinigung eingesetzt. Der Vorratskolben für das Argon wurde zusammen mit der Vakuumapparatur evakuiert und ausgeheizt, bevor er mit Argon befüllt wurde. Der Druck wurde dabei mit einem Bourdon-Feder-Vakuummeter der Firma LEYBOLD gemessen.

9.6 Allgemeine Hinweise zu den Synthesen

9.6.1 Spektrometer

NMR- Spektrometer: VARIAN T 60, BRUKER AC 200, AM 400 WB

IR- Spektrometer: BRUKER IFS 25

9.6.2 Schutzgas

99,99 %-iges Schweißargon der Firma MESSER-GRIESHEIM

9.6.3 Verwendete Lösungsmittel und deren Reinigung:

| | |
|------------------|--|
| Diethylether | Destillation über KOH und SICAPENT (MERCK), Aufbewahrung über Na-Draht. |
| THF | Destillation über KOH und SICAPENT (MERCK), Aufbewahrung über Na-Draht. |
| Toluol | Kochen über Na bis zur positiven Benzophenon-Ketyl-Reaktion, Destillation. |
| Methanol | Kochen über Magnesium, Destillation, Aufbewahrung über Molekularsieb 3Å. |
| Pentan | Destillation über P ₄ O ₁₀ , Aufbewahrung über Na-Draht. |
| Tetrachlormethan | Destillation über P ₄ O ₁₀ . |
| Dimethylformamid | Destillation über CaH ₂ , Aufbewahrung über Molekularsieb 4Å. |

9.7 Darstellung von den Ausgangsverbindungen:

9.7.1 Darstellung von *exo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3,4-dion (**18**)

9.7.1.1 Darstellung von Norborn-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid nach einer Vorschrift von DIELS und ALDER^[28]

31.4 g (0.32 mol) Maleinsäureanhydrid werden in 175 ml trockenem Toluol suspendiert und mit einem Eisbad gekühlt. Zu der Suspension werden nun langsam 21.15g (0.32 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zugetropft und dieses Gemisch wird eine Stunde lang gekocht. Das Lösemittel Toluol wird dann zum größten Teil abdestilliert. Das dabei ausfallende Anhydrid wird abgesaugt, mit trockenem Ether gewaschen und über Nacht im Exsiccator über Paraffin getrocknet. Eventuell nachfallendes Anhydrid wird genauso behandelt.

Ausbeute: 32.39 g DA-Anhydrid (0.19 mol, entsprechend 61% der Theorie)

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 46.1, 47.1, 52.7, 135.5, 171.1$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3011$ (m), 1855 (st), 1723 (sst), 1568 (m), 1230 (st), 1090 (st), 945 (st), 735 (st), 609 (m) cm⁻¹.

9.7.1.2 Darstellung des Esters

32,38 g des Anhydrids aus 7.1.1 (0.19 mol) werden in 80 ml trockenem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 10 Tropfen konz. H₂SO₄ wird das Gemisch 2h unter Rückfluß gekocht und danach in 100 ml Eiswasser gegossen. Die Lösung wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden mit Na₂CO₃-Lösung neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels wird fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 9.67 g des Dicarbonsäureesters (0.046mol), entsprechend 24% der Theorie.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.45$ (q, 2H), 3.2 (d, 2H), 3.3 (d, 2H), 3.63 (s, 6H), 6.25 (d, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 46.2, 48.1, 48.6, 51.5, 134.9, 172.9$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2951$ (w), 1743 (st), 1435 (m), 1342 (m), 1199 (st), 1081 (m), 946 (w), 721 (w) cm⁻¹.

