

- [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⁾²⁾ von Walter Karl Schenk³⁾, Rolf Kyburz⁴⁾ und Markus Neuenschwander⁵⁾

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.

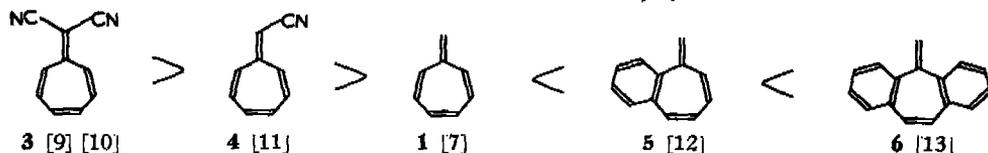
³⁾ Teil der Dissertation, Bern (1973).

⁴⁾ Einleitende Versuche (Frühling 1971).

⁵⁾ Anfragen sind an den letztgenannten Autor zu richten.

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

Schema 1. Thermische Stabilität von Heptafulvenen



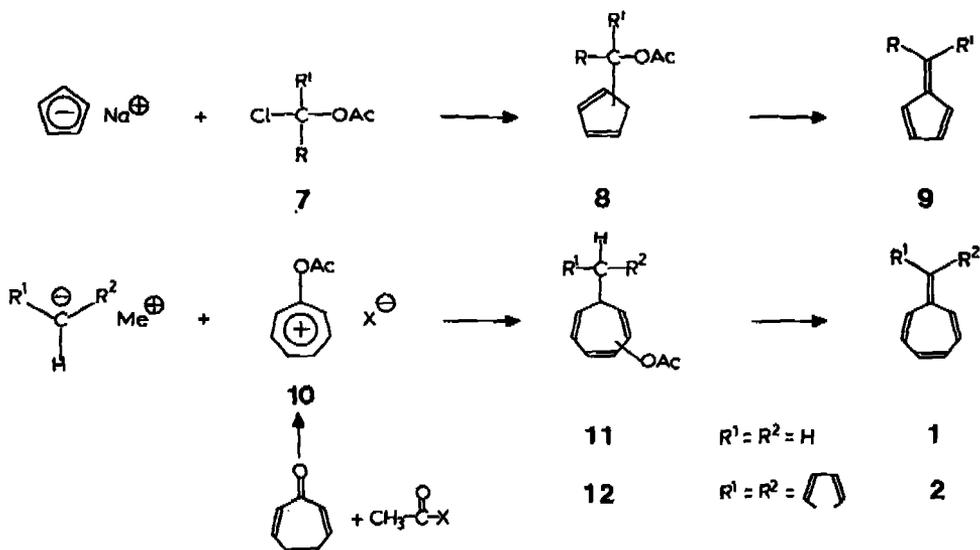
In der Folge zeigten mehrere Arbeitsgruppen neue Synthesemöglichkeiten von Heptafulven [14–16] und seinen Vinylogen auf [17], eine Reindarstellung und vollständige spektroskopische und analytische Charakterisierung des Grundkörpers **1** gelang jedoch nicht.

Wesentliche Fortschritte auf dem Gebiet der Sesquifulvalene wurden vor allem von *Prinzbach et al.* erzielt: Die Reaktion von Tropyliumsalzen mit entsprechend substituierten Cyclopentadieniden und nachfolgende Oxydation der Dihydro-Vorstufen lieferte nebst im Fünfring anellierten [18] [19] und arylierten Derivaten [19] auch 8,9-Dicyan-sesquifulvalen [20] und 7,9-Di-*t*-butyl-sesquifulvalen [21] [22]. Ferner wurden auch Pentafulvalene als Edukte zur Synthese von substituierten Sesquifulvalenen benutzt [23]. Durch Umsetzung von Natrium-cyclopentadienid mit Tropon konnten tiefrote Lösungen von Sesquifulvalen bereitet werden [24] [25], doch scheiterten Versuche zur Isolierung von **2** an der hohen thermischen Instabilität der Verbindung [22].

Wir berichten im folgenden über eigene Versuche zur Synthese von Heptafulven (**1**) und Sesquifulvalen (**2**), die zeigen, dass es bei geeigneter Arbeitsweise möglich ist, die beiden Verbindungen bei tiefer Temperatur rein darzustellen.

Pentafulven⁷⁾ (**9**, R = R' = H) [29] und 6-Alkyl-pentafulvene (R = H, R' = Alkyl) sind nach *Schaltegger* und *Neuenschwander* [30] durch Umsatz von Natriumcyclo-

Schema 2. Synthesepplan



⁷⁾ Die erste Synthese von Pentafulven gelang *Thiec & Wiemann* [26], ein elegantes Verfahren wurde von *Sturm & Hafner* entwickelt [27]. Weitere wichtige Synthesen siehe [28].

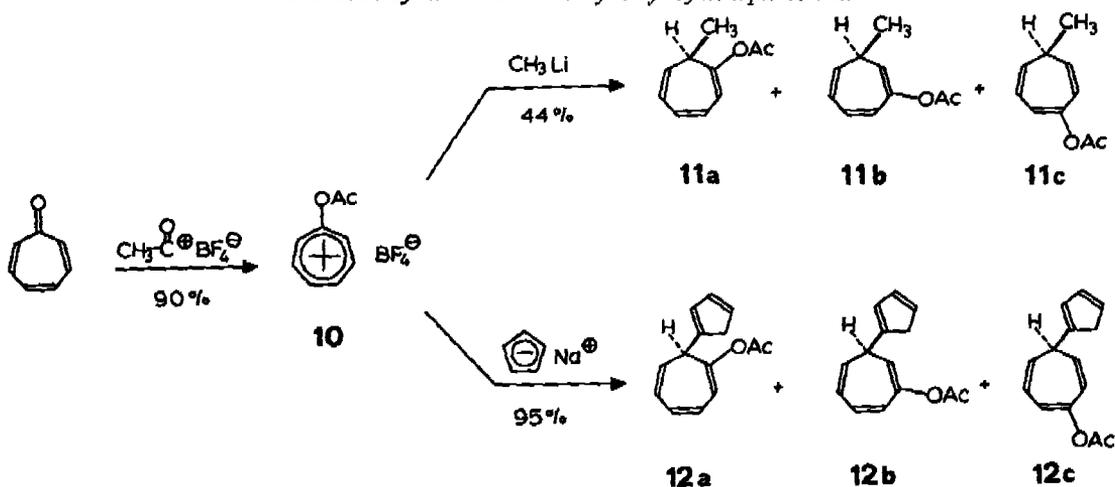
pentadienid mit Acetoxychloralkanen (7) mit guten Ausbeuten zugänglich. Das Verfahren ist der klassischen *Thiele*-Synthese [31] im Falle des Grundkörpers und von in Stellung 6 substituierten Fulvenen weit überlegen; es lässt sich auch zur Synthese von 6-Vinyl- [29] [30], -Aryl-, -Furyl- [32] sowie von 6-Äthynyl-fulvenen [30] ausnützen. Bei Verschärfung der Eliminierungsbedingungen des Schrittes 8 → 9 kann die Methode auf Benzofulvene [33] ausgedehnt und zur Synthese des unsubstituierten Nonafulvens [34] herangezogen werden. Die Vorteile des Syntheseverfahrens – wenige Reaktionsschritte, tiefe Reaktionstemperaturen, aprotische Lösungsmittel und einfache Reinigung – lassen den Versuch attraktiv erscheinen, Tropon als Carbonylkomponente zur Synthese der den Acetoxychloralkanen 7 analogen Acetoxy-tropyliumsalze 10 einzusetzen: Die Reaktion von Methyllithium mit 10 sollte über 11 zu Heptafulven (1), die Umsetzung mit Natrium-cyclopentadienid über 12 zu Sesquifulvalen (2) führen.

Synthese von Acetoxy-alkyl-cycloheptatrienen. – Vorversuche mit Tropon und Acetylchlorid zeigen, dass bei Katalyse mit *Lewis*-Säuren kein Acetoxy-tropylium-chlorid (10, X = Cl) gewonnen werden kann. Vereinigt man äquivalente Lösungen von Tropon und Acetylbromid in Acetonitril bei 0°, so fällt eine gelbe kristalline Verbindung aus, deren Elementaranalyse mit der für ein 1:1-Addukt erwarteten Summenformel übereinstimmt, doch zeigt das NMR.-Spektrum bei 37° ein 1:1-Gemisch der Edukte an.

Tropon reagiert mit dem stärker elektrophilen, von *Seel* [35] erstmals hergestellten Acetyl-fluoroborat bereits bei tiefer Temperatur zum Acetoxy-tropylium-fluoroborat (10, X = BF₄): Im NMR.-Spektrum der Verbindung (Fig. 1. oben) spiegelt sich der Einfluss des positiv geladenen 6π-Systems deutlich in der tiefen Lage des Multipletts der Siebenring-Protonen sowie der Acetoxy-methylgruppe wieder⁸⁾.

Acetoxy-tropylium-fluoroborat (10) setzt sich unter schonenden Bedingungen (–70°) mit Methyllithium bzw. Natrium-cyclopentadienid um, wobei nach einfacher

Schema 3. Synthese von Acetoxy-alkyl-cycloheptatrienen



⁸⁾ Zusätzliche Signale bei rund 8,5 ppm und 2,25 ppm ($J \approx 7,5$ Hz) sind auf den Tropon-BF₄-Komplex und Acetyl-fluorid zurückzuführen, die bei höherer Temp. durch Disproportionierung von 10 (X = BF₄) entstehen.

Aufarbeitung (Tiefemperatur-Chromatographie, Kugelrohrdestillation) die Acetoxy-methyl-cycloheptatriene **11** mit 44% Ausbeute bzw. die Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatriene **12** mit 95% Ausbeute gewonnen werden können.

Die spektroskopischen Befunde sollen am Beispiel von **11**⁹⁾ erläutert werden, sie lehren, dass die Formulierung eines Isomergemischs von **11a** + **11b** + **11c** korrekt ist: Zunächst beweisen analytische Daten und Massenspektrum die Summenformel $C_{10}H_{12}O_2$, die wichtigste durch metastabile Spitzen belegte Zerfallsreihe ist $M - 42 - 15$. – Das UV.-Spektrum enthält eine intensive Bande ($\epsilon = 16350$) bei 200 nm sowie eine schwächere Absorption bei 262 nm ($\epsilon = 3200$) und ist mit dem Spektrum

