

Für wertvolle technische Mitarbeit danken wir Frau *V. von Arn* und den Herren *H. R. Keller* und *B. Sundermann*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, Recommendations, *J. biol. Chemistry* **247**, 977 (1972).
- [2] *R. Schwyzer & W. Rittel*, *Helv.* **44**, 159 (1961).
- [3] *H. Klostermeyer & E. Schwertner*, *Z. Naturforsch.* **28b**, 334 (1973).
- [4] *P. Sieber & B. Iselin*, *Helv.* **51**, 614, 622 (1968).
- [5] *P. Sieber & B. Iselin*, *Helv.* **52**, 1525 (1969).
- [6] *F. L. Scott*, *Chemistry & Ind.* **224** (1959).
- [7] *V. J. Shiner, Jr., W. Dowd, R. D. Fisher, S. R. Hartshorn, M. A. Kessick, L. Milakofsky & M. W. Rapp*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4838 (1969).
- [8] *P. Sieber, B. Kamber, A. Hartmann, A. Jöhl, B. Riniker & W. Rittel*, *Helv.* **57**, 2617 (1974).
- [9] *G. Amiard & B. Goffinet*, *Bull. Soc. chim. France* **1133** (1957).
- [10] *B. Bezas & L. Zervas*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 719 (1961).
- [11] *B. Kamber*, *Helv.* **54**, 398 (1971).

117. Selektive Synthesen mit Organometallen IV¹⁾: Gezielte Hydroxylierung von Allylstellungen

von **Günter Rauchs** und **Manfred Schlosser**

Institut de Chimie Organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

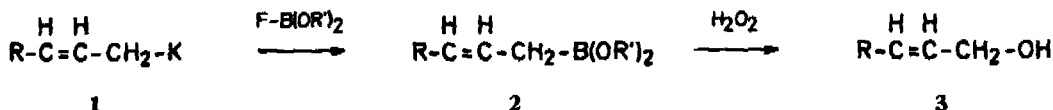
(21. 2. 75)

Summary. Conversion of alkenes into 2-alken-1-ols of predictable constitution and configuration can be readily achieved via alkenylpotassium and boronic ester intermediates.

Die gute Zugänglichkeit von Allylmetall-Verbindungen [2–4] lud dazu ein, ihre Abwandelbarkeit durch mancherlei elektrophile Agentien [5] zu erkunden. Aus methodischen Gründen reizte besonders der Ersatz des Metalls durch eine Hydroxyl-Gruppe. Mit Schwierigkeiten musste man rechnen. In Einzelfällen war es ja schon gelungen, Organometall-Verbindungen durch Behandeln mit Luftsauerstoff in die entsprechenden Alkohole oder Phenole zu überführen; die Ausbeuten befriedigten jedoch selten und meist herrschten Stör- und Ausweichreaktionen vor [6–9]. Diese Erfahrung bestätigte sich, als wir (*Z*)-2-Buten-1-yl-kalium [3] zu oxydieren versuchten. Das erhoffte (*Z*)-2-Buten-1-ol war nur als Nebenbestandteil eines Substanzgemisches nachzuweisen, und das Ergebnis besserte sich nicht, als man Nitrobenzol [10] [11] sowie Peroxide [12] [13] oder Perester [13] [14] anstelle des Sauerstoffes als Oxydationsmittel einsetzte.