9.7.1.3 Darstellung des Trimethylsilylesters nach der Vorschrift von MARTIN et al.^[29]

7,14 g (34 mmol) des Dicarbonsäureesters werden in wenig trockenem Toluol (ca. 10ml) gelöst. 3,15g Na (137 mmol) werden in 100 ml siedendem Toluol suspendiert. Sobald die Suspension auf 50°C herabgekühlt ist, werden zunächst 16,3 g Trimethylsilylchlorid (151 mmol) und anschließend der in Toluol gelöste Ester rasch zugegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird ausgeschiedenes NaCl abfiltriert, das Toluol im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 1 Torr fraktioniert destilliert. Der Trimethylsilylester geht bei 100-105°C über.

Ausbeute: 7.26 g (22 mmol, entsprechend 64% der Theorie).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.1 (s, 18H), 2.3 (s, 2H), 2.45 (s, 2H), 3.4 (s, 2H), 5.7 (s, 2H).

¹³C-NMR: δ = 0.0, 40.6, 41.9, 58.1, 161.5.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962 (m), 1714 (st), 1252 (st), 847 (vst), 736 (m) cm⁻¹.

9.7.1.4 Umsetzung des Trimethylsilylesters zu *exo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3,4-dion (18)

5.22 g des Trimethylsilylesters (16 mmol) werden in 35 ml wasserfreiem Pentan gelöst. 2.46 g Brom (16 mmol) werden in 20 ml wasserfreiem Pentan gelöst. Nach dem Herabkühlen der Trimethylsilylesterlösung auf -60°C wird die Bromlösung bei dieser Temperatur langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere 12h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Das Pentan wird aus der so erhaltenen, intensiv rote Lösung abgezogen. Der Rückstand wird mit trockenem CCl₄ versetzt, und die Lösung wieder eingengt. Das zurückbleibende Öl wird zweimal durch Umkondensation bei 0.0001 Torr und ca. 50°C gereinigt.

Ausbeute: 0.465 g (3 mmol, entsprechend 14% der Theorie).

Das erhaltene Diketon ist sehr luft- licht- und feuchtigkeitsempfindlich.

¹H-NMR (CDCl₃): 1.6 (m, 2H), 3.4 (m, 2H), 3.7 (m, 2H), 6.2 (m, 2H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3004 (w), 3000 (w), 1791 (st), 1760 (st), 1331 (m), 1107 (m), 842 (m), 773 (m) cm⁻¹.

9.7.2 Darstellung von Bisdiazooacetyl (**24**)

9.7.2.1 Darstellung einer Diazomethanlösung

74 ml 40% KOH werden mit 210 ml Ether überschichtet. Dann werden 21.5 g Nitrosoharnstoff gelöst, wobei die Temperatur nicht über 5° C steigen darf (Eisbadkühlung). Nach 10 min wird die organische Phase abdekantiert und 3h lang über KOH (fest) getrocknet.

9.7.2.2 Darstellung von Bisdiazooacetyl (**24**)

Die Diazomethanlösung aus 7.2.1 wird in einem ausgeheizten 500 ml-Zweihalskolben mit Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, Tropftrichter und Ar-Aufsatz vorgelegt. 3 ml Oxalylchlorid werden in 30 ml trockenem Ether gelöst und unter Eiskühlung langsam zur Diazomethan-Lösung getropft. Zur Aufarbeitung wird das Lösemittel zum großen Teil abdestilliert, dabei fallen gelbliche Kristalle aus, die abfiltriert werden.

9.7.3 Darstellung von Quadratsäuremonochlorid (**26**)

9.7.3.1 Darstellung von Quadratsäuredichlorid (**13**) nach einer modifizierten Vorschrift von BOCK, RIED und STEIN^[30]

4 g (0.035 mol) Quadratsäure werden mit 6.4 ml (entsprechend 10.43 g) (0.088 mol) Thionylchlorid in einen ausgeheizten 50 ml Einhalskolben mit Intensivkühler und Argon-Aufsatz gegeben. Unter Argon wird ein Tropfen DMF zugegeben und für 4 h unter Rückfluß gekocht. Dabei verfärbt sich das Gemisch gelblich. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges SOCl₂ abdestilliert, bis ein gelblicher, öliger Rückstand übrig bleibt. Durch anschließende Sublimation erhält man Quadratsäuredichlorid in tiefgelben, plättchenförmigen Kristallen.