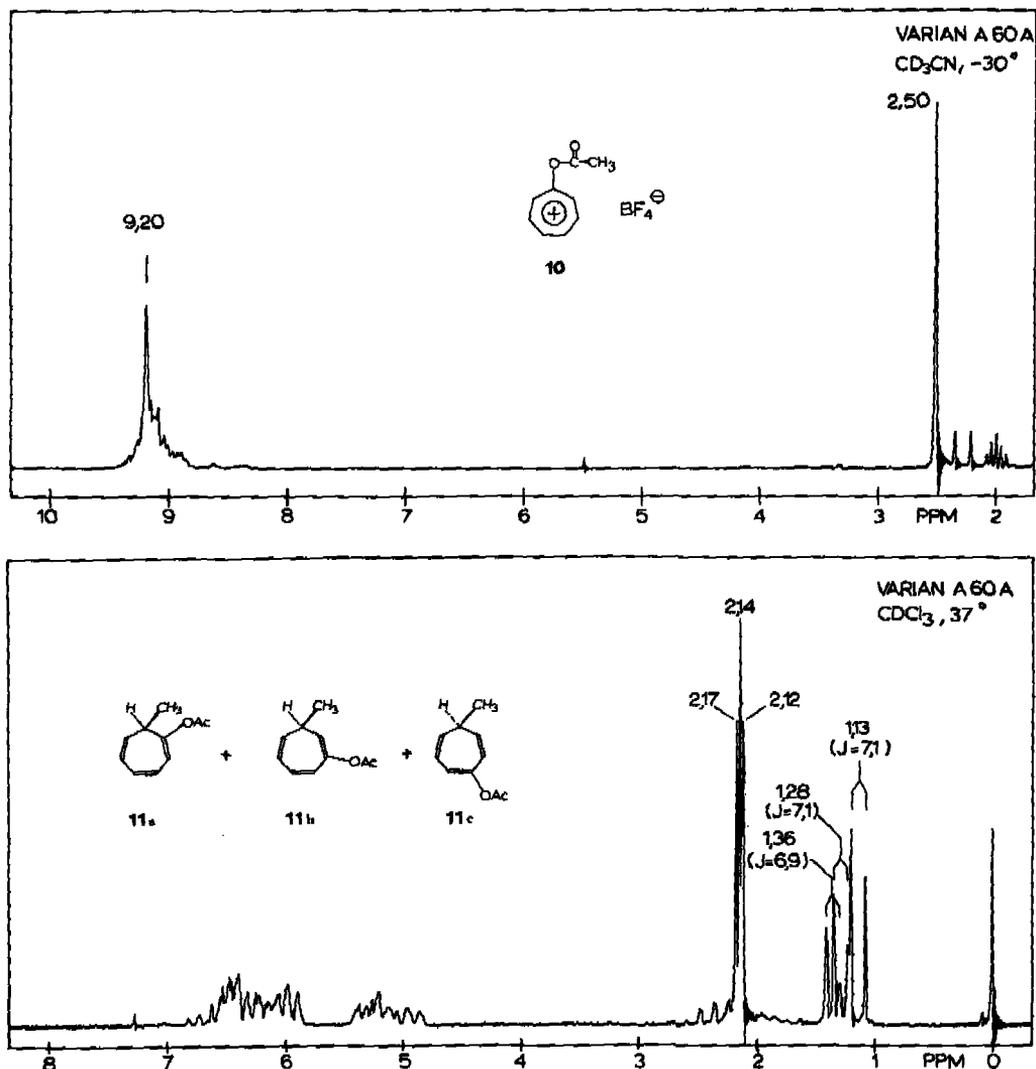


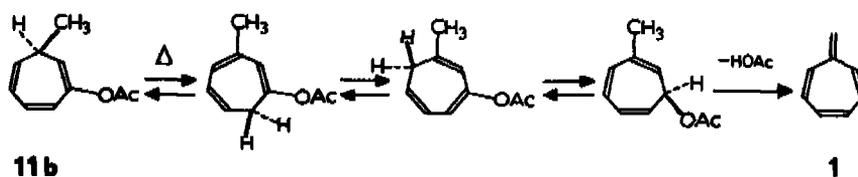
Fig. 1. NMR.-Spektren des Acetoxy-tropylium-fluoroborats (**10**, $X = BF_4^-$, oben)⁹⁾ und der Acetoxy-methyl-cycloheptatriene (**11**, unten)

⁹⁾ **12** zeigt analoge spektroskopische Ergebnisse, nur sind die NMR.-Spektren infolge der zusätzlichen Tautomerie komplizierter.

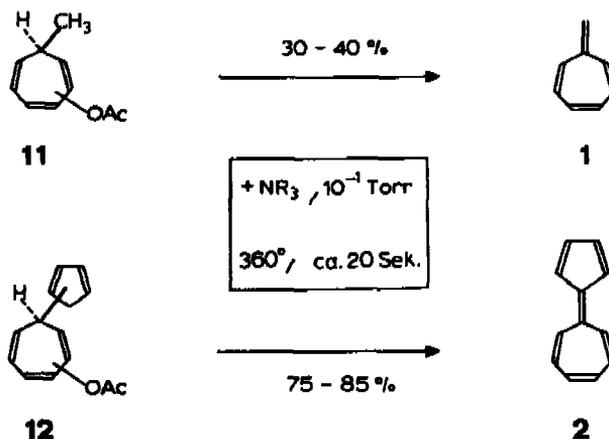
eines Cycloheptatriens vereinbar. Im IR.-Spektrum belegt die hohe Wellenzahl der Carbonylabsorption bei 1760 cm^{-1} die Existenz eines Enolesters. Das NMR.-Spektrum von **11** (Fig. 7. unten) enthält einen sehr komplexen Vinylprotonenbereich zwischen 6,9 und 4,8 ppm. Die Tatsache, dass die Singulette dreier Acetoxy-methylgruppen bei 2,17, 2,14 und 2,12 ppm vorhanden sind, sowie dass deutlich drei Methyl-Dublette bei 1,36, 1,28 und 1,13 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 7 Hz auftreten, kann nur mit der Existenz eines Gemisches der drei Isomeren **11a**, **11b** und **11c** in Einklang gebracht werden.

Synthese von Heptafulven (1) und Sesquifulvalen (2). – Der spektroskopisch belegte Befund, dass sowohl **11** wie auch **12** aus Isomeren bestehen, die die Acetoxygruppe an einer Doppelbindung tragen, lässt für eine direkte Eliminierung von Essigsäure aus **11** und **12** unter schonenden Bedingungen Schwierigkeiten voraussehen. Tatsächlich blieben zahlreiche Eliminierungsversuche mit starken Basen wie NaH, NaNH_2 und Kalium-*t*-butylat im Temperaturbereich von -70 bis -20° ohne Ergebnis. – Andererseits ist bekannt, dass aus Cyclopolyenen sehr leicht Essigsäure eliminiert werden kann, wenn sowohl die austretende Gruppe (OAc) wie das mittels Base abzuspaltende Proton in Allylstellung zum Konjugationssystem stehen [29] [30]. Dies führte uns auf die Idee, mittels einer Reihe von thermisch erlaubten sigmatropen 1,5-H-Verschiebungen ein Gleichgewicht mit den leicht eliminierbaren Tautomeren zu erzwingen. Da die für **11b** formulierten prototropen Verschiebungen für alle Isomeren **11** und **12** zum Ziele führen, sollte ein vollständiger Umsatz erreicht werden können. Zur Synthese thermolabiler Verbindungen bei hohen Temperaturen bietet sich eine Gasphasen-Pyrolyse an.

Schema 4. Synthesepfad für Heptafulven



Schema 5. Realisierung der Synthese von 1 und 2



In der Tat führt die Kurzdauer-Thermolyse der Cycloheptatriene **11** und **12** in Gegenwart von Triäthylamin bei einer Ofen-Temperatur von 360° , einer Kontaktzeit von *ca.* 20 Sekunden und einem Vakuum von *ca.* 10^{-1} Torr mit erstaunlich guten Ausbeuten von 30–40% zu Heptafulven (**1**) bzw. mit 75–85% zu Sesquifulvalen (**2**). Damit betragen die Gesamtausbeuten über alle Stufen 11% für **1** und 53% für **2**. Beide Verbindungen lassen sich durch Tieftemperatur-Chromatographie und/oder Tieftemperatur-Kristallisation und Kugelrohrdestillation in reiner Form darstellen.

Heptafulven liegt bei -80° in Form von tiefroten Kristallen vor, die bei -43° schmelzen, wobei das rote Öl bei 20° ohne Stabilisierung innerhalb weniger Sekunden zu einem farblosen Öl oligomerisiert, dessen Viskosität rasch zunimmt. Die reaktive und ausserordentlich säureempfindliche Verbindung kann in Lösung durch tertiäre Amine wie Triäthylamin oder Tri-*n*-butylamin erheblich stabilisiert werden. So beträgt die Halbwertszeit einer 5proz. stabilisierten Lösung¹⁰⁾ von Heptafulven (unter Argon) in CDCl_3 bei 37° 4 Stunden, bei 20° bereits 12 Stunden, was die spektroskopische Strukturaufklärung oder die Durchführung von Reaktionen erleichtert.

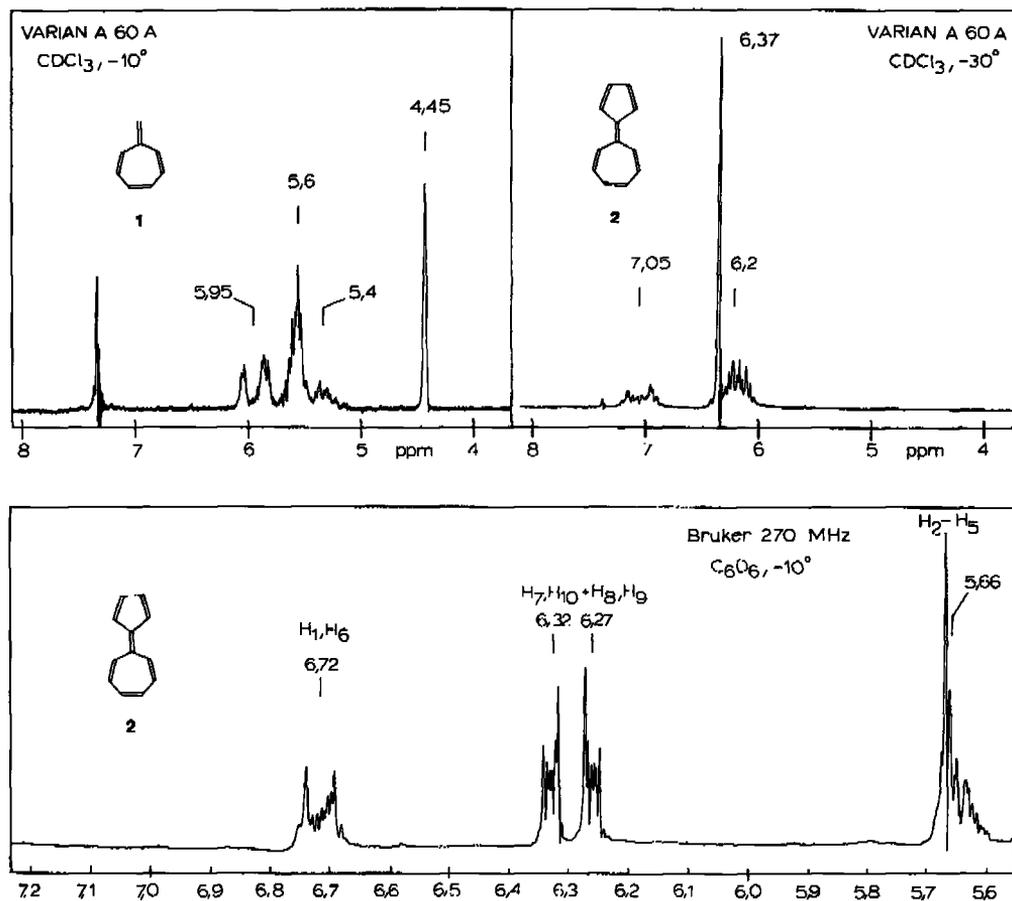


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren¹³⁾ von Heptafulven (**1**) und Sesquifulvalen (**2**) in CDCl_3 (oben) bzw. von Sesquifulvalen in C_6D_6 (unten)

¹⁰⁾ Die Stabilisierung erfolgte mit 1% Triäthylamin (bezogen auf 100% **1** bzw. **2**).

Sesquifulvalen (**2**) kristallisiert in Form von braunroten Blättchen, die bei 76-77° schmelzen. Die Verbindung polymerisiert sehr leicht bei Säurekontakt, ist aber deutlich stabiler als Heptafulven: Die Halbwertszeit einer 5proz. stabilisierten¹⁰⁾ Lösung von **2** in CDCl_3 beträgt rund 15 Tage bei 37°¹¹⁾.