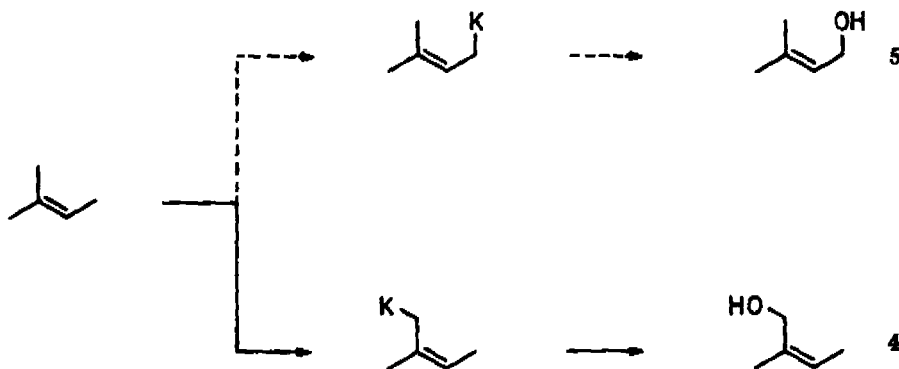
Offenbar verlangen die empfindlichen und umwandlungsfreudigen Allyl-Derivate ein schonenderes Vorgehen. Als recht brauchbar erwies sich nun ein zweistufiges Verfahren, das zunächst die Organometall-Verbindung **1** mit Fluordimethoxyboran zu einem Boronsäureester **2** kondensiert und diesen dann mit Wasserstoffperoxid unter Freisetzung eines Allylalkohols **3** spaltet. Ausgehend von 2-Buten (*Z/E*-Gemisch) gelangten wir so in 50% Ausbeute zu recht reinem (*Z*)-2-Buten-1-ol (**3**; R = H).

¹⁾ III. Mitt.: s. [1].



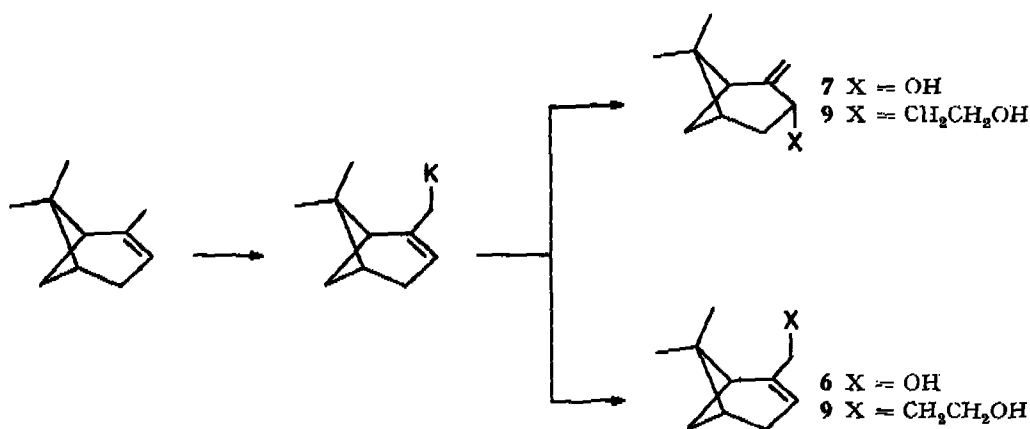
Besteht überhaupt Bedarf an einer solchen Methode? Auf den ersten Blick gesehen, kaum. (Z)-2-Alken-1-ole sind aus 2-Alkin-1-olen zuverlässig durch *Lindlar*-Hydrierung erhältlich. Darüberhinaus bestehen schon zahlreiche andere Möglichkeiten für den unmittelbaren Austausch eines allylständigen Wasserstoffatoms gegen Hydroxyl oder eine davon abgeleitete funktionelle Gruppe: Photooxygenierung [15] [16], Selendioxid-Oxydation [17] [18], Allylbromierung mit N-Brom-succinimid [19] und nachfolgende Halogen-Verdrängung durch Natriumacetat, Einwirkung von Bleitetraacetat [20] [21] oder Quecksilberdiacetat [22] sowie Einführung einer Acyloxy(Aroyloxy)-Gruppe durch schwermetall-katalysierten Zerfall von Persäureestern [23]. Schliesslich bietet die base-katalysierte Öffnung von Oxiranen [24–26] einen neuen, recht nützlichen Zugang zu Allylalkoholen bestimmten Strukturtyps.

Die Nachteile aller dieser Verfahren werden am deutlichsten sichtbar, sobald wir uns die Aufgabe stellen, einen im Olefinteil verzweigten Allylalkohol regio- und stereoselektiv herzustellen, etwa das vielseitig verwendbare (Z)-2-Methyl-2-buten-1-ol (4) [1]. Keine der literaturbekannten Methoden vermag dieses Problem befriedigend zu bewältigen. Dagegen gelang es mühelos, das Ziel ausgehend von 2-Methyl-2-buten (Trimethyläthylen) im Verlauf von Metallierung, Gleichgewichtseinstellung, Dialkoxyborierung und Oxydation zu erreichen (Ausbeute: 65% 4; daneben <8% Isomere). Das stellungsisomere 3-Methyl-2-buten-1-ol (Prenol; 5) entstand nur in ganz untergeordnetem Ausmass (<2%), da der statistische Faktor ebenso wie die geringere induktive Abschirmung den metallierenden Angriff auf die geminalen Methyl-Gruppen begünstigen.