Ausbeute: 3.59 g (0.024 mol, entsprechend 68 % der Theorie).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1814 (st), 1534 (m), 1173 (m), 502 (m) cm⁻¹.

Quadratsäuredichlorid ist sehr feuchtigkeits- und lichtempfindlich.

9.7.3.2 Darstellung von **26** aus Quadratsäuredichlorid (**13**) nach einer Vorschrift von SCHMIDT und MAIBAUM^[21b]

1.8 g (12 mmol) Quadratsäuredichlorid werden in 30 ml THF gelöst, mit 1 ml Wasser versetzt und für 30 min zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels wird der feste Rückstand zweimal zur Reinigung im Ölpumpenvakuum bei 60°C sublimiert.

9.7.4 Darstellung von Semiquadratsäureamid (**48**)

9.7.4.1 Darstellung von Quadratsäureamidchlorid (3-Amino-4-chlorcyclobuten-1,2-dion) nach einer Vorschrift von SCHMIDT et al.^[21a]

5,25 g (35 mmol) Quadratsäurechlorid (**13**) werden in 50 ml THF gelöst und in einem ausgeheizten Einhalskolben mit Gashahn, Intensivkühler und Argon-Aufsatz vorgelegt. Unter Schutzgas wird die Lösung auf 0°C gekühlt und innerhalb von 5 min. im Ar-Strom werden 4,52 g (35 mmol) Hexamethyldisilazan (ca. 6 ml) zugetropft. Nach beendigter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der entstandene Rückstand in Eisessig umkristallisiert. Man erhält Quadratsäureamidchlorid in hellbraunen Kristallen. Schmelzpunkt: 179°C (Zers.) [Lit.^[21a]: 180°, Zers.].

Ausbeute: 1.91 g (14 mmol, entsprechend 41 % der Theorie).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3358 (st), 3075 (m), 1804 (st), 1730 (st), 1656 (vst), 1570 (st), 1362 (m), 1190 (m), 668 (m), 504 (w) cm^{-1} .

¹³C-NMR(DMSO-d₆): δ = 151.9, 183.3, 185.9, 193.1.

9.7.4.2 Darstellung von Semiquadratsäureamid (**48**) nach einer Vorschrift von SCHMIDT und MAIBAUM^[21b]

1.91 g (14 mmol) Quadratsäureamidchlorid (aus 3.1) werden zusammen mit 0.19 g Pd (3-%ig auf Kohle) in 90 ml Eisessig in einem 100 ml Zweihalskolben mit Ar-Aufsatz und Magnetrührstäbchen gelöst. Die Lösung wird auf 50°C erwärmt, zweimal mit Wasserstoff gesättigt und für 24 h unter Rühren in einer Hydrierapparatur hydriert. Nimmt die Lösung nicht mehr spürbar Wasserstoff auf, wird der Katalysator abfiltriert, das Lösemittel im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal aus

Ethanol umkristallisiert. Man erhält **48** in beigen Blättchen. Schmelzpunkt: 168°C (Zers.) [Lit.^[21b]: 170°C].

Ausbeute: 0.16 g (1.6 mmol, entsprechend 12% der Theorie; Lit: 14%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3358 (st), 3076 (m), 1803 (st), 1731 (st), 1666 (st), 1570 (st), 1363 (m), 1193 (w), 668 (m) cm^{-1} .

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 154.9, 186.3, 190.8, 197.7.

9.7.5 Darstellung von Propiolsäureamid (**46**) nach einer Vorschrift von TRUCE und TICHENOR^[25]

2.1 g (0.025 mol) Propiolsäuremethylester werden in einem ausgeheizten 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Trockeneiskühler und Ar-Aufsatz vorgelegt. Nachdem die Apparatur auf -78°C herabgekühlt ist, werden ca. 20 ml Ammoniak einkondensiert. Das Gemisch wird für 24 h bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam aufgetaut. Der Rückstand wird zur Reinigung bei 0.8 Torr und 0°C sublimiert.