Spektroskopische Daten von Heptafulven und Sesquifulvalen¹²⁾. - Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Heptafulven (*Fig. 2*, oben links) enthält drei Signalgruppen bei 5,95 ppm, 5,7-5,2 ppm und 4,45 ppm im Intensitätsverhältnis von 2:4:2. Die in erster Näherung als Dublett von Multipletten erscheinende Signalgruppe bei 5,95 ppm kann aufgrund der gemessenen scheinbaren Kopplungskonstanten von 12 Hz $\text{H-C}(1)/\text{H-C}(6)$ zugeordnet werden. Die restlichen Siebenringprotonen erzeugen komplexe Multiplette bei 5,6 und 5,4 ppm. Der Vergleich mit Cycloheptatrien oder Heptafulvalen [37] sowie mit der Reihe Tropon - Tropon- BF_3 -Komplex - Acetoxypropylium-fluorborat zeigt deutlich, dass die Siebenring-Protonen von Heptafulven keinen diamagnetischen Ringstromeffekt verspüren. - Schliesslich kann das Singulett bei 4,45 ppm infolge fehlender vicinaler Kopplungen den Protonen der exocyclischen Methylengruppe zugeordnet werden.

Im 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Sesquifulvalen¹²⁾ (*Fig. 2*, oben rechts) liegen drei Signalgruppen bei 7,05, 6,37 und ca. 6,2 ppm im Intensitätsverhältnis von 2:4:4. Erwartungsgemäss werden $\text{H-C}(1)/\text{H-C}(6)$ durch das Konjugationssystem

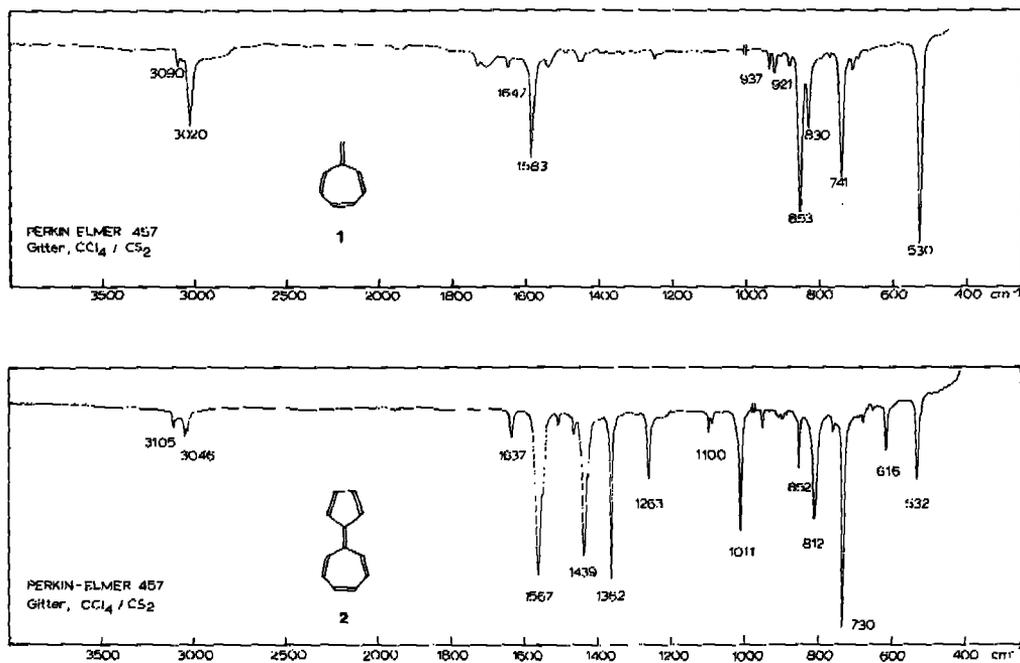


Fig. 3. IR.-Spektrn von Heptafulven (1) und Sesquifulvalen (2)

¹¹⁾ Die Diskrepanz zu früheren Stabilitätsangaben [23-25] dürfte einmal auf die Stabilisierung mit tert. Aminen, sodann auch auf die grössere Reinheit unserer Produkte zurückgehen.

¹²⁾ Eine ausführliche Diskussion der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrn von **1** und **2** findet sich in [1]. ^{11}H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrn von Pentafulvenen siehe [36].

des Fulvenrings stärker entschirmt als die restlichen Siebenringprotonen und absorbieren als Dublett von Multipletten ($J_{7,8} = 12,0$ Hz) bei 7,05 ppm, während die Protonen H-C(2) bis H-C(4) ein komplexes Multiplett bei 6,2 ppm erzeugen. Das vier Protonen entsprechende Singulett (6,37 ppm) liegt praktisch bei identischer Lage wie die Fünfring-Protonen von Fulvenen (ca. 6,45 ppm). Dass diese Zuordnung korrekt ist, zeigt die Analyse des NMR.-Spektrums in Deuteriobenzol bei 270 MHz¹³⁾ (Fig. 2, unten), wo die Fünfring-Protonen als getrenntes AA'BB'-System mit Zentren bei 6,32 und 6,27 ppm erscheinen, dem die charakteristischen Fulven-Kopplungen von $J_{7,8} = 5,2$ Hz, $J_{8,9} = 2,2$ Hz, $J_{7,9} = 1,5$ Hz und $J_{7,10} = 2,2$ Hz entnommen werden können [1]. Aus den NMR.-Spektrern von Sesquifulvalen ergeben sich aufgrund der Lage der Siebenring-Protonen H-C(2) bis H-C(5) keine Hinweise auf einen diamagnetischen Ringstrom der Molekel, während die Fünfring-Kopplungskonstanten $J_{7,8}$ und $J_{8,9}$ auf eine ausgeprägte Bindungslängenalternanz hinweisen.

Die IR.-Spektrern von **1** und **2** sind durch eine intensive Bande bei 1583 (**1**) bzw. 1567 cm^{-1} (**2**) charakterisiert, die einen dominanten Anteil der $\nu(\text{C}=\text{C})$ der exocyclischen Doppelbindung enthalten dürfte. Eine weitergehende Diskussion der IR.-Spektrern ist nur nach einer eingehenden Schwingungsanalyse der beiden Siebenringssysteme zulässig¹⁴⁾.

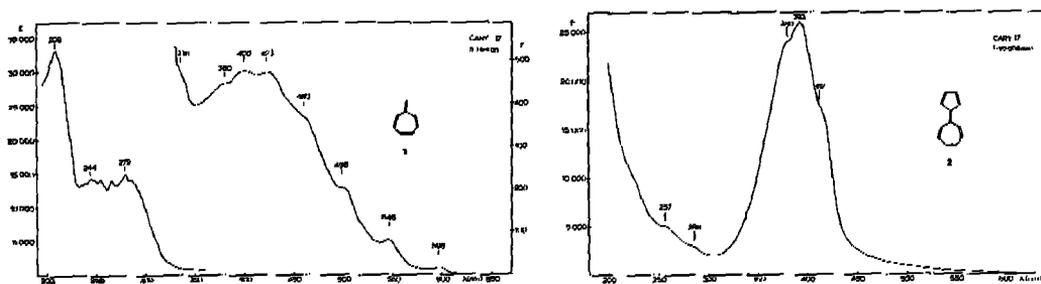


Fig. 4. UV.-Spektrern von Heptafulven (**1**) und Sesquifulvalen (**2**)

Das UV.-Spektrum von Heptafulven wird durch drei Absorptionsbereiche unterschiedlicher Intensität charakterisiert: Auf eine kurzwellige intensive Bande bei 209 nm ($\epsilon = 33200$) folgt ein Bereich mittlerer Intensität (ϵ ca. 14000) zwischen 230 und 300 nm, der vermutlich aus zwei Banden mit Zentrum bei 244 und 279 nm besteht. Für die rote Farbe der Verbindung ist die schwache breite Bande bei 400 nm ($\epsilon = 477$) verantwortlich, die eine auffallende Schwingungsfeinstruktur aufweist und sich bis gegen 600 nm erstreckt. Das Spektrum stimmt – mit Ausnahme der höheren Extinktionen unserer Messungen – mit den Werten von Doering gut überein [7], wobei die von Zimmermann [16] festgestellte hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet im Vergleich zu [7] nicht bestätigt werden konnte.

¹³⁾ Wir danken der Firma Spectrospin AG für die Aufnahme des 270-MHz-Spektrern, Herrn Prof. W. von Philipsborn für die Bestimmung der Fünfring-Kopplungskonstanten von Sesquifulvalen.

¹⁴⁾ Eine eingehende Analyse des Schwingungsspektrern von **1** ist geplant.

Das UV.-Spektrum von **2** ist überraschend einfach strukturiert und unterscheidet sich sehr stark von demjenigen von **1**. Es enthält (in Cyclohexan) eine intensive kurzwellige Bande mit angelegter Feinstruktur bei 393 nm ($\epsilon = 25900$), deren Ausläufer¹⁵⁾ sich bis gegen 600 nm erstreckt¹⁶⁾. Das Spektrum stimmt mit dem von *Prinzbach* [21] angegebenen qualitativen Wert von 391 nm (Isooctan) gut überein, bei der Substitution in den Stellungen 7 und 9 durch *t*-Butylgruppen tritt eine geringe hypsochrome Verschiebung auf [21]. Auffallend ist die grosse Ähnlichkeit zu Fulvenspektren [38]: Pentafulvene besitzen im UV. eine intensive kurzwellige Bande mit Feinstruktur (z. B. 6-Vinylfulven: $\lambda_{\max} = 295$ nm [39]), sowie eine schwache langwellige Bande ohne Feinstruktur (6-Vinylfulven: $\lambda_{\max} = 395$ nm), die bis gegen 600 nm reicht.

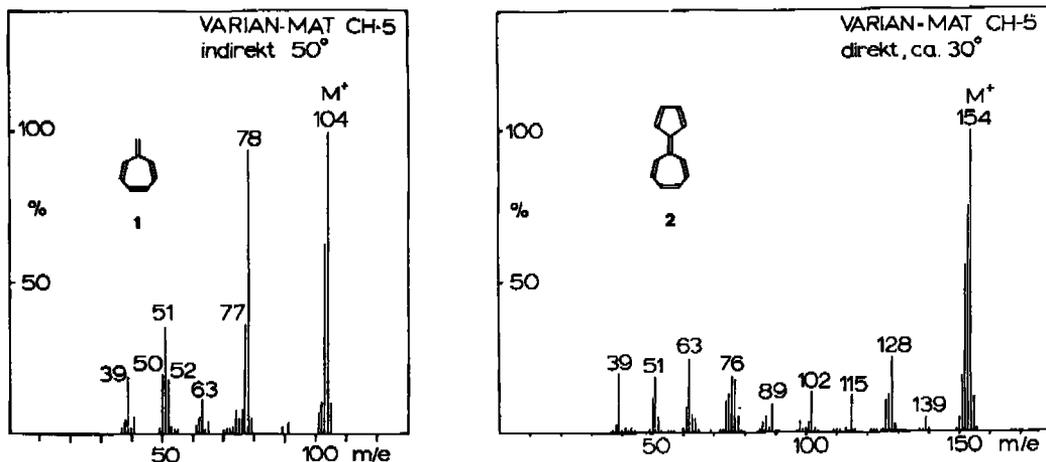


Fig. 5. Massenspektren von Heptifulven (**1**) und Sesquifulvalen (**2**)¹⁸⁾

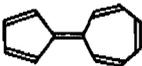
Die Massenspektren von **1** und **2** zeigen das typische Fragmentierungsmuster cyclisch vollkonjugierter Verbindungen, sie stimmen bis auf Intensitätsunterschiede mit denjenigen der Isomeren Styrol und 6-Phenylfulven [40] überein¹⁷⁾. In beiden Fällen bildet das Molekelion den Basispeak, wobei die hohe ($M - 1$)-Spitze auffällt. Die Eliminierung von H_2 aus dem Molekelion und dem Fragment der Masse $M - 1$ findet ihr Analogon bei den Massenspektren zahlreicher Aromaten. Die wichtigste Zerfallsreihe besteht in einer konsekutiven Eliminierung von Acetylen und führt zu Ionen der Masse $M - (26)_n$ bis $M - 4 - (26)_n$.