Ganz einheitlich verlief auch die Umsetzung mit (1R, 5R)- α -Pinen. Erwartungsgemäss [3] [27] vollzog sich der Wasserstoff/Metall-Austausch nur an der allylständigen Methyl-Gruppe, und die elektrophile Substitution des Organokalium-Zwischenproduktes geschah nahezu ausschliesslich am exocyclischen Ende des Allyl-Systems.

Deshalb führte die Oxydation mit Wasserstoffperoxid ganz überwiegend (42%) zum (1*S*, 5*R*)-Myrtenol (6); (1*R*, 3*R*, 5*S*)-*trans*-Pinocarveol (7) trat nur als unbedeutendes Nebenprodukt (1%) auf.



Umso weniger ist es gegenwärtig verständlich, weshalb diese Regioselektivität wieder verloren ging, als man das α -Pinenyl-kalium mit Oxiran versetzte statt es der Dialkoxyborierung und anschliessenden Oxydation zu unterwerfen. Es entstanden nebeneinander 2-(10- α -Pinenyl)-äthanol (8; 25%) und 2-(3- β -Pinenyl)-äthanol (9; 13%).

Die materielle Unterstützung unserer Forschungsarbeiten seitens des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern (Projekt 2.0530.73), verdient Dank und Anerkennung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise: s. [3] [28].

Für die polarimetrischen Messungen fand ein Perkin-Elmer-Spektrometer Typ 141 Verwendung.

1. Herstellung von Fluordimethoxyboran. – In Anlehnung an eine Vorschrift zur Herstellung von Chlordinmethoxyboran [29], wurde das Fluordimethoxyboran durch allmähliches Zusammenmischen von 14,2 g (0,1 mol) Bortrifluorid-Diäthylätherat und 20,1 g (0,2 mol) Trimethylborat bereitet. Die Destillation lieferte 21 g einer farblosen Flüssigkeit mit engem Siedebereich (46–48°): Ausb. 76%.

2. Metallierungen und Abwandlungen. – a) (*Z*)-2-Buten-1-ol (3). 6,0 g (110 mmol) (*E*)-2-Buten, 5,6 g (50 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat und eine 1,05*M* Pentan-Lösung von *sec*-Butyllithium (50 mmol), bei –78° vereinigt und während 1 Std. auf 25° aufgewärmt, gaben nach 6 Std. Rühren bei 25° eine orangebraune Suspension. Bei –78° wurde sie mit 25 ml vorgekühltem Tetrahydrofuran versetzt und 15 Min. später mit 5,1 g (55 mmol) Fluordimethoxyboran. Nach 1 Std., als der Ansatz entfärbt war, fügte man – weiterhin stets bei –78° – 3*N* Natronlauge (20 ml; 60 mmol) und 30%ige, wässrige Hydrogenperoxid-Lösung («Perhydrol»; 6,0 ml; 60 mmol) hinzu. Nach Aufwärmen auf 25° wurde 6 Std. gerührt, sodann die wässrige Schicht mit Kochsalz gesättigt und erneut 15 Std. gerührt. Die Aufarbeitung geschah folgendermassen: Zugabe von 20 ml Äther, Abtrennen der wässrigen Schicht, Ausschütteln mit gesättigter Kochsalz-Lösung (2 × 20 ml), Rückextraktion der anorganischen Phase mit Äther (20 ml), neuerliches Waschen mit Sole (2 × 20 ml) und neuerliches Ausziehen mit Äther (20 ml); sodann Trocknen, Filtrieren und Eindampfen (über eine Widmer-Kolonnc) der gesammelten organischen