Ausbeute: 1.64 g (0.024 mol, entsprechend 95% der Theorie).

9.7.6 Darstellung von Methylsemiquadratsäureamid (**53**)

9.7.6.1 Darstellung von Quadratsäurediethylester

3 g (26.3 mmol) Quadratsäure (**5**) werden mit 50 ml Ethanol und 20 ml CHCl₃ am Wasserabscheider solange unter Rückfluß gekocht, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Dann werden das Lösemittel und überschüssiges Ethanol abdestilliert und der Rückstand wird fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 1.67 g (9.8 mmol, entsprechend 37% der Theorie) .

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2986 (m), 1812 (st), 1733 (sst), 1605 (sst), 1483 (st); 1424 (st), 1383 (at), 1294 (st), 1092 (m), 1026 (m), 855 (w), 817 (m) cm^{-1} .

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.6, 70.6, 184.3, 189.3 .

9.7.6.2 Darstellung von Methylsemiquadratsäureamid (**53**) nach einer veränderten Vorschrift von TREIBS, JACOB und TRIBOLLET^[26]

0.32 g Magnesium (13.3 mmol) werden in 10 ml trockenem Ether in einem ausgeheizten 50 ml Zweihalskolben mit Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, und Ar-Aufsatz vorgelegt. Dann werden 1.74 g (12.25 mmol) Methyljodid in 10 ml trockenem Ether langsam dazugetropft.

1.67 g (9.8 mmol) Quadratsäurediethylester werden in 20 ml trockenem Ether gelöst und in einem ausgeheizten 100 ml - Zweihalskolben mit Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, Ar-Aufsatz und Tropftrichter vorgelegt. Der Tropftrichter wird unten mit Glaswolle ausgestopft und dann mit der Grignard-Lösung befüllt, die nun langsam zu dem Quadratsäureester zugetropft wird. Dann wird noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit wäßriger NH₄Cl-Lösung zersetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase wird im Perforator extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösemittels wird das Rohprodukt zunächst aus Essigsäureethylester umkristallisiert und die so erhaltenen Kristalle dann im Ölpumpenvakuum bei 120°C sublimiert.

Ausbeute: 0.217 g (1.96 mmol, entsprechend 20% der Theorie).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 9.1, 169.3, 185.8, 191.7, 195.1.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2.18 (s, 3H), 8.53 (d, 2H).

9.7.7 Darstellung von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**)

9.7.7.1 Darstellung von N,N-Dimethyl-semiquadratsäureamidchlorid

1g (6.6 mmol) Quadratsäuredichlorid (**13**) werden in 15 ml trockenen THF gelöst und in eine trockene Apparatur, bestehend aus einem 50 ml Zweihalskolben mit Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, Gashahn und Ar-Aufsatz vorgelegt. Nach dem Zutropfen von 0.5 g (6.6 mmol) Bismethylaminosilan in 10 ml trockenem THF wird das Gemisch für 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit Eiswasser hydrolysiert und die etherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird zweimal ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand zur Reinigung bei 100°C Badtemperatur im Vakuum sublimiert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2943 (w), 1826 (m), 1733 (st), 1642 (vst), 1356 (st), 1168 (st),
1018 (m), 798 (m), 504 (m) cm^{-1} .

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 39.4, 150.9, 179.5, 185.1, 190.8.

