

## 76. Versuche zur Synthese von Nonafulvenen und von Nonaheptafulvalen<sup>1)</sup>

von **Werner Rutsch**<sup>2)</sup>, **Alfred Frey**, **Markus Neuenschwander**<sup>3)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und **Peter Engel**<sup>3)</sup>

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des mineralogisch-petrographischen Instituts der  
Universität Bern, Sahlistrasse 6, CH-3012 Bern

(18.I.79)

---

### Attempted Synthesis of Nonafulvenes and of Nonaheptafulvalene

#### Summary

The reaction of cyclononatetraenide with *α*-bromobenzyl acetate (**6**) as well as with 1,1-dihalodimethylether gives at  $-50^{\circ}$ , instead of the expected cyclononatetraenes, bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene derivatives **10d** and **16** (*Scheme 3* and *5*, respectively). It seems that in some cases the well known thermally disrotative valence isomerization of cyclononatetraenes **7** to **3a**, 7*a*-dihydroindenes **8** is much slower than the formation of bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienes of the type **10** and **16**. This type of reaction hurts the *Woodward-Hoffmann* rules.

Possible precursors of the attractive nonaheptafulvalene are prepared by reaction of acetoxy-tropylium fluoborate (**19a**) as well as of bromo-tropylium bromide (**19b**) with lithium-cyclononatetraenide (*Scheme 8*). So far, the attempted gas-phase pyrolysis of the precursors **21a** and **21b** failed to give nonaheptafulvalene (**5**).

---

**1. Einleitung.** – Die cyclisch gekreuzt konjugierten  $\pi$ -Elektronensysteme des Pentafulvens (**1**) und Nonafulvens (**3a**) stehen aufgrund ähnlicher Ladungsdichteverteilung in enger elektronischer Beziehung. Für beide nichtalternierende Verbindungen wird ein Dipolmoment vorausgesagt, wobei Fünfring und Neunring partiell negativ geladen sind. Die enge Verwandtschaft von **1** und **3a** äussert sich nicht nur in den Grundzustandseigenschaften, sondern auch in ihrer synthetischen Zugänglichkeit. Zahlreiche Synthesen von Pentafulvenen nahmen ihren Ausgangspunkt von Cyclopentadieniden. Diese Arbeiten wurden durch die frühe Synthese des Cyclopentadienyl-Anions gefördert [3]. Auch nach der Entdeckung von Lithium-cyclononatetraenid durch *Katz* [4] und *Benson* [5] erreichten die Arbeiten auf dem Gebiet der Nonafulvene nicht die Breite der Pentafulven-Ergebnisse. Die

<sup>1)</sup> 22.Mitt. über Fulvene und Fulvalene; 21.Mitt. s. [1]. Mitt. Nr. 296b der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

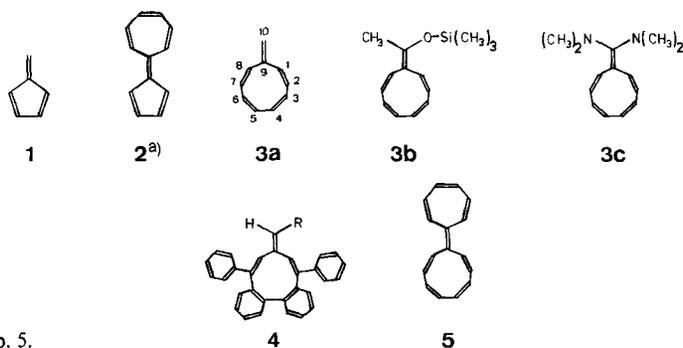
<sup>2)</sup> Teil der Dissertation [2].

<sup>3)</sup> Anfragen sind zu richten an *M. N.* (chemischer Teil) und *P. E.* (Röntgenstrukturanalyse).

beschränkte Anwendung von Cyclononatetraenid in der organischen Synthese hat zwei Ursachen: Einmal wird Cyclononatetraenid in mehreren Stufen aus Cyclooctatetraen bereitet, und zum andern gehen nichtanellierte Cyclononatetraene (und Nonafulvene) sehr leicht eine thermisch erlaubte Valenzisomerisierung zu Dihydroindenen (bzw. Dihydro-benzofulvenen) ein.