¹⁵⁾ Es ist durchaus möglich, dass das Maximum einer schwachen langwelligen Bande durch den nach kurzen Wellenlängen hin ansteigenden Ast der intensiven Absorption überdeckt wird.

¹⁶⁾ Zur Aufnahme der NMR-, IR.- und UV.-Spektren von **1** und **2** wurde den Lösungsmitteln 0,5% Triäthylamin zugesetzt. Die Massenspektren wurden von Proben registriert, die Spuren von Triäthylamin enthielten. - Zur Bestimmung der ϵ -Werte von **1** ermittelte man die Heptifulven-Konz. im NMR. (Eichsubstanz: Triäthylamin) und stellte anschliessend eine Verdünnungsreihe her.

¹⁷⁾ Eine teilweise Isomerisierung von **1** zu Styrol und von **2** zu 6-Phenylfulven kann unter den Aufnahmebedingungen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. In der Tat zeigen Versuche zur Aufnahme des PE.-Spektrums von Heptifulven, dass sehr leicht Isomerisierung von **1** zu Styrol eintritt [41]. Ausserdem gelingt es, die Isomerisierung **1** \rightarrow Styrol und **2** \rightarrow 6-Phenylfulven säurekatalytisch in Lösung zu realisieren [42].

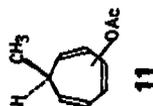
Tabelle 1. Spektrodaten der Verbindungen 1, 2, 11, 12 und 14¹⁶

Verbindung	NMR. δ (ppm) (CDCl ₃)	IR. (cm ⁻¹) (CCl ₄ /CS ₂)	UV. λ_{max} nm (ϵ) (C ₆ H ₁₂)	MS. m/e (%)
 1	5,95/d von $m_1/2$ H	3090 w 921 w	204 (31800) 290 (13550) sh	105 (10), 104 (M ⁺ , 100),
	5,6/ m_1 } total 4 H	3020 $m-s$ 854 s	209 (33200) 296 (11600) sh	103 (64), 102 (11),
	5,4/ m_1 } total 4 H	1647 w 830 m	212 (32300) sh 310 (5200) sh	101 (8), 78 (93),
	4,45/br. s/2 H	1583 s 741 s	214 (31600) sh 336 (472) sh	77 (36), 76 (8), 75 (6),
		1250 w 530 s	235 (13350) sh 380 (447) sh	74 (8), 65 (4), 63 (12),
		937 w	239 (13700) 400 (477)	62 (6), 52 (17), 51 (36),
			244 (14300) 423 (476)	50 (20), 41 (6),
			249 (14100) sh 460 (370) sh	39 (19)
			254 (14200) 498 (207)	
			266 (14100) 546 (83)	
		279 (15050) 596 (20)		
		286 (14150)		
 2	7,05/ $m_1/2$ H	3105 w 1100 w-m	228 (9300) sh	155 (13), 154 (M ⁺ , 100),
	6,37/ $m_1/4$ H	3046 w 1011 m-s	257 (5000) sh	153 (76), 152 (56),
	6,2/ $m_1/4$ H	1637 w 852 w-m	286 (2900) sh	151 (20), 139 (6),
		1567 s 812 m	380 (24100) sh	128 (26), 127 (14),
		1439 s 730 s	393 (25900)	126 (12), 115 (14),
		1362 s 616 w	412 (17500) sh	102 (15), 89 (11),
		1263 m 532 m	Ausläufer bis 700	87 (7), 78 (7), 77 (19),
				76 (20), 75 (14), 74 (12),
				65 (6), 64 (8), 63 (26),
				62 (10), 52 (7), 51 (20),
			50 (13), 39 (21)	

164 (M^+ , 5), 122 (37),
121 (7), 108 (8),
107 (100), 104 (8),
103 (5), 91 (13),
79 (12), 78 (13), 77 (24),
65 (8), 51 (9), 43 (37),
39 (13)

200 (16350)
262 (3200)

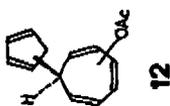
6,9-5,8/mehrere m } total 3025 w 1149 $w-m$
5,5-4,8/mehrere m } 5 H 2970 w 1120 m
2,7-1,7/ m , darin } total 1760 s 1018 $w-m$
2,17/ s , 2,14/ s , 2,12/ s } 4 H 1630 w 911 w
1,36/ d ($J = 7$) } 1368 m 711 $w-m$
1,28/ d ($J = 7$) } total 3 H 1207 s 703 $w-m$
1,13/ d ($J = 7$) } 1171 m



214 (M^+ , 11), 173 (10),
172 (42), 171 (35), 157 (12),
155 (21), 154 (29), 153 (31),
152 (15), 141 (12), 128 (31),
115 (27), 107 (76), 94 (13),
91 (11), 79 (13), 78 (31),
77 (23), 66 (12), 65 (17),
63 (12), 51 (18),
43 (100), 39 (26)

198 (21700)
251 (6800)

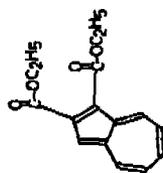
6,8-5,0/mehrere $m/8$ H } 3028 w 1126 m
3,6-2,7/mehrere $m/3$ H } 1760 s 1005 w
2,15/ s , 2,10/ s , } total 1625 w 949 w
1,97/ s , 1,95/ s , } 3 H 1367 m 910 $w-m$
1210 s 898 $w-m$
1200 s 710 $w-m$
1152 m 679 m



273 (15), 272 (M^+ , 88),
244 (4), 228 (11), 227 (64),
201 (12), 200 (84), 199 (100),
172 (12), 156 (14), 155 (30),
154 (13), 128 (40), 127 (35),
126 (28), 115 (44), 114 (9),
101 (6), 91 (5), 89 (7),
77 (18), 76 (10), 75 (9),
74 (8), 63 (15), 51 (7),
50 (5), 43 (6), 39 (5)

200 (20150)
237 (21800)

9,35/ d von $m/1$ H } 2977 m 1230 m
8,32/ d von $m/1$ H } 1727 s 1208 s
8,0-7,0/ $m/4$ H } 1694 s 1176 m
darin 7,31/ s } 1575 w 1109 m
4,37/ q ($J = 7$)/4 H } 1475 w 1044 m
1,39/ t ($J = 7$)/3 H } 1451 m 886 w
1,38/ t ($J = 7$)/3 H } 1419 s 808 w
1383 m 770 w
1363 m 742 w
1335 s 729 w
1295 m 572 w



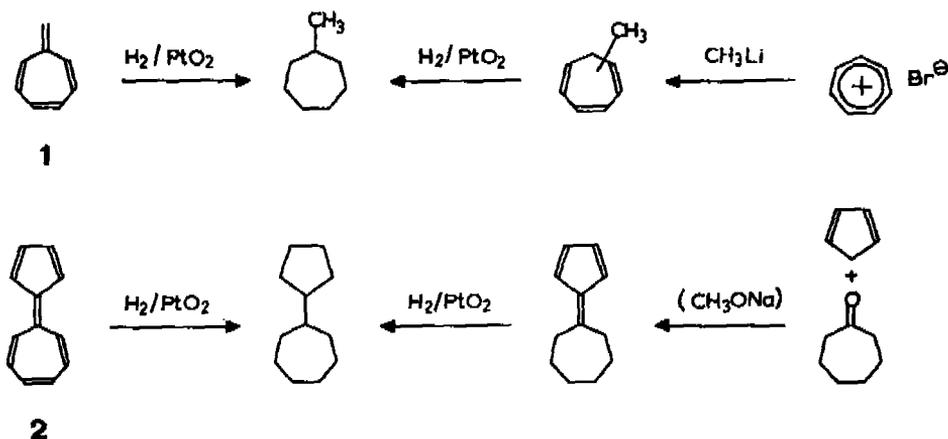
341 (5950) sh
348 (7070)
366 (4870)
ca. 550 (503) br. sh
579 (518)
ca. 625 (325) br. sh

(CCl_4)

Die spektroskopischen Befunde zeigen, dass Heptafulven und Sesquifulvalen typische Polyolefine mit ausgeprägter Bindungslängenalternanz sind, die keinen merklichen diamagnetischen Ringstromeffekt zeigen. Diese Ergebnisse stehen mit den gemessenen kleinen Dipolmomenten von *ca.* 1,1 D für Heptafulven und 2,1 D für Sesquifulvalen [42] in guter Übereinstimmung.

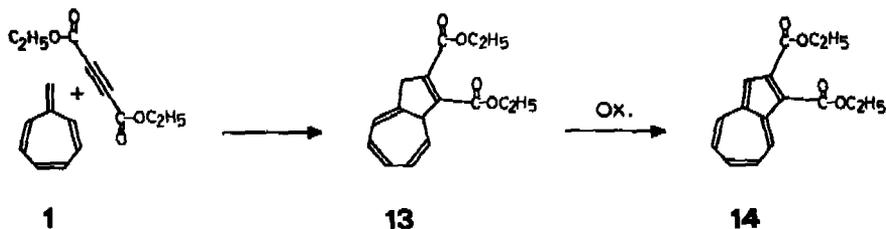
Chemische Charakterisierung von Heptafulven und Sesquifulvalen. - In dieser Arbeit soll nur über die zur Charakterisierung von Heptafulven und Sesquifulvalen durchgeführten Reaktionen berichtet werden.

Schema 6



Die katalytische Hydrierung von Heptafulven (1) führt zu Methylcycloheptan, dessen analytische und spektroskopische Daten mit einer aus Tropyliumbromid [7] [43] über Methyl-cycloheptatrien bereiteten Vergleichsprobe übereinstimmen. - In analoger Weise gewinnt man aus Sesquifulvalen (2) mit 80% Ausbeute Cyclopentylcycloheptan, das mit einem aus 6,6-Hexamethylenfulven [44] hergestellten Produkt verglichen wurde.

Schema 7



Bereits *Doering* hat festgestellt, dass Heptafulven (1) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in einer $[8 + 2]$ -Cycloaddition reagiert [7]. Nach Oxydation mit Luftsaauerstoff konnte Azulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester als tiefblaues Öl nachgewiesen werden, das allerdings nicht vollständig charakterisiert wurde.

Die analoge Umsetzung von **1** mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester führte zu **13**, das nicht isoliert, sondern mit Chloranil zum Azulen **14** dehydriert wurde¹⁸⁾.