Extrakte. Aus dem Rückstand gingen im Siedebereich 77–123° 2,2 g einer Flüssigkeit über. Die gas-chromatographische Analyse (2,5 m, 20% C-20-M, 80° → 120°; 50 m, XF 1105, Kapillarsäule*, 35°; Verweilzeitvergleich anhand authentischer Substanzen) ergab folgende Zusammensetzung: (Z)-2-Buten-1-ol (3; 50%), (E)-2-Buten-1-ol (2%), 1-Buten-3-ol (7%) sowie Lösungsmittelspuren.

b) (Z)-2-Methyl-2-buten-1-ol (4). 50 mmol *sec*-Butyllithium wurden, nachdem das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen worden war, in 10 g (0,14 mol) vorgekühltem 2-Methyl-2-buten aufgelöst. Man fügte 5,6 g (50 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat zu, liess 12 Std. bei 25° kräftig rühren, versetzte bei –78° mit 20 ml kaltem Tetrahydrofuran und behandelte nacheinander, wie oben beschrieben, mit je 60 mmol Fluordimethoxyboran sowie alkalischem Hydrogenperoxid. Das Rohprodukt, auf die geschilderte Weise (s. oben) abgetrennt, erwies sich als weitgehend einheitlich. Laut GC. (2,5 m, 20% C-20-M, 90°; 2 m, 5% AgNO₃ + 15% Adiponitril*, 70°) enthielt die im Siedebereich 134–138° aufgefangene Fraktion hauptsächlich (Z)-4 (Ausb. 58%) und daneben kleine Mengen von 2-Äthyl-2-propen-1-ol¹⁾ (Ausb. ~3%), 3-Methyl-3-buten-2-ol (Ausb. ~3%) sowie 3-Methyl-2-buten-1-ol («Prenol»; Ausb. <2%). Die Identifizierung gelang einwandfrei durch gas-chromatographischen Vergleich (2,5 m, 20% C-20-M, 100°; 2 m, 5% AgNO₃ + 15% Adiponitril*, 70°) mit authentischen Substanzen²⁾ oder aufgrund analytischer und spektroskopischer Daten, die von präparativ gas-chromatographisch (3 m, 20% C-20-M*, 110°) gesammelt, reinen oder wenigstens angereicherten Produktproben erhalten wurden.

2-Äthyl-2-propen-1-ol: ¹H-NMR.: δ = 4,96 und 4,80 (2 br. s, 2 olefin. H); 3,98 (s, verbreitert, sauerstoff-benachbarte Methylen-Gruppe); 3,16 (s, 1-Hydroxyl-H); 2,07 (q, *J* = 7,5 Hz, andere Methylen-Gruppe) und 1,06 ppm (t, *J* = 7,5 Hz, Methyl-Gruppe).

C₈H₁₆O (86,1) Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 70,06 H 11,96%

Daneben liess sich noch 1% (Z)-2-Buten-1-ol nachweisen (GC.- und NMR.-Vergleich); es dürfte aus 2-Buten, dem Produkt einer LiH-Abspaltung aus *sec*-Butyllithium, hervorgegangen sein.

c) Myrtenol (6). Einen Ansatz, bestehend aus 24 ml einer 1,05M Petroläther-Lösung von *sec*-Butyllithium (25 mmol), 3,1 g (27 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat und 3,8 g (25 mmol) (+)-α-Pinen, liess man nach dem Mischen bei –78° im Verlauf von 3 Std. wieder auf 25° erwärmen. Nach weiteren 40 Std. Rühren wurde, wie in Abschnitt a) geschildert, mit je 27 mmol Fluordimethoxyboran und Perhydrol behandelt, die Produkte durch mehrfache Verteilung zwischen Äther und kochsalz-gesättigtem Wasser abgetrennt und schliesslich durch Destillation isoliert; Sdp. 99–102°/8 Torr; Ausb. 1,6 g. Laut analytischer GC. (2,5 m, 20% C-20-M, 150°; 2,5 m, 20% SE-30, 130°) handelte es sich um ein Stoffgemisch im Verhältnis 97:3. Die Trennung gelang präparativ gas-chromatographisch (3 m, 20% C-20 M*, 145°). Das Hauptprodukt erwies sich als Myrtenol (6; [α]_D²⁰ + 47,5°; maxim. lit. wert [31]: + 49,7°³⁾); die Begleitsubstanz war Pinocarveol (7).