9.7.7.2 Darstellung von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**)

0.55 g (3.17 mmol) des Semiquadratsäureamids aus 6.1 werden in 15 ml trockenen THF gelöst und in einer ausgeheizten Apparatur aus 50 ml Zweihalskolben, Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, Ar-Aufsatz und zusätzlichem Hahn vorgelegt. In weiteren 10 ml trockenen THF werden 0.805 g $\text{LiAl}(\text{tert-BuO})_3\text{H}$ gelöst und über eine Spritze mit Kanüle langsam zu dem Amid zugespritzt. Dieses Gemisch wird für 2 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen vorsichtig mit Eiswasser hydrolysiert. Ausfallendes $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird mit H_2SO_4 wieder aufgelöst. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige wird zweimal ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum bei ca. 60°C sublimiert. Ausbeute: 0.104 g (1.02 mmol entsprechend 32% der Theorie).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.1 (s, 3H), 3.4 (s, 3H), 7.88 (s, 1H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 38.7, 41.2, 151.1, 184.2, 189.5, 194.1.

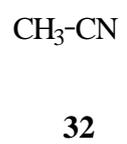
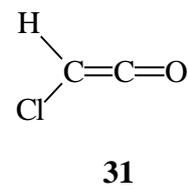
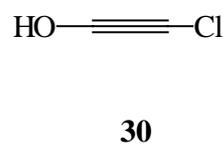
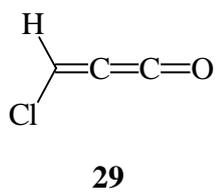
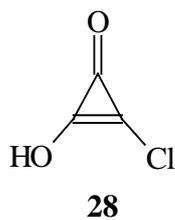
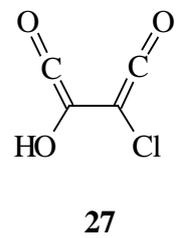
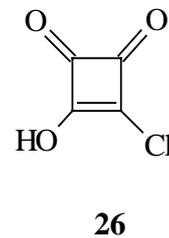
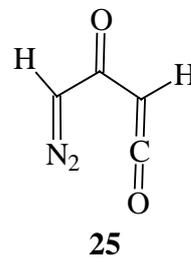
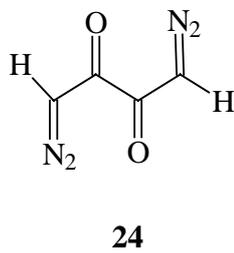
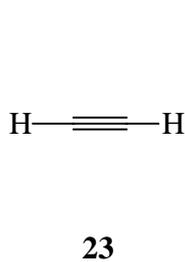
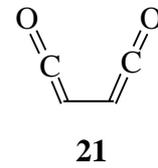
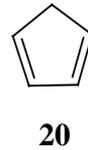
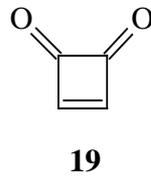
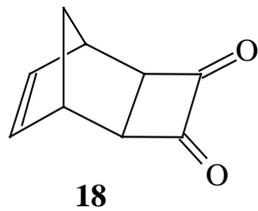
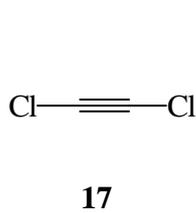
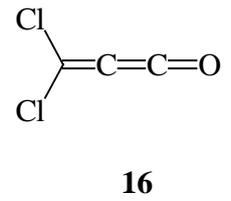
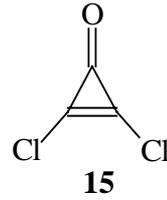
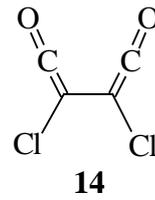
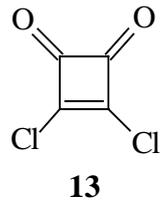
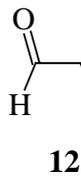
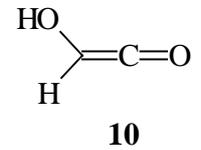
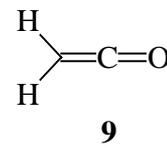
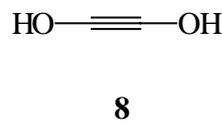
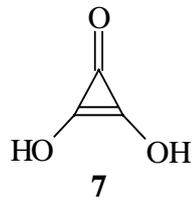
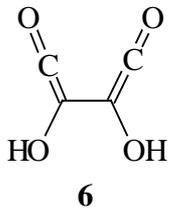
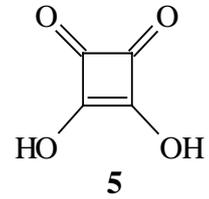
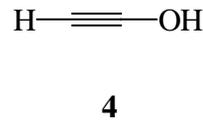
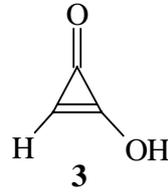
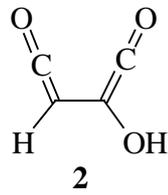
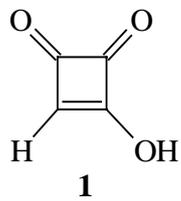
10 Literaturverzeichnis