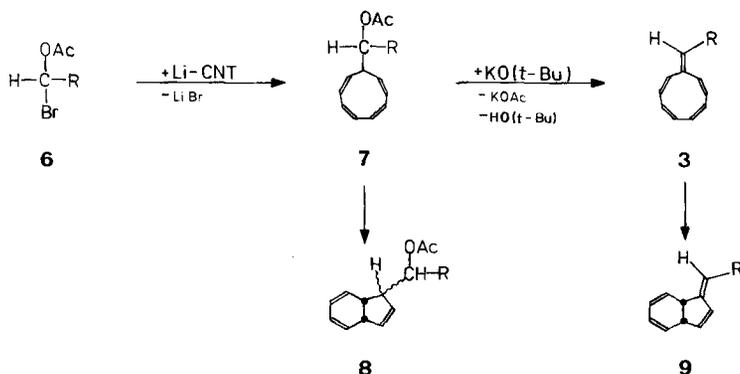
Ein erster Durchbruch auf dem Gebiet der Nonafulvene wurde von *Hafner & Tappe* [6] [7] mit der Synthese von 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**3c**) erzielt. Durch Übertragung einer einfachen Pentafulvensynthese ([8-10]) gelang sodann *Neuenschwander & Frey* die Isolierung des für theoretische Untersuchungen besonders attraktiven Grundkörpers **3a** [11]. Ein Nonafulven **3b** mittlerer Reaktivität ist kürzlich von *Boche & Heidenrain* [12] hergestellt worden. *Rabinovitz & Gazit* synthetisierten eine Reihe von anellierten Nonafulvenen des Typs **4** [13].

Schema 1



a) Siehe Kap. 5.

Auf dem Gebiet des Nonaheptafulvalens (**5**) ist bisher nur wenig bekannt. *Rabinovitz & Gazit* [13] sowie *Garratt & Knapp* [14] isolierten einige hochanellierte Nonaheptafulvalene, die jedoch keine Rückschlüsse auf die Grundzustandseigenschaften des unbekanntem Grundkörpers **5** erlauben. *Anastassiou et al.* [15]

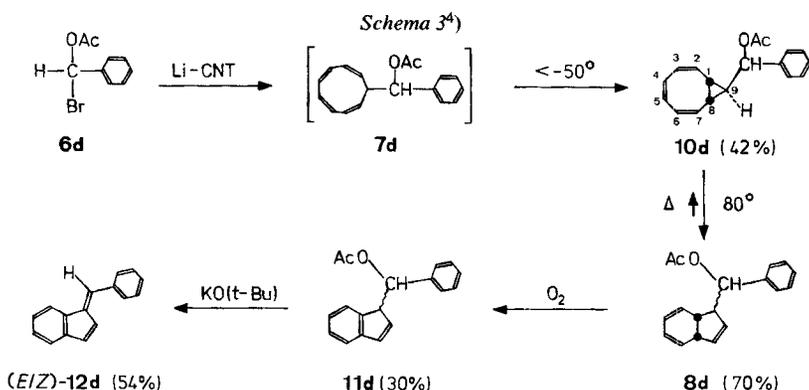
 Schema 2. Synthesepplan von Nonafulvenen<sup>4)</sup>


<sup>4)</sup> CNT bedeutet Cyclononatetraen oder Cyclononatetraenid.

gelangten durch Reaktion von Cyclononatetraenid mit Tropyliumsalzen zu 9,10-Dihydro-nonaheptafulvalen, doch scheint die Dehydrierung der Verbindung nicht gelungen zu sein.