6: MS.: *m/e* = 152 (2,7%, M⁺); 91 (100%). – IR.: $\tilde{\nu}$ = 3300 (s, br., O–H); 1055 + 1015 (sh) + 990 (*m*, >C=O) und 800 cm^{–1} (*m*, C=CH–). ¹H-NMR.: δ = 5,43 (s, stark verbreitert, 1 olefin. H); 3,88 (*m*, schlank, Feinaufspaltung, sauerstoff-benachbarte Methylen-Gruppe); 3,01 (s, Hydroxyl-H); 2,2 (*m*, allyl-ständige Methylen-Gruppe, 1 H der anderen Methylen-Gruppe sowie 2 Methin-Gruppen); 1,19 (d, *J* = 8,5 Hz, restlicher H der Methylen-Gruppe im Cyclobutan-Ring,

¹⁾ Offenbar als Folge einer teilweisen Isonomerisierung von 2-Methyl-2-buten zu 2-Äthyl-propen (aus welchem es mit der beschriebenen Borierung/Oxydations-Methode unmittelbar erhältlich ist; 95%) entstanden (vgl. auch [3], S. 1571). Ein grösserer Überschuss an 2-Methyl-2-buten vermag den Anteil dieses Nebenproduktes weiter herabzusetzen.

²⁾ (Z)-4: vgl. [1]; 2-Äthyl-2-propen-1-ol: s. Fussnote 1); 3-Methyl-3-buten-2-ol: auf unabhängige Weise gewonnen aus 2-Methylallyl-tetrahydropyranyl-äther durch Metallierung. Behandeln mit Methyljodid und saurer Hydrolyse oder aus 3-Methyl-3-buten-2-on durch Reduktion mit LiAlH₄/AlCl₃ [30].

³⁾ Zu berücksichtigen ist die unvollkommene Enantiomerenreinheit der handelsüblichen Terpene. Der spezifische Drehwert des von uns eingesetzten α-Pinens betrug [α]_D²⁰ + 49,4°; hochgereinigtes Material [32] besitzt dagegen ein [α]_D²⁵ + 52,4°.

vermutlich *exo*-ständig zur *gem*-Dimethyl-Gruppierung) und 1,29 sowie 0,83 ppm (2 s, 2 Methyl-Gruppen).

$C_{10}H_{16}O$ (152,2) Ber. C 78,90 H 10,59% Gef. C 78,97 H 10,66%

7: MS.: $m/e = 152$ (2%, M^+); 150 (7%); 92 (100%). - IR. (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3350$ (br. s, O—H); 1000 (s, C—O) und 890 cm^{-1} (s, $>C=CH_2$). - 1H -NMR.: $\delta = 4,94$ und $4,75$ (2 s, 2 olefin. H); $4,33$ (d, $J = 7$ Hz, sauerstoff-benachbarte Methin-Gruppe); $2,4 + 2,0 + 1,7$ (3 br. m, je 2 andere Methylen- und Methin-Gruppen und 1 Hydroxyl-H); $1,28$ und $0,63$ ppm (2 s, 2 Methyl-Gruppen).

$C_{10}H_{16}O$ (152,2) Ber. C 78,90 H 10,59% Gef. C 78,70 H 10,46%

d) 2-Pinenyl-äthanol (8 und 9). Ein wie in Abschnitt c) beschriebener Ansatz wurde bei -78° mit ungefähr 1 g ($\sim 0,2$ mol) Äthylenoxid (statt Fluordimethoxyboran und Perhydrol) behandelt und während 1 Std. auf 25° aufgewärmt. Erschöpfende Verteilung zwischen Äther und kochsalz-gesättigtem Wasser (s. Abschnitt a)) mit nachfolgender Destillation lieferte 3,3 g eines farblosen, viskosen Öles, das aus zwei Komponenten im Verhältnis 66:34 bestand (2,5 m, 20% C-20-M, 170° ; 2,5 m, 20% SE-30, 180°).

$C_{10}H_{20}O$ (180,3) Ber. C 79,94 H 11,19% Gef. C 79,77 H 11,20%

Die Spektren der präparativ gas-chromatographisch (3 m, 20% C-20-M*, 170°) getrennten Reinsubstanzen erlaubten, die Strukturen 8 bzw. 9 zuzuordnen.