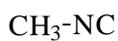
- [1] L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* **1971**, *90*, 265-268.
- [2] R. Hochstrasser, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 183 - 185.
- [3] G. Maier, C. Rohr, *Liebigs Ann.* **1996**, , 307 – 309.
- [4] M. Diem, B. G. MacDonald, E. K. C. Lee, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2227 - 2232.
- [5] I. Mincu, M. Hillebrand, A. Allouche, M. Cossu, P. Verlaque, J. P. Aycard, J. Pourcin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16045 – 16052.
- [6] a) E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
b) I. Norman, G. Porter, *Nature* **1954**, *174*, 508 - 509.
- [7] G.N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2801 – 2808.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 94*, Revision D.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [9] H.-D. Martin, A. Oftring, R. Iden, E. Schwichtenberg, H.J. Schiwiek, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 841 – 844.
- [10] G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayraç, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2192 – 2201.
- [11] D. Semmigsen, P. Groth, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7238 – 7239.
- [12] R. G. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2389 – 2390.
- [13] a) H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 425-442.
b) H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7681 – 7685.
c) M. Bogey, J.-L. Destombes, J.-M. Denis, J.-C. Guillemin, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *115*, 1 - 14.
d) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 518 – 540.
e) H. Bock, R. Dammel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1971 – 1985.

- f) J.C. Guillemin, J.-M. Denis, M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll,
Tetrahedron **1988**, *44*, 4447 – 4455.
- [14] G. Maier, C. Schmidt, H.-P. Reisenauer, E. Endlein, D. Becker, J. Eckwert,
B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Chem. Ber* **1993**, *126*, 2337 – 2352.
- [15] a) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates, I. G. Csizmadia,
Int. Quant. Chem. **1977**, *12*, 355 – 368.
b) L. Lohr, Jr., M. Hanamura, K. Morokuma,
J. Am. Chem. Soc. **1983**, *105*, 5541 – 5547.
c) E. U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2971 – 2978.
- [16] a) C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1111 – 1112.
b) O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky,
J. Am. Chem. Soc. **1973**, *95*, 614 – 615.
c) G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayrac, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 252 – 253.
d) S. Masamune, F. A. Souto-Bachiller, T. Machiguchi, J. E. Bertie,
J. Am. Chem. Soc. **1978**, *100*, 4889 – 4891.
e) G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317 – 341.
- [17] a) H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 52 – 63.
b) E. G. Lewars, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 519 – 534.
- [18] a) T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 1519 – 1520.
b) T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees,
J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, **1975**, 1 – 8.
c) T. L. Gilchrist, C. W. Rees, C. Thomas,
J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, **1975**, 8 – 11.
- [19] B. van Baar, W. Koch, C. Lebrilla, J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz,
Angew. Chem. **1986**, *98*, 834-835.
- [20] C. Wentrup, H. Briehl, P. Lorencak, U. J. Vogelbacher, H.-W. Winter, A. Maquestiau,
R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *100*, 1337-1343.
- [21] a) A. H. Schmidt, W. Plaul, A. Aimène, M. Hotz, M. Hoch,
Liebigs Ann. Chem. **1985**, 1021 – 1035.
b) A. H. Schmidt, H. Maibaum, *Synthesis* **1987**, 134 – 137.
- [22] T. Kobayashi, *Z. physik. Chem.* **1976**, *99*, 97-106.