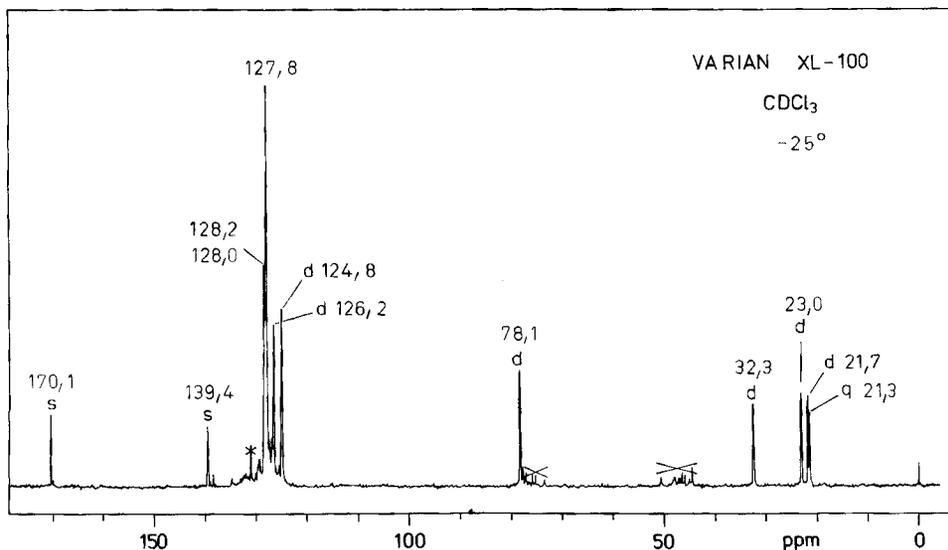
**2. Versuche zur Synthese von 10-Phenyl-nonafulven.** - 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**3c**) [6] [7] und Nonafulven (**3a**) [11] zeichnen sich durch stark unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften aus. Die Ursachen für dieses Phänomen sind unbekannt, sie dürften zumindest teilweise mit der starken Beeinflussung des  $\pi$ -Systems durch die beiden Elektronendonator-Substituenten an C(10) von **3c** im Zusammenhang stehen. Zur Klärung dieses Sachverhalts wären Verbindungen von Interesse, die - durch Variation der Substituenten an C(10) - einen sukzessiven Übergang von **3a** zu **3c** bezüglich des Einflusses auf das  $\pi$ -System ermöglichen. Der in *Schema 2* skizzierte Plan zur Herstellung solcher Verbindungen bewährte sich bereits bei der Synthese von Nonafulven (**3a**) [11] und erlaubt eine Reaktionsführung bei Temperaturen unterhalb  $-20^\circ$ . Oberhalb dieser Temperatur besteht die Gefahr einer symmetrieerlaubten Valenzisomerisierung, die sowohl bei Cyclononatetraenen (**7**  $\rightarrow$  **8**) als auch bei den bekannten Nonafulvenen leicht eintritt (**3**  $\rightarrow$  **9**).

Zur Synthese von 10-Phenyl-nonafulven wird nach *Schema 2* der leicht zugängliche [16] Essigsäure-( $\alpha$ -brombenzyl)ester (**6**; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Lithium-cyclononatetraenid umgesetzt. Dabei entsteht anstelle des erwarteten 9-( $\alpha$ -Acetoxybenzyl)-1,3,5,7-cyclononatetraens (**7d**) sogar unterhalb  $-50^\circ$  9anti-( $\alpha$ -Acetoxybenzyl)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**10d**; *Schema 3*).



Die Struktur von **10d** wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum<sup>5)</sup> weist mit den Multipletten bei 1,02 (1 H) und 1,57 (2 H) ppm auf die Anwesenheit eines Dreirings hin. Die durch Computer-Simulierung bestätigten *trans*-Kopplungen  $J_{1,9} = J_{9,8} = 5,5$  Hz sowie die *cis*-Kopplung  $J_{1,8} = 7,8$  Hz beweisen die Konfiguration des Dreirings [17]. Das die Estergruppe tragende Methinproton absorbiert als Dublett ( $J = 8,0$  Hz) bei 5,42 ppm. Im protonenrauschentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum von **10d** liegt das Carbonyl-C-Atom bei

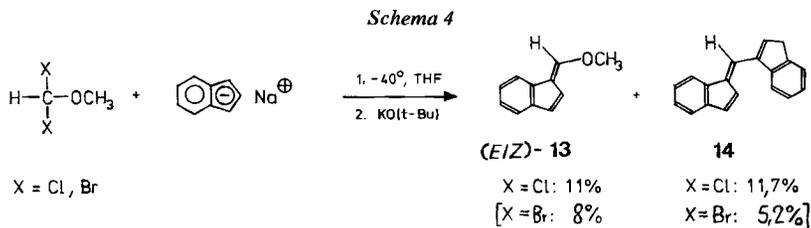
<sup>5)</sup> Vgl. das Spektrum der Verbindung **16** ähnlicher Konstitution, *Figur 2*.


 Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum von **10d**

170,1 ppm, das quartäre C-Atom des Phenylrings bei 139,4 ppm sowie C( $\alpha$ ) der Benzylgruppe bei 78,1 ppm. Die C-Atome des Dreirings absorbieren wie erwartet bei relativ kleiner Frequenz. C(1) und C(8) sind diastereotop und erzeugen Signale bei 23,0 und 21,7 ppm. Das Signal bei 32,3 ppm ist C(9) zuzuordnen, während dasjenige von  $\text{CH}_3\text{CO}$  bei 21,3 ppm liegt. Angesichts der grossen Zahl von Vinyl-C-Atomen ist der Vinylbereich zwischen 126 und 130 ppm sehr komplex.

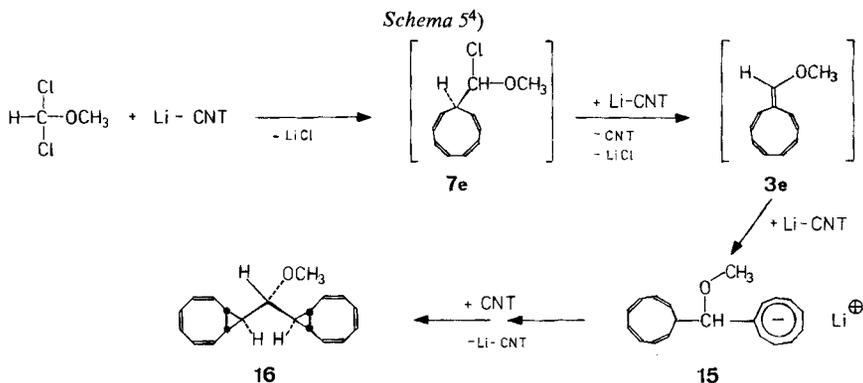
Strukturelle Informationen sind auch aus dem UV.-Spektrum zugänglich, da bekannt ist, dass 1,8-*cis*-verknüpfte Bicyclo[6.1.0]nonatriene bei ca. 245 nm absorbieren, während die längstwellige Bande von 1,8-*trans*-verknüpften Verbindungen bei ca. 310 nm liegt [18]: Der gemessene Wert von 246 nm bestätigt die *cis*-Anordnung der Substituenten am Brückenkopf von **10d**.

Im Gegensatz zu 9-Alkyl-cyclononatetraenen ist 9-*anti*-(*a*-Acetoxybenzyl)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**10d**) bei Raumtemperatur während Stunden stabil. Erst bei mehrtägigem Erhitzen auf 80° lagert es sich ins valenzisomere Dihydroinden **8d** um (Schema 3). Wir vermuten, dass sich beim Erhitzen von **10d** ein Gleichgewicht mit dem Cyclononatetraen **7d** einstellt, aus welchem durch dis-



rotatorische electrocyclische Reaktion des Typs  $6\pi \rightarrow 4\pi + 2\sigma$  sukzessive das thermodynamisch günstige Valenzisomere **8d** gebildet wird. In Analogie zu andern Dihydroindenen [11] kann **8d** durch Einblasen von Luftsauerstoff dehydriert werden ( $\rightarrow$  **11d**). Die anschliessende Eliminierung von Essigsäure mittels starken Basen [10] ergibt 6-Phenyl-1,2-benzofulven (**12d**).