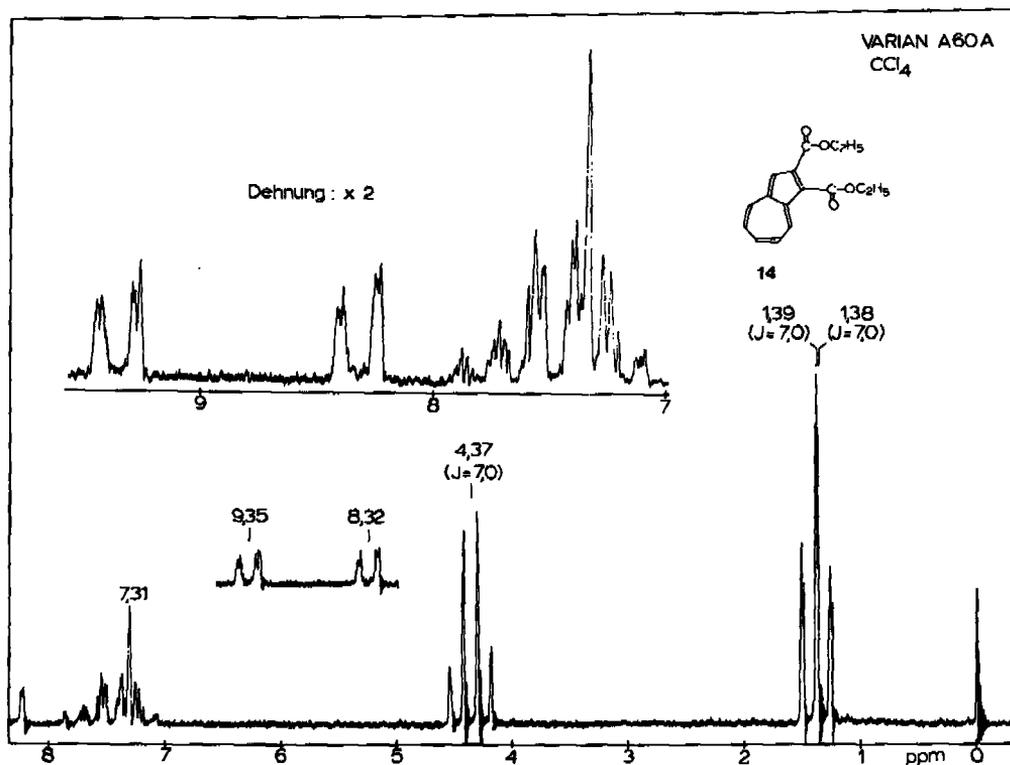


Fig. 6. NMR.-Spektrum von Azulen-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (**14**)

Das UV.-Spektrum (Cyclohexan) von **14** bestätigt das Vorliegen eines Azulens. Es enthält eine langwellige feinstrukturierte Bande schwacher Intensität ($\epsilon = 518$) bei 579 nm, deren im Vergleich zu Azulen etwas hypsochrome Verschiebung mit der Stellung der Äthoxycarbonylgruppen an C(1) und C(2) erklärt werden kann, ausserdem intensive Banden mit Feinstruktur bei 348 ($\epsilon = 7070$) und 300 nm ($\epsilon = 52900$), sowie zwei weitere Absorptionen bei 237 und 200 nm.

Im NMR.-Spektrum (Fig. 6) liegen zwei je einem Proton entsprechende Multiplette bei 9,35 und 8,32 ppm, sowie ein durch vier Protonen erzeugtes Multipllett im Bereich von 8 bis 7 ppm. - Das Multipllett bei 9,35 ppm ist H-C(8) zuzuordnen. Seine tiefe Lage kann auf die positive Partialladung von C(8), sowie auf die entschirmende Wirkung der Äthoxycarbonylgruppe in Stellung 1, zurückgeführt werden [45]. Dementsprechend liegt H-C(4) bei etwas höherem Feld (8,32 ppm) während H-C(3) ein Singulett bei 7,31 ppm erzeugt. Die *cis*-olefinischen Kopplungen von H-C(8) und H-C(4) entsprechen den Werten analoger Azulene, während die Lage von H-C(8),

¹⁸⁾ Versuche zur Dehydrierung von **13** mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Pd/C-Katalysator unter den von *Doering* beschriebenen [7] Bedingungen führten nur zu sehr kleinen Ausbeuten an **14**.

H-C(4) und H-C(3) beispielsweise recht gut mit den NMR.-Absorptionen von 1-Formyl-azulen (9,63, 8,20 und 7,27 ppm [45]) übereinstimmen. Schliesslich liegt das komplexe *ABC*-System der Protonen an C(5), C(6) und C(7) bei 7-8 ppm.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.611.72 und 2.1080.74) sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet, dem «Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie» danken wir für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

UV-, IR-, NMR- und Massenspektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV.: Cary 17; IR.: Beckman IR9 und Perkin-Elmer IR457; NMR.: Varian-A-60A und Varian XL100; MS.: Varian-Mat CH 5 (direkter oder indirekter Probeneinlass, Elektronenenergie 70 eV). Spektroskopische Abkürzungen: (NMR.) *s* Singulett, *d* Dublett, *t* Triplett, *q* Quartett, *m* Multiplett; (IR.) *vs* sehr stark, *s* stark, *m* mittel, *w* schwach, *br.* breit, *sh* Schulter. Weitere Abkürzungen: \hat{A} = Äther, GC. = Gas-Chromatograph(ie), HV. = Hochvakuum (10^{-4} Torr), MC = Methylenechlorid, Nd. = Niederschlag, NS. = Normalschliff, P = Petroläther (Siedebereich 30–35°), THF = Tetrahydrofuran, Lsgm. = Lösungsmittel, RV. = Rotationsverdampfer, RT. = Raumtemperatur. Alle Reaktionen wurden in abs. Lösungsmitteln mit abs. Reagentien durchgeführt. Auf die Bestimmung von Sdp., Smp. und Dichte musste in den meisten Fällen aufgrund der thermischen Instabilität der Verbindungen verzichtet werden. Aufgeführte Smp. und Sdp. sind nicht korrigiert. Zur Chromatographie verwendete Sorbentien: Silicagel Merck Nr. 7734, Aluminiumoxid Camag Nr. 504, und Merck Nr. 1076. – Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. Kurt Eder, Laboratoire Microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf. Frau M. Niederhauser-Gerber sind wir für die Aufnahme der NMR.- und IR.-Spektren zu Dank verpflichtet.

1. Spezielle Reinigungsverfahren. – 1.1. *Tieftemperatur-Säulenchromatographie*: Man verwendet Säulen mit Kühlmantel, wobei die Temperatur durch einen Kryostaten (Ultra-Kryomat Landa TK 30D) konstant gehalten wird. Das Adsorbens wird mit soviel Eluationsmittel versetzt, dass ein dünnflüssiger Brei entsteht, und während 10 Min. mit N_2 sauerstofffrei gespült. Zur Chromatographie der Fulvene desaktiviert man die Adsorbens-Suspension mit Triäthyl- bzw. Trimethylamin. (*Triäthylamin-Variante*: Zugaben von 8% Amin bez. Adsorbens-Trockengewicht. *Trimethylamin-Variante*: Sättigung der Suspension durch Einleiten von gasförmigem Trimethylamin). Man füllt die Säule bei RT., verschliesst deren oberes Ende mit einer N_2 -Überleitung und kühlt auf die gewünschte Temperatur. Bei der Chromatographie der Fulvene trägt man auf das bereits desaktivierte und eingeschlammte Adsorbens noch ca. 2 ml des entsprechenden Amins auf und eluiert, bis im Eluat kein Amingeruch mehr feststellbar ist. Die Lösung des Fulvens wird aufgetragen und unter N_2 mit einer Laufgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen pro Sek. eluiert, das Eluat in einer gekühlten Vorlage (CO_2 /Cellosolve-Kältebad) unter N_2 aufzufangen.

1.2. *Entfernung von Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur*: Leichtflüchtige Lösungsmittel wie P, \hat{A} , MC können nach folgendem Verfahren ohne Siedeverzüge bei -80° abgetrennt werden: Das auf -80° gekühlte Eluat der Chromatographie wird in einem Rundkolben über einen 30° -Bogen (NS 14,5) direkt mit der Kühlfalle einer Leybold-Öldiffusionspumpe verbunden. Man taucht den Rundkolben vollständig in ein CO_2 /Cellosolve-Kältebad ein, kühlt die Kühlfalle mit flüssiger Luft und evakuiert vorsichtig auf 10^{-4} Torr. Die Lösung darf nicht bewegt werden, da sonst heftige Siedeverzüge auftreten können, die Destillationsgeschwindigkeit wird durch Veränderung der Niveaudifferenz zwischen Kältebad und Lösung reguliert.

1.3. *Kugelrohrdestillation*: Der die praktisch lösungsmittelfreie Substanz enthaltende Kolben wird über einen 30° -Bogen und zwei Kugeln (je 2 NS 14,5) an die Kühlfalle einer Leybold-Öldiffusionspumpe angeschlossen. Man kühlt die Substanz auf -80° und evakuiert auf 10^{-4} Torr. Anschliessend tropft man CO_2 /Cellosolve-Gemisch auf die der Kühlfalle benachbarte Kugel und erwärmt die Substanz auf die gewünschte Destillationstemperatur. Zuerst beschlägt sich die gekühlte Kugel mit eventuellen Lösungsmittelspurens. Sobald das Destillat die Farbe der Substanz

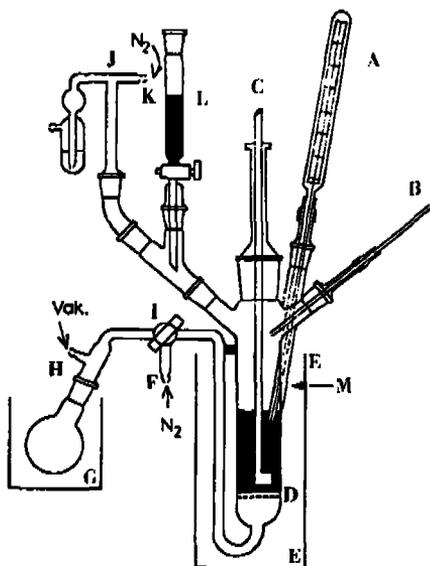
anzunehmen beginnt, wechselt man die Kühlung kurzfristig auf das Destillationsgut und lässt die Lösungsmittelreste durch rasches Erwärmen der ersten Vorlage in die Kühlfalle kondensieren. Man fängt nun die reine Verbindung in der Kugel bei -80° auf. — Der Vorgang kann in einer Apparatur mit drei oder mehr Kugeln beliebig wiederholt werden.

1.4. *Umkrystallisation bei tiefer Temperatur:* (Beispiel: Sesquifulvalen (2)). — Die zu kristallisierende Verbindung wird im Kolben bei -80° mit der 10 bis 15fachen Menge vorgekühltem abs. P versetzt. Man erwärmt auf 0° und filtriert die homogene Lösung mit einer Pipette durch einen Wattebausch von unlöslichen Rückständen ab. Die Lösung wird in einen Kolben mit Zweihalsaufsatz und N_2 -Überleitung gebracht und im Luftbad innerhalb von 15–30 Min. allmählich auf -80° abgekühlt. Meist setzt nach kurzer Zeit die Kristallisation ein. Nach ca. 2 Std. trennt man bei -80° mit Hilfe einer Kapillarpipette die Mutterlauge ab. Nach der Umkrystallisation werden restliche Lösungsmittel bei -80° am HV. entfernt (vgl. 1.2.).

2. Spezielle Reaktionsapparaturen.

2.1. *Vierhals-Fritte*¹⁹⁾. Die Frittenapparatur dient vor allem zur Abscheidung von Niederschlägen unter wasserfreien Bedingungen bei tiefer Temperatur, wobei sowohl der Niederschlag wie auch das Filtrat weiterverwendet werden können. Sie ist zur Synthese von Acetoxy-methyl- bzw. Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrien (11 bzw. 12) besonders geeignet, da alle stabilen Zwischenstufen als salzartige Verbindungen vorliegen.

Zunächst wird die gesamte Apparatur durch Zuleitung F mit N_2 gespült, wobei Zuleitung K verschlossen bleibt. Man taucht die Fritte bis zum angegebenen Niveau M in das Kältebad (Dewar mit CO_2 /Cellosolve) und stellt den N_2 -Strom F mit einem Nadelventil so ein, dass in der



- A Thermometer
- B Teflon-Einleitrohr
- C Rührer mit KPG-Durchführung
- D Glasfritte (G3)
- E Dewargefäß mit CO_2 /Cellosolve-Kältemischung
- F Stickstoff-Einlass
- G CO_2 /Cellosolve-Kältebad
- H Vakuumvorstoss mit Kolben
- I Dreiweghahn
- J N_2 -Überleitung
- K N_2 -Einlass
- L Tropftrichter für Lösungsmittel
- M Eintauchniveau (Höhe ab Fritte ca. 10 cm, max. Nutzvolumen ca. 130 ml.)