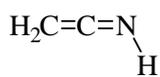
- [23] D. R. Lide, Jr., *Tetrahedron* **1962**, *17*, 125 - 134.
- [24] I. N. Levine, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2326 - 2326.
- [25] W. A. Truce, G. J.W. Tichenor, *J. Org. Chem.* **1972**, *57*, 2391-2395.
- [26] A. Treibs, K. Jacob, R. Tribollet, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *741*, 101 – 108.
- [27] B. De Corte, J.-M. Denis, N. De Kimpe, *J.Org.Chem.*, **1987**, , 1147 – 1149.
- [27] O. P. H. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98 - 122.
- [29] H.-D. Martin, H.-J. Schiwiek, J. Spanget-Larsen, R. Gleiter,
Chem. Ber. **1978**, *111*, 2257 – 2262.
- [30] H. Bock, W. Ried, U. Stein, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 673 – 683.

11 Formelverzeichnis

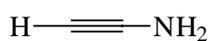




33



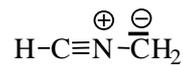
34



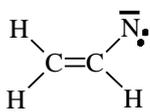
35



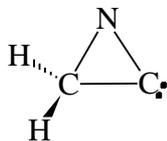
36



37



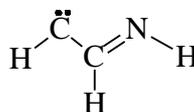
38



39



40



41



42



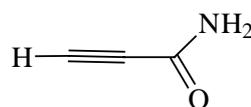
43



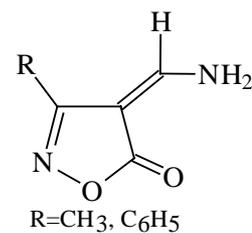
44



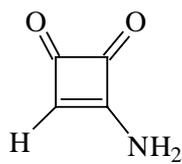
45



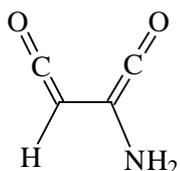
46



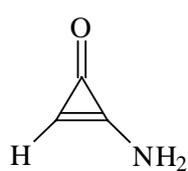
47



48



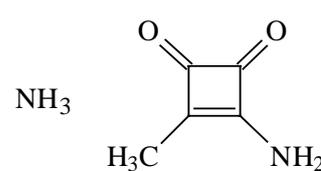
49



50

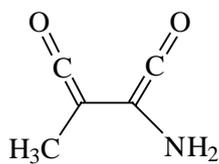


51

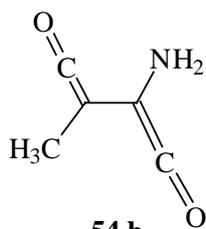


52

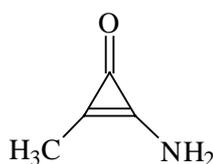
53



54 a



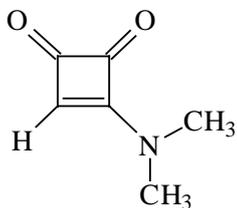
54 b



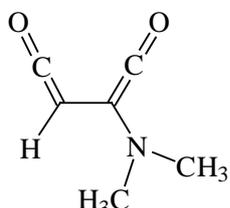
55



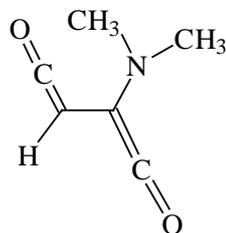
56



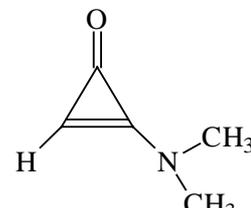
57



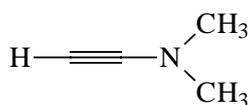
58 a



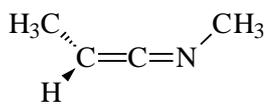
58 b



59



60



61