8: MS.: $m/e = 180$ (19%, M^+); 92 (100%). - IR. (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3330$ (s, br., O—H) und 1055 cm^{-1} (s, C—O). - 1H -NMR.: $\delta = 5,19$ (s, stark verbreitert, 1 olefin. H); $3,54$ (t, $J = 6$ Hz, sauerstoff-benachbarte Methylen-Gruppe); $2,58$ (s, 1 Hydroxyl-H); $2,1$ und $1,6$ (m, 2 Methin-Gruppen und 7 H von Methylen-Gruppen); $1,16$ (d, $J = 8,5$ Hz, restlicher H einer Methylen-Gruppe) und $1,26$ sowie $0,83$ (2 s, 2 Methyl-Gruppen).

9: MS.: $m/e = 180$ (21%, M^+); 119 (53%); 40 (100%). - IR.: $\tilde{\nu} = 3330$ (s, br., O—H); 1645 (m, C=C); 1065 (s, C—O) und 885 cm^{-1} (m, $C=CH_2$). - 1H -NMR.: $\delta = 4,7$ (m, 2 olefin. H); $3,67$ (t, $J = 6,5$ Hz, sauerstoff-benachbarte Methylen-Gruppe); $2,4$ und $1,8$ (2 br. m, restliche Methylen- und Methin-Gruppen); $2,08$ (s, 1 Hydroxyl-H) und $1,25$ sowie $0,74$ ppm (2 s, 2 Methyl-Gruppen).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Schlosser & E. Hammer, *Helv.* 57, 2547 (1974).
- [2] M. Schlosser & J. Hartmann, *Angew. Chem.* 85, 544 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 439 (1973).
- [3] M. Schlosser, J. Hartmann & V. David, *Helv.* 57, 1567 (1974).
- [4] M. Schlosser, *Angew. Chem.* 86, 751 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 701 (1974).
- [5] M. Schlosser, *Angew. Chem.* 76, 258 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 362 (1964).
- [6] U. Schöllkopf, H. F. Ebel & A. Lütttringhaus, in: Houben/Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (Hsg. E. Müller), Band 13/1, S. 171–172 und 553–557, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- [7] Vgl. K. Nützel, in: Houben/Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (Hsg. E. Müller), Band 13/2a, S. 234–240, 700–706, 910–913, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- [8] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, S. 119–120, Springer Verlag, Heidelberg 1973.
- [9] R. J. Crawford, W. F. Erman & C. D. Broadus, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 4298 (1972).
- [10] P. Buck & G. Köbrich, *Tetrahedron Letters* 1967, 1563.
- [11] H. J. Reich & D. J. Cram, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 3527 (1969).
- [12] G. A. Baramki, H. S. Chang & J. T. Edward, *Canad. J. Chemistry* 40, 441 (1962).
- [13] J. T. Edward & S. A. Samad, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 7, 200 (1964); *Chem. Abstr.* 62, 506g (1965); 62, 16285h (1965).
- [14] C. Frisell & S. O. Lawesson, *Organic Synth.* 43, 55 (1963).
- [15] G. O. Schenk, H. Eggert & W. Denk, *Liebigs Ann. Chem.* 584, 177 (1953).
- [16] Übersichten: K. Gollnick, *Adv. Photochemistry* 6, 1 (1968); C. S. Foote, *Accounts chem. Res.* 1, 104 (1968).
- [17] G. Dupont & W. Zacharewicz, *Bull. Soc. chim. France* 1935, 533.
- [18] Übersichten: G. Stein, *Angew. Chem.* 54, 146 (1941); N. Rabjohn, *Org. Reactions* 5, 331 (1949).
- [19] Übersicht: L. Horner & E. H. Winkelmann, *Angew. Chem.* 71, 349 (1959).
- [20] M. P. Hartshorn & A. F. A. Wallis, *J. chem. Soc.* 1964, 5254.