Fig. 7. Vierhals-Fritte¹⁹⁾

N_2 -Überleitung J ca. 1 Blase pro Sek. durchperlt. Nun wird aus dem Tropftrichter L zunächst das Lsgm., sodann das Edukt zugegeben, worauf man entweder gasförmiges Reagens durch den Teflonschlauch B einleitet, oder aber flüssiges Reagens durch den Tropftrichter L zutropft. Nach der Reaktion wird die Fritte mittels des Dreiweghahns I mit der Absaugvorrichtung verbunden und die N_2 -Zuleitung F gleichzeitig verschlossen. Während des Absaugens des Lsgm. erhöht man den N_2 -Strom in der Zuleitung J, sodass der zurückbleibende Nd. kurz mit N_2 durchspült wird, dreht den Dreiweghahn I wieder in die Ausgangsstellung zurück und unterbricht somit die Ver-

¹⁹⁾ Die Fritte nach Hafner [46] wurde modifiziert.

bindung zur Vakuumpumpe. Der Nd. wird auf der Fritte durch allmähliches Zugeben von Lsgm. (das die Suspension der Glaswand entlang vorgewühlt erreicht), durch kurzes Rühren und anschliessendes Absaugen (vgl. oben) gereinigt.

2.2. Gasphasenpyrolyse-Apparatur.

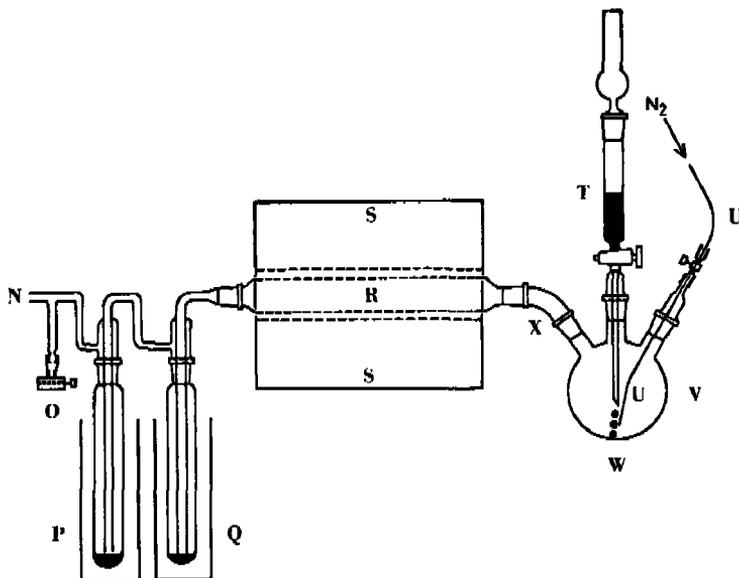


Fig. 8. Gasphasenpyrolyse-Apparatur

- | | |
|---|---|
| N Anschluss Vakuumpumpe ²⁰⁾ | R Reaktionsrohr |
| O N ₂ -Zuleitung mit Absperrhahn | S Muffelofen |
| P Sicherheitskühlfalle
(gekühlt mit flüss. Luft) | T Tropftrichter |
| Q Vorlage (gekühlt mit
CO ₂ /Cellosolve) | U Kapillarpipette (Innendurchmesser
ca. 0,1 mm) |
| | V Dreihals-Rundkolben |
| | W Heizpilz mit Regler |
| | X Heizband mit Regler |

Bei der Synthese von Heptafulven (1) und Sesquifulvalen (2) ist eine Gasphasen-Pyrolyse notwendig, die wie folgt ausgeführt wird: Die Heizvorrichtungen **S**, **W** und **X** werden auf die gewünschte Temperatur gebracht²¹⁾. Nach dem Aufsetzen des Tropftrichters **T** evakuiert man die Apparatur²⁰⁾ und stellt mit einer Kapillarpipette geeigneten Durchmessers **U** den N₂-Strom so ein, dass das am Pumpeneingang gemessene Vakuum ca. 1 Torr beträgt. Nachdem die Kühlfallen **Q** mit CO₂/Cellosolve bzw. **P** mit flüssiger Luft gekühlt sind, beginnt man mit dem Zutropfen der Reaktionslösung. Bei einem Druck von 1 Torr beträgt die Kontaktdauer der Substanz mit dem Reaktionsrohr maximal ca. 60 Sekunden²²⁾. Nach der Reaktion wird durch die N₂-Zuleitung **O** belüftet. Man vereinigt die Pyrolysatfraktionen und arbeitet auf.

²⁰⁾ Ölrotationspumpe *Leybold* Trivac D, Vakuum bei geschlossenen Zuleitungen 10⁻² Torr, Saugleistung 3 m³/Std.

²¹⁾ Die Temperatur des Reaktionsrohrs wird mittels Thermoelement oder Thermometer an der Aussenwand des Rohrs gemessen.

²²⁾ Die effektive Kontaktdauer ist kürzer, da beim Eintropfen der Reaktionslösung stets Druckdifferenzen auftreten.

3. Probenvorbereitung zur Aufnahme der Spektren¹⁶⁾. – 3.1. *NMR.*: Empfindliche Substanzen werden in ein auf -80° gekühltes Kölbchen (NS. 14,5) mit Zweihalsaufsatz und N_2 -Überleitung gebracht oder direkt im Kugelrohr unter N_2 und bei CO_2 /Cellosolve-Kühlung mit ca. 0,5 ml des auf -70° vorgekühlten Lsgm. versetzt. Nach kurzem Umschwenken nimmt man zum Abtrennen von unlöslichen Rückständen durch einen Wattebausch in eine Pipette auf und füllt in das gekühlte NMR.-Röhrchen um, das gut verschlossen, rasch in flüssige Luft abgekühlt und bis zur Aufnahme des Tieftemperatur-NMR.-Spektrums darin aufbewahrt wird.

3.2. *IR.*: Die Verbindungen werden analog 3.1. bei -80° mit Lsgm. bis zur gewünschten Konzentration verdünnt. Man taut kurz auf $10-20^{\circ}$ auf und füllt rasch in eine 0,2 mm-KBr-Zelle um. Die Verbindungen sind in 1proz. Lösung (bei Abwesenheit von Säurespuren) genügend stabil, so dass die Spektren bei 20° aufgenommen werden können.

3.3. *UV.*: Zur Stabilisierung der reaktiven Fulvene **1** und **2** wird dem Lsgm. 0,5% Triäthylamin zugesetzt. Genügend stabile Verbindungen wägt man direkt in einen 10 ml Messkolben ab und stellt rasch die Verdünnungsreihe her. Für Substanzen wie Heptafulven (**1**) eignet sich die Konzentrationsbestimmung mit Hilfe des NMR.-Spektrums. Als Eichsubstanz kann Triäthylamin dienen. – Ca. 100 mg der Eichsubstanz werden auf der Analysenwaage exakt abgewogen und mit 3,000 ml $CDCl_3$ (geeichte Vollpipette) versetzt²³⁾. Bei -80° löst man ca. 50 mg der zu untersuchenden Verbindung in 2,000 ml der vorgekühlten, die Eichsubstanz enthaltenden $CDCl_3$ -Lösung. Davon werden 0,5 ml für ein Tieftemperatur-Kontroll-NMR.-Spektrum verwendet, wobei man aus dem Verhältnis der Integramme von Verbindung und Eichsubstanz die gesuchte Konzentration bestimmt. Aus der restlichen Lösung entnimmt man mittels geeichter Vollpipette exakt 1 ml und verdünnt im 100-ml-Messkolben bei -80° rasch auf ca. 90 ml, erwärmt auf RT., füllt auf und stellt anschliessend die Verdünnungsreihe her.

4. Synthese von Heptafulven (1) und Sesquifulvalen (2). – 4.1. *Acetylfluorid*. Es wird eine modifizierte Vorschrift von Seel [35] verwendet: 58 g (1 mol) geglühtes wasserfreies Kaliumfluorid und 306 g (3 mol) frisch dest. Acetanhydrid werden in einem 750 ml Sulfierkolben mit KPG-Rührdurchführung, Thermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Destillationsbrücke mit aufgesetzter 20 cm *Vigreux*-Kolonnen und N_2 -Überleitung unter N_2 bei RT. gemischt. Man stellt den N_2 -Strom ab, erwärmt die Suspension mit einem Heizpilz unter Rühren auf 90° und tropft langsam 140 g (1 mol) Benzoylchlorid zu. Die Temperatur soll während des Zutropfens ca. 110° betragen. Das entstehende Acetylfluorid entweicht der Reaktionsmischung als kontinuierlicher Gasstrom und kondensiert in der mit CO_2 /Cellosolve gekühlten Vorlage zu einer farblosen Flüssigkeit. Man lässt ca. $\frac{1}{2}$ Std. bei max. 120° ausreagieren und redestilliert bei RT.: 53 g (86%) Acetylfluorid, Sdp. $20-21^{\circ}/720$ Torr. Da Acetylfluorid aufgrund des niedrigen Sdp. schwierig abzumessen ist, stellt man eine 2M Lösung in abs. MC her.

4.2. *Tropen*. Das Verfahren von Radlich [47] (Selendioxyd-Oxydation von Cycloheptatrien) hat sich als gut reproduzierbar erwiesen. In Abänderung der Vorschrift wird das vor der Umsetzung frisch sublimierte Selendioxyd zu der auf 85° erhitzten Reaktionslösung gegeben. Damit kann die Ausbeute von 25% auf 41% gesteigert werden.

4.3. *Acetyl-fluoroborat* [35]. In einer Vierhals-Fritte (vgl. Fig. 7) mit Tropftrichter, Innenthermometer, Teflon-Einleitungsrohr, N_2 -Überleitung und Rührer mit KPG-Durchführung werden bei -80° 3,1 g (50 mmol) Acetyl-fluorid in 35 ml MC vorgelegt. Durch das Einleitungsrohr, das bis 0,5 cm über die Flüssigkeitsoberfläche eintaucht, wird bei stetem Rühren ein schwacher BF_3 -Strom geschickt, wobei die Temp. der Reaktionslösung um ca. 5° ansteigt und ein farblos. Nd. ausfällt. Nach $\frac{1}{2}$ Std. wird die BF_3 -Zufuhr unterbrochen. Man lässt die Suspension in einer mehrmals neu gesättigten BF_3 -Atmosphäre während $\frac{1}{2}$ Std. ausreagieren und saugt anschliessend das Lösungsmittel durch die Fritte ab. Der weisse Nd. wird 2mal mit je 15 ml auf -80° vorgekühltem MC gewaschen, die BF_3 -Atmosphäre anschliessend mit einem relativ starken N_2 -Strom verdrängt. – Das isolierte Acetyl-fluoroborat (85–95%)²⁴⁾ kann in der Fritte weiter umgesetzt werden.

4.4. *Acetoxy-tropylum-fluoroborat (10)*. Das nach 4.3 hergestellte Acetyl-fluoroborat wird in derselben Apparatur bei -78° unter N_2 in 40 ml MC suspendiert. Man ersetzt das BF_3 -Einleitungs-

²³⁾ Man vergesse nicht, eine Volumenkorrektur anzubringen.

²⁴⁾ Die Ausbeutebestimmung nach Seel [35] durch Titration des Hydrolyseprodukts ist schwierig zu reproduzieren.

rohr durch einen Tropftrichter und gibt innerhalb von 3/4 Std. unter Rühren tropfenweise 7,3 g (69 mmol) Tropon in 25 ml MC zu. Die Troponlösung wird vom Tropftrichter mit einem Teflonschlauch direkt über die Flüssigkeitsoberfläche geleitet, damit der Kontakt mit der noch schwach vorhandenen BF_3 -Atmosphäre auf ein Minimum reduziert wird²⁵). Dabei löst sich der Nd. von Acetylfluorid auf, während ein neuer Nd. ausfällt. Man lässt die hellgelbe Suspension während 1/4 Std. unter N_2 ausreagieren, saugt das Lsgm. ab und wäscht den Nd. 3mal je mit 10 ml auf -80° vorgekühltem MC aus: 8,2 g (70% bezogen auf Acetylfluorid) farbloser Nd. (10). - NMR. (CD_3CN): 8,8-9,5/br. m/6 H; 2,50/s/3 H. - Acetoxy-tropylium-fluorborat (10) kann in derselben Apparatur weiter umgesetzt werden.