**3. Versuche zur Synthese von 10-Methoxy-nonafulven (3e).** - Auch 10-Methoxy-nonafulven könnte nach *Schema 2* zugänglich sein. Allerdings entsteht bei der Reaktion von Ameisensäure-methylester mit Acetylbromid kein 1-Acetoxy-1-brom-dimethyläther (**6**,  $R = \text{OCH}_3$ ). Als mögliche Reaktanden kommen aber 1,1-Dichlor-dimethyläther oder 1,1-Dibrom-dimethyläther [19] in Frage. In einer Modellreaktion versuchten wir zunächst, 1,1-Dichlor-dimethyläther mit Natrium-indenid<sup>6)</sup> unter Bedingungen umzusetzen, die zur Synthese von Nonafulven geeignet erschienen. Dabei zeigte sich, dass die Methode zur Synthese des bisher unbekanntenen 6-Methoxy-1,2-benzofulvens (**13**) dienen kann, allerdings ist die Ausbeute mit 11% schlecht; neben dem gewünschten Fulven entsteht mit ähnlicher Ausbeute 6-(3-Indenyl)-1,2-benzofulven (**14**; *Schema 4*). Das recht reaktive 6-Methoxy-1,2-benzofulven (**13**) hat also die Tendenz, Indenid an C(6) zu addieren<sup>7)</sup>. Die nachfolgende Eliminierung von Methanol führt dann zu **14**. Trotz besserer Abgangsgruppen werden ausgehend von 1,1-Dibrom-dimethyläther noch schlechtere Ausbeuten erzielt. Dafür nimmt der Anteil an unpolaren Nebenprodukten zu. Die Tatsache, dass darin neben Inden auch 1-Methylinden nachgewiesen wird, spricht dafür, dass Natriumindenid nicht nur das die Bromatome tragende C-Atom angreift, sondern auch die Methylgruppe des Äthers substituiert<sup>8)</sup>. Aufgrund dieser



<sup>6)</sup> Umprotonierungsversuche zeigen, dass der  $\text{p}K_a$ -Wert von Cyclononatetraen zwischen demjenigen von Cyclopentadien und Inden ( $\text{p}K_a$  ca. 15 bzw. 20 [20]) liegt [21]. Deshalb ist die  $\text{C}_9$ -Verbindung Indenid ein gutes Modell für Cyclononatetraenid: Eine Base, die zur Deprotonierung von Inden geeignet ist, kann auch Cyclononatetraen deprotonieren.

<sup>7)</sup> Selbst bei 10fächem Überschuss an 1,1-Dichlor-dimethyläther wird nebst **13** in geringen Mengen **14** nachgewiesen.

<sup>8)</sup> Dabei werden NaBr und Formylbromid gebildet, welches in CO und HBr zerfällt. Das gebildete HBr verbraucht Na-indenid und erhöht den Anteil der Inden-Fraktion. - Ausserdem kann Indenid das zu den Bromatomen geminale Proton von 1,1-Dibrom-dimethyläther ablösen und die Bildung von Brom-methoxy-carben induzieren.

Vorversuche schien die Synthese von 10-Methoxy-nonafulven (**3e**) nach *Schema 2* nicht ausgeschlossen zu sein.

Die Umsetzung von 1,1-Dichlor-dimethyläther mit Lithium-cyclononatetraenid verläuft wie erwartet bei Temperaturen zwischen  $-30$  und  $-40^\circ$ . Nach schonender Aufarbeitung wird aber anstelle des erwarteten Cyclononatetraens **7e** mit 28% Ausbeute 1,1-Bis(bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9*anti*-yl)-dimethyläther (**16**) isoliert. **16** ist eine kristalline Verbindung, die in Lösung laut  $^1\text{H-NMR}$ . bei Raumtemperatur während Wochen beständig ist. Seine Struktur wird durch die spektroskopischen Daten (s. unten) gestützt sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen (vgl. Kap. 4).

Ein plausibler Bildungsmechanismus von **16** ist in *Schema 5* wiedergegeben: In Analogie zu 6-Methoxy-1,2-benzofulven scheint das unter dem Einfluss von Lithium-cyclononatetraenid gebildete 10-Methoxy-nonafulven (**3e**)<sup>9</sup> in Stellung 10 sehr leicht mit Nucleophilen zu reagieren. Das dabei entstehende Anion **15** kann im Gleichgewicht mit Cyclononatetraen protoniert werden und die Valenzisomerisierung zu **16** eingehen.