- [21] Übersicht: R. Criegee, *Angew. Chem.* **70**, 173 (1958).
- [22] W. Treibs & H. Bast, *Liebigs Ann. Chem.* **561**, 165 (1949).
- [23] Übersicht: D. J. Rawlinson & G. Sosnovsky, *Synthesis* **1972**, 1; **1973**, 567.
- [24] J. K. Crandall, *J. org. Chemistry* **29**, 2830 (1964); J. K. Crandall & L. C. Lin, *J. org. Chemistry* **33**, 2375 (1968).
- [25] B. Rickborn & R. P. Thummel, *J. org. Chemistry* **34**, 3583 (1969); R. P. Thummel & B. Rickborn, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 2064 (1970); *J. org. Chemistry* **37**, 3919 (1972).
- [26] A. Yasuda, S. Tanaka, K. Oshina, H. Yamamoto & H. Nozaki, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 6513 (1974).
- [27] J. Hartmann & M. Schlosser, *Synthesis* **1975**, im Druck.
- [28] J. Hartmann, R. Mulhukrishnan & M. Schlosser, *Helv.* **57**, 2261 (1974).
- [29] E. Wiberg & H. Smedsrud, *Z. anorg. allg. Chem.* **225**, 204 (1935).
- [30] M. Stähle & G. Rauchschalbe, unveröffentlichte Versuche.
- [31] D. V. Banthorpe & D. Whittaker, *Chem. Rev.* **66**, 643 (1966).
- [32] A. E. Comyns & H. J. Lucas, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4339 (1957).

118. Synthese und Isolierung von Heptafulven und Sesquifulvalen¹⁾*)

von Walter Karl Schenk²⁾, Rolf Kyburz³⁾ und Markus Neuenschwander⁴⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 3000 Bern 9, Erlachstrasse 9a

(25. III. 75)

Summary. The synthesis and isolation of heptafulvene (**1**) and sesquifulvalene (**2**) is reported: Acetoxy-tropylium-fluoroborate (**10**) may be prepared by addition of tropone to acetyl-fluoroborate at low temperatures. The tropylium salt reacts easily with methyllithium and sodium cyclopentadienide to give the acetoxy-methyl-cycloheptatrienes **11** and the acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrienes **12** respectively. Gas-phase pyrolysis of **11** and **12** affords in remarkably good yields heptafulvene (**1**) and sesquifulvalene (**2**), which are isolated in crystalline form at low temperatures. Spectroscopic as well as chemical evidence of the title compounds is presented.

Einleitung. – Heptafulven (**1**) und Sesquifulvalen (**2**)⁶⁾ haben die Chemiker seit mehr als zwei Jahrzehnten fasziniert: Mit der Entwicklung von drei unabhängigen Synthesen von Tropon [4], sowie der Wiederentdeckung und Strukturaufklärung des lange unerkannt gebliebenen Tropylium-Kations [5] durch Doering [6] waren kurz nach 1950 grundlegende Vorarbeiten zur präparativen Erschliessung der beiden gekreuzt konjugierten Ringsysteme geleistet worden. Diese Versuche erreichten mit der mehrstufigen Synthese von Heptafulven durch Doering ihren ersten Höhepunkt [7]; der letzte Schritt bestand in einer Hofmann-Eliminierung an Trimethylammoniummethyl-cycloheptatrien, der anfallende Grundkörper **1** konnte durch das UV-Spektrum sowie durch Abfangreaktionen charakterisiert werden. Aufgrund dieser Arbeiten ist Heptafulven als sehr reaktive Verbindung in die Literatur eingegangen, die «nur in sehr verdünnter Lösung beständig ist» (vgl. z.B. [8]), deren thermische Stabilität aber durch (–M)–Substituenten am exocyclischen C-Atom oder durch Anellierung erheblich zunimmt (Schema 1, [9] bis [13]).

¹⁾ 14. Mitt. über Fulvene und Fulvalene. 13. Mitt. siehe [1].

²⁾ Über einen Teil dieser Arbeit wurde in den Kurzmitt. [2] und [3] berichtet.

³⁾ Teil der Dissertation, Bern (1973).

⁴⁾ Einleitende Versuche (Frühling 1971).

⁵⁾ Anfragen sind an den letztgenannten Autor zu richten.

⁶⁾ Die korrekte Bezeichnung Hepta-penta-fulvalen ist wenig gebräuchlich.