4.5. *Acetoxy-methyl-cycloheptatrien* (11). Man suspendiert 35 mmol nach 4.4. hergestelltes Acetoxy-tropylium-fluorborat in der Vierhals-Fritte (Fig. 7) unter N_2 bei 80° in 25 ml MC. Sodann gibt man 35 mmol Methylithium in Ä²⁶) innerhalb von 3/4 Std. tropfenweise bei -80° unter ständigem Rühren zu. Man hält unter Rühren während 2 1/2 Std. bei -80° und drückt die hellgelbe Suspension mit N_2 über einen Heber in einen 100 ml Rundkolben²⁷). Um das entstandene LiBF_4 möglichst vollständig auszufällen, wird die Suspension im RV. (5 Torr/ $<0^\circ$) auf ca. 20 ml eingengt und bei -80° mit 50 ml P/Ä 1:1 versetzt. Der farblose Nd. wird bei -30° abzentrifugiert und 2mal mit je 5 ml P/Ä 1:1 gewaschen, die vereinigten gelben Lösungen werden im RV. (5 Torr/ $<0^\circ$) erneut auf ca. 10 ml eingengt. Man chromatographiert an Silicagel bei -10° mit P/Ä 1:1 (vgl. 1.1.). 11 läuft als hellgelbe Zone vor einer dunkelgelben Verunreinigung. Das blassgelbe Eluat wird im RV. (5 Torr/ $<0^\circ$) auf ca. 10 ml eingengt und erneut unter gleichen Bedingungen chromatographiert. Man entfernt das Lsgm. im RV. bei 20"/1 Torr während 1/2 Std.: 2,5 g (44%) hellgelbes Öl (11)²⁸). Für spektroskopische Untersuchungen destilliert man isomerisiertes²⁹) 11 im Kugelrohr bei 30° in eine auf -80° gekühlte Vorlage.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164,20) Ber. C 73,15 H 7,37% Gef. C 73,26 H 7,48%

4.6. *Heptafulven* (1). Die Eliminierung wird in der Gasphasenpyrolyse-Apparatur (vgl. Fig. 8) bei folgenden Bedingungen durchgeführt: Rundkolbentemp.: $100-110^\circ$, Heizbandtemp.: $90-100^\circ$, Ofentemp. $360 \pm 5^\circ$, Druck: ca. 1 Torr. - Man mischt bei RT. im Tropftrichter 0,82 g (5 mmol) Acetoxy-methyl-cycloheptatrien (11) mit 1,1 g (10 mmol) Triäthylamin und tropft das Gemisch langsam in die evakuierte Apparatur (ca. 3 Tropfen pro Min.). Es ist darauf zu achten, dass die Substanz im Rundkolben sofort verdampft und mit dem N_2 -Strom ins Reaktionsrohr gelangt: Grössere Tropfenbildung führt zu Verlusten durch Polymerisation, - In der mit CO_2 /Cellosolve gekühlten Vorlage kann Heptafulven - vermischt mit Triäthylammonium-acetat und Triäthylamin - als rotes Öl aufgefangen werden. Nach der Reaktion belüftet man mit N_2 und sammelt das in der Vorlage befindliche rote Öl durch sorgfältiges Abspülen der Glaswände mit kaltem (-80°) P. Zur Chromatographie werden 50-60 g Aluminiumoxid Camag basisch I mit Trimethylamin nach 1.1. desaktiviert. Man kühlt die Säule auf -25° , trägt das mit kaltem P auf ca. 5 ml verdünnte Rohprodukt auf und eluiert bei -25° mit P³⁰). Das rote Eluat wird nach 1.2. während 3 Std. im HV. bei -80° eingengt; Da sich die Sdp. bereits genügend unterscheiden, kann die Hauptmenge an Trimethylamin von 1 abgetrennt werden. Anschliessende Kugelrohrdestillation bei -30° in eine mit CO_2 /Cellosolve gekühlte Vorlage ergibt nach 1.3. 155-210 mg (30-40%) aminfreies, bei -80° kristallines 1, das sich für spektroskopische Untersuchungen²⁸),³¹) und die Bestimmung der analytischen Daten eignet. Smp. -43 bis -42° .

C_8H_8 (104,15) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,42 H 7,93%

²⁵) Beim Kontakt von Tropon mit gasförmigen BF_3 wird ein Tropon- BF_3 -Komplex gebildet.

²⁶) 2 M Lösung von Methylithium in Ä (Fluka), die mit Ä auf 1 M verdünnt wurde.

²⁷) Der Nd. kann durch direkte Filtration in der Fritte nicht sauber abgetrennt werden, da die Fritte verstopft wird.

²⁸) Spektroskopische Daten vgl. Tabelle 1.

²⁹) Zur Einstellung des Tautomeren-Gleichgewichts wird die Substanz mit der 15fachen Menge P/Ä 1:1 versetzt und während 36 Std. bei RT. gehalten. Sodann engt man im RV. ein, chromatographiert und entfernt das Lsgm. nach 4.5. bzw. 4.7.

³⁰) Auf diese Weise können im Rohprodukt noch vorhandenes 11 sowie Triäthylamin von 1 abgetrennt werden.

³¹) Für NMR.-Untersuchungen kann 1 vor der Kugelrohrdestillation mit 20-50% Tri-*n*-butylamin stabilisiert und im Gemisch kugelrohrdestilliert werden.

4.7. *Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrien (12)*. Analog zur Herstellung von **11** (vgl. 4.5.) werden 35 mmol Acetoxy-tropylium-fluoroborat (**10**) in der Viehals-Fritte (*Fig. 7*) unter N_2 bei -80° in 25 ml MC suspendiert und unter Röhren innerhalb 3/4 Std. mit 35 mmol Natrium-cyclopentadienid-Lösung in THF [48] tropfenweise versetzt. Man lässt 20 Min. bei -80° unter Röhren ausreagieren, wobei sich ein dichter, gallertiger Nd. bildet. Die gelbe Suspension drückt man mit N_2 in einen 100 ml Rundkolben²⁷⁾, engt im RV. bei $<0^\circ/5$ Torr auf ca. 15 ml ein, fügt 35 ml P/Ä 1:1 zu und lässt 2 Std. bei -60° zur vollständigen Ausfällung des $NaBF_4$ stehen. Der Nd. wird bei -30° zentrifugiert, 2mal mit P/Ä 1:1 ausgewaschen und die vereinigten gelben Lösungen im RV. ($<0^\circ/5$ Torr) auf ca. 10 ml eingengt. Die Chromatographie wird analog zu **11** (vgl. 4.5.) auf Kieselgel mit P/Ä 1:1 bei -10° durchgeführt, wobei die Substanz als gelbe, leicht verbreiterte Zone läuft. Nach 2maliger Chromatographie und Einengen im RV. bei RT. ($1/2$ Std., ca. 1 Torr) erhält man 7,1 g (95%) gelbes Öl von **12**²⁸⁾. Für spektroskopische Untersuchungen verwendet man tautomerisiertes **12**²⁹⁾.

$C_{14}H_{14}O_2$ (214,26) Ber. C 78,48 H 6,59% Gef. C 78,73 H 6,72%

4.8. *Sesquifulvalen (2)*. Die Eliminierung erfolgt in der Pyrolyse-Apparatur (vgl. *Fig. 8*) bei folgenden Bedingungen: Rundkolbentemp. $180-200^\circ$, Heizbandtemp. $130-140^\circ$, Ofentemp. $360 \pm 5^\circ$, Druck ca. 1 Torr. Man mischt bei RT. im Tropftrichter 1,07 g (5 mmol) Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrien (**12**) mit 1,1 g (10 mmol) Triäthylamin und tropft das Gemisch analog zur Darstellung von Heptafulven (**1**, 4.6.) langsam (ca. 3 Tropfen pro Min.) in den Rundkolben der evakuierten Pyrolyse-Apparatur (*Fig. 8*). Man achte darauf, dass die Substanz im Rundkolben rasch verdampft und mit dem N_2 -Strom ins Reaktionsrohr gelangt. In der mit CO_2 /Cellosolve gekühlten Vorlage kann Sesquifulvalen (**2**) - vermischt mit Triäthylammoniumacetat und Triäthylamin - als braunschwarzes Öl aufgefangen werden. Nach dem Belüften der Apparatur mit N_2 sammelt man das Reaktionsgemisch mit kaltem (0°) P/Ä 1:1 in der Vorlage. Zur Chromatographie werden 50-60 g Silicagel mit Triäthylamin nach 1.1. desaktiviert. Man kühlt die Säule auf -20° , trägt das mit kaltem P/Ä 1:1 auf ca. 5 ml verdünnte Rohprodukt auf und eluiert mit P, dem 1% Triäthylamin zugesetzt wurde: Eine orange Zone, die aus wenig 6-Phenylfulven besteht [42], wandert vor der breiten braunschwarzen Zone von Sesquifulvalen (**2**) und kann quantitativ abgetrennt werden³²⁾. Die braunrote Hauptfraktion wird nach 1.2. bei $-70^\circ/10^{-4}$ Torr eingengt, restliche Anteile Triäthylamin werden mehrmals bei $-70^\circ/10^{-4}$ Torr mit je 10 ml P abgeschleppt. Man gewinnt kristallines Sesquifulvalen, das nach 1.4. durch Tieftemp. Kristallisation (-80°) aus P gereinigt wird. Lösungsmittelsuren entfernt man durch 3stdg. Evakuieren auf $-80^\circ/10^{-4}$ Torr: 0,58-0,65 g (75-85%) braunrote, im durchfallenden Licht gelbe Blättchen von **2**²⁸⁾. Smp. $76-77^\circ$.

$C_{12}H_{10}$ (154,21) Ber. C 93,46 H 6,54% Gef. C 93,24 H 6,75%

5. **Charakterisierung von 1 und 2.** - 5.1. *Methylcycloheptan aus Heptafulven (1)*. 1,64 g (10 mmol) Acetoxy-methyl-cycloheptatrien (**11**) werden nach 4.6. zu Heptafulven (**1**) umgesetzt. Nach dem Einengen im HV. versetzt man das rote aminhaltige Öl bei -80° mit 70 ml vorgekühltem Ä³³⁾, erwärmt die Lösung rasch auf RT. und hydriert mit PtO_2 in einer Schüttelapparatur. Mit zunehmender Aufnahme von H_2 entfärbt sich die Lösung, die rote Farbe ist nach ca. $1/2$ Std. verschwunden. Nach 3 Std. sind insgesamt 323 ml H_2 (20° , 720 Torr), entsprechend 3,2 mmol (**1**), aufgenommen worden. Man filtriert, entfernt den Ä bei Normaldruck durch fraktionierte Destillation über eine Drahtrollchenkolonne (Länge 20 cm). Der farblose ölige Rückstand, bestehend aus Methylcycloheptan, und wenig Ä wird mit P auf Kieselgel (durch Erhitzen über der Bunsenflamme entwässert) bei RT. chromatographiert. Das farblose Eluat wird erneut an der Fraktionierkolonne bei Normaldruck eingengt und im Kugelrohr bei $20^\circ/10^{-3}$ Torr destilliert: 240 mg (67%, bezogen auf die aufgenommene Menge H_2). $n_D^{20} = 1,4398$; $d_4^{20} = 0,8062$ ³⁴⁾; Sdp. $132^\circ/720$ Torr.