Aus dem bei Hochauflösung registrierten Molekel-Ion im Massenspektrum von **16** geht die Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$  hervor. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (*Fig. 2*) liegen die Signale der zwölf Vinylprotonen im Bereich von 6,2 bis 5,7 ppm. Die Methoxygruppe erzeugt ein Singulett bei 3,40 ppm, das Methinprotonen  $\text{H-C-O}$  ein Triplet bei 2,52 ppm, dessen Aufspaltung ( $J=7,4$  Hz) auf die Protonen  $\text{H-C}(9)$  und  $\text{H-C}(9')$  zurückgeht.  $\text{H-C}(9)$  und  $\text{H-C}(9')$  absorbieren als scharfes Dublett von Triplett bei 0,70 ppm. Die Aufspaltung in Triplette mit  $J=5,6$  Hz macht wahrscheinlich, dass die Dreiring-Protonen  $\text{H-C}(1)$  und  $\text{H-C}(8)$  bzw.

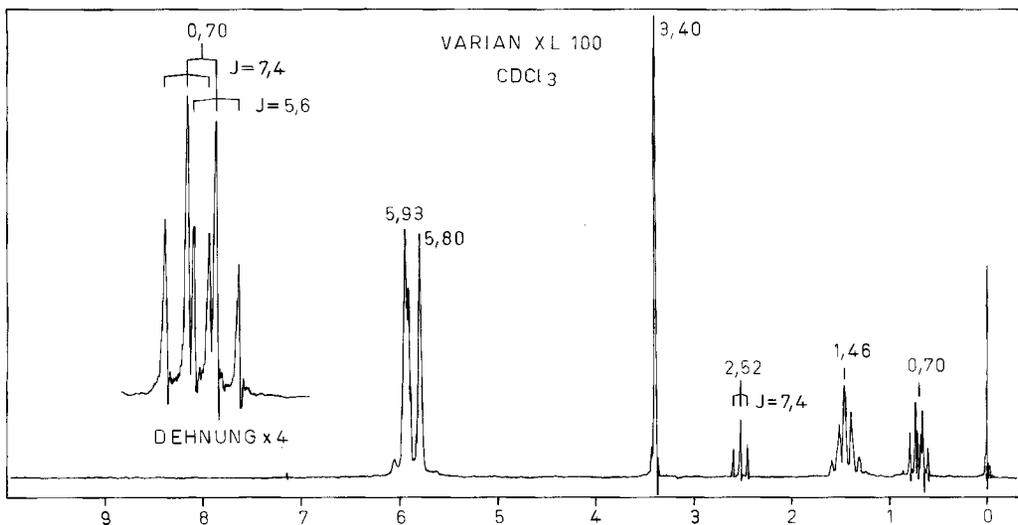


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16**

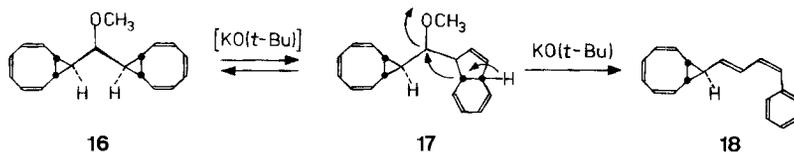
<sup>9</sup>) Dass Lithium-cyclononatetraenid zur Eliminierung von  $\text{HCl}$  aus 9-Chlormethyl-cyclononatetraenen ausreicht, haben *Hafner & Tappe* bei der Synthese von **3c** gezeigt [6].

H-C(1') und H-C(8') zu H-C(9) bzw. H-C(9') *trans*-ständig angeordnet sind. Damit ist die Konfiguration der Substituenten an den Dreiringen der Bicyclen weitgehend gesichert, obwohl die *cis*-Kopplung  $J_{1,8}$  bzw.  $J_{1,8'}$  aus dem breiten Signal bei 1,46 ppm nicht zweifelsfrei hervorgeht.

Die längstwellige Bande des UV.-Spektrums zeigt an, dass **16** an den Brückenkopfatomen je *cis*-