C_8H_{14} (112,22) Ber. C 85,62 H 14,37% Gef. C 85,67 H 14,52%

³²⁾ 6-Phenylfulven lässt sich durch Umkristallisation nicht quantitativ von **2** abtrennen.

³³⁾ Auf eine exakte Einwaage von **1** wurde wegen der thermischen Instabilität verzichtet. Aus dem H_2 -Verbrauch wurde auf die Menge an eingesetztem **1** zurückgeschlossen.

³⁴⁾ Die spektroskopischen Daten, physikalischen Konstanten und GC.-Retentionszeiten stimmen mit denjenigen von Methylcycloheptan überein, das durch Hydrierung von Methyl-cycloheptatrien (hergestellt nach *Doering & Knox* [43]) bereitet wurde.

5.2. *Azulen-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (14)* aus **1**. Die Anleitung wurde nach Angaben von *Doering* [7] und *Hafner* [49] zusammengestellt: 1,64 g (10 mmol) Acetoxy-methyl-cycloheptatrien (**11**) werden nach 4.6. zu Heptafulven (**1**) umgesetzt und chromatographiert. Das rote Eluat wird ohne Einengen bei -80° mit 50 ml THF auf ca. 100 ml verdünnt und mit 0,51 g (3 mmol) Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester versetzt (Annahme: Ausbeute an **1** ca. 30% = 3 mmol). Man lässt 5 Tage im Fisschrank bei $+4^{\circ}$ stehen, engt die immer noch rote Lösung im RV. (5 Torr/ $<0^{\circ}$) auf die Hälfte ein, fügt nochmals 0,17 g (1 mmol) Reagens zu und lässt weitere 2 Tage bei $+4^{\circ}$ stehen. Zur Dehydrierung wird die nunmehr braunrote Lösung im RV. ($<0^{\circ}/5$ Torr) auf 20 ml eingengt, mit 50 ml Benzol und 1,47 g (6 mmol) Chloranil versetzt. Man rührt (Magnetrührer) zunächst während 12 Std. bei 0° , anschliessend während 24 Std. bei 20° im verschlossenen Kolben und erhält eine blaugrüne Suspension. Man verdünnt mit 50 ml P und schüttelt im Scheidetrichter mit je 20 ml 4proz. KOH solange aus, bis die Wasserphase praktisch farblos ist. Die organische Phase wird 5mal mit je 50 ml Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. – Nach dem Entfernen des Lsgm. im RV. ($<0^{\circ}/5$ Torr) chromatographiert man das blaue Öl an Aluminiumoxid neutral III mit Ä bei RT. Die Substanz läuft als tiefblaue Zone, Verunreinigungen sind als grüne Zone am Säulenanfang und als gelbe rasch wandernde Zone abtrennbar. Das Eluat wird erneut eingengt, und unter gleichen Bedingungen insgesamt 4mal chromatographiert. Nach dem Entfernen des Lsgm. im RV. ($20^{\circ}/1$ Torr, 2 Std.), wird das tiefblaue Öl im Kugelrohr bei $140\text{--}170^{\circ}/10^{-4}$ Torr destilliert. Nach einem farblosen Vorlauf kondensiert sich **14** als tiefblaues Öl, das nach kurzer Zeit kristallisiert: 200 mg (25% bezogen auf 3 mmol **1**) bläuliviolette Kristalle von **14**, Smp. $41\text{--}43^{\circ}28$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (272,30) Ber. C 70,57 H 5,92% Gef. C 70,67 H 6,03%

5.3. *Cyclopentyl-cycloheptan* aus **2**. 181 mg (1,17 mmol) Sesquifulvalen (**2**) werden in 70 ml Ä bei -80° gelöst, auf RT. erwärmt und rasch zu der in der Hydrierapparatur bereits mit H_2 gesättigten Aufschlammung von 30 ml Ä und einer Spatelspitze PtO_2 gegeben. Man hydriert während ca. 3 Std, wobei bei $20^{\circ}/720$ Torr insgesamt rund 170 ml H_2 verbraucht werden. Der Katalysator wird von der farblosen Lösung abfiltriert. Man engt im RV. ($<0^{\circ}/5$ Torr) ein und chromatographiert den Kohlenwasserstoff unter gleichen Bedingungen wie Methylcycloheptan (vgl. 5.1.) 2mal an aktiviertem Kieselgel mit P. Nach dem Entfernen des Lsgm. im RV. ($20^{\circ}/\text{ca. } 1$ Torr) destilliert man im Kugelrohr bei $40^{\circ}/10^{-4}$ Torr: 133 mg (80%) farbloses Öl. $n_{\text{D}}^{20} = 1,4803$; $d_4^{20} = 0,8901^{35}$; Sdp. $94^{\circ}/7$ Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ (166,31) Ber. C 86,66 H 13,33% Gef. C 86,71 H 13,16%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander & W. von Philipsborn*, *Angew. Chem.* **86**, 595 (1974); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **13**, 551 (1974).
- [2] *M. Neuenschwander, W. K. Schenk & R. Kyburz*, *Chimia* **25**, 361 (1971).
- [3] *M. Neuenschwander & W. K. Schenk*, *Chimia* **26**, 194 (1972).
- [4] *W. von E. Doering & F. L. Deterl*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 876 (1951); *H. J. Dauben & H. Ringold*, *ibid.* **73**, 876 (1951); *T. Nozoe, Y. Kitahara, T. Ando & S. Masamune*, *Proc. Japan Acad.* **27**, 415 (1951).
- [5] *G. Merling*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 3108 (1891).
- [6] *W. von E. Doering & L. H. Knox*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3203 (1954).
- [7] *W. von E. Doering & D. H. Wiley*, *Tetrahedron* **11**, 183 (1960).
- [8] *D. Lloyd*, «Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds», Elsevier 1966, 153; *P. Garratt & P. Vollhardt*, «Aromatizität», Georg Thieme 1973, 121.
- [9] *T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka & N. Shishido*, *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 1384 (1961).
- [10] *K. Hafner, H. W. Riedel & M. Danielisz*, *Angew. Chem.* **75**, 344 (1963); *E. Haug & B. Föhlich*, *Chem. Ber.* **104**, 2670 (1971).
- [11] *M. Oda & Y. Kitahara*, *Chem. Commun.* **1969**, 503; *Chemistry & Ind.* **1969**, 920.

³⁵ Die spektroskopischen Daten, physikalischen Konstanten und GC.-Retentionszeiten stimmen mit denjenigen von Cyclopentyl-cycloheptan überein, das durch Hydrierung von 6,6-Hexamethylenfulven [44] bereitet wurde.

- [12] *D. J. Bertelli & C. C. Ong*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3719 (1965).
- [13] *A. C. Cope & S. W. Fenton*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1668 (1951); *A. C. Cope & R. D. Smith*, *ibid.* **77**, 4596 (1955).
- [14] *D. S. Matteson, J. J. Drysdale & W. H. Sharkey*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2853 (1960).
- [15] *Ch. Jutz*, Chem. Ber. **97**, 2050 (1964); *Ch. Jutz & F. Voithenleitner*, Chem. Ber. **97**, 1337 (1964).
- [16] *H. E. Zimmermann & L. R. Sousa*, J. Amer. chem. Soc. **94**, 834 (1972).
- [17] *D. J. Bertelli, C. Golino & D. L. Dreyer*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3329 (1964); *H. Prinzbach, H.-J. Herr & W. Regel*, Angew. Chem. **84**, 113 (1972).
- [18] *H. Prinzbach, D. Seip & G. Englert*, Liebigs Ann. Chem. **698**, 57 (1966).
- [19] *H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe & W. Faisst*, Liebigs Ann. Chem. **698**, 34 (1966).
- [20] *H. Prinzbach & H. W. Schneider*, Angew. Chem. **85**, 1112 (1973).
- [21] *H. Prinzbach & H. Knöfel*, Angew. Chem. **81**, 900 (1969).
- [22] *H. Prinzbach, H. Knöfel & E. Woischnik*, in «Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity», The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem (1971), p. 269; *H. Prinzbach*, Pure Appl. Chemistry **28**, 281 (1971).
- [23] *H. Prinzbach & H. Sauter*, Tetrahedron Letters **1974**, 3049; *H. Prinzbach*, Angew. Chem. Nachr. Chem. Tech. **20**, 92 (1972).
- [24] *H. Prinzbach & W. Rosswog*, Angew. Chem. **73**, 543 (1961).
- [25] *H. Prinzbach & W. Rosswog*, Tetrahedron Letters **1963**, 1217.
- [26] *J. Thiec & J. Wiemann*, Bull. Soc. chim. France **23**, 177 (1956); *ibid.* **27**, 1066 (1960).
- [27] *E. Sturm & K. Hafner*, Angew. Chem. **76**, 862 (1964).
- [28] *J. E. Kent & A. J. Jones*, J. Austr. Chemistry **23**, 1059 (1970); *C. Wenstrup & P. Müller*, Tetrahedron Letters **1973**, 2915.
- [29] *H. Schaltegger, M. Neuenschwander & D. Meuche*, Helv. **48**, 955 (1965); *H. Schaltegger, H. Brändli & M. Neuenschwander*, Chimia **20**, 246 (1966).
- [30] *M. Neuenschwander, R. Kyburz & R. Iseli*, Chimia **24**, 342 (1970); *R. Kyburz, H. Schaltegger & M. Neuenschwander*, Helv. **54**, 1037 (1971).
- [31] *J. Thiele*, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 666 (1900); *J. Thiele & H. Balhorn*, Liebigs Ann. Chem. **348**, 1 (1906).
- [32] *M. Neuenschwander, R. Iseli & P. Schmoker*, Chimia **28**, 60 (1974).
- [33] *M. Neuenschwander, H. P. Fahrni, H. Lehmann & R. Vögeli*, Chimia **28**, 115 (1974).
- [34] *M. Neuenschwander & A. Frey*, Chimia **28**, 117 (1974); *ibid.* **28**, 119 (1974).
- [35] *F. Seel*, Z. allg. anorg. Chem. **250**, 331 (1943); *ibid.* **252**, 29 (1944).
- [36] *R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli & M. Neuenschwander*, Helv. **56**, 847 (1973).
- [37] *D. J. Bertelli, C. Golino & D. L. Dreyer*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3329 (1964).
- [38] *P. A. Straub, D. Meuche & E. Heilbronner*, Helv. **49**, 517 (1966).
- [39] *M. Neuenschwander, D. Meuche & H. Schaltegger*, Helv. **46**, 1760 (1963); *ibid.* **47**, 1022 (1964).
- [40] *R. Iseli*, Dissertation, Bern 1972.
- [41] *E. Heilbronner*, persönliche Mitteilung.
- [42] *A. Mooser*, Dissertation, Bern (in Vorbereitung).
- [43] *W. von E. Doering & L. H. Knox*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 352 (1957); *ibid.* **76**, 3206 (1954).
- [44] *S. I. Khromov, E. S. Balenkova & E. G. Treshchova*, Vestnik Moskov. Univ. Ser. Mat., Mech., Astron., Fiz. i. Chim **14**, 143 (1959); Chem. Abstr. **54**, 9798e (1960).
- [45] *D. Meuche, D. Dreyer, K. Hafner & E. Heilbronner*, Helv. **50**, 1178 (1967).
- [46] *K. Hafner, A. Stephan & C. Bernhard*, Liebigs Ann. Chem. **650**, 42 (1961).
- [47] *Ph. Radlick*, J. org. Chemistry **29**, 960 (1964).
- [48] *H. Schaltegger*, Helv. **45**, 1368 (1962).
- [49] *K. Hafner, C. Bernhard & R. Müller*, Liebigs Ann. Chem. **650**, 35 (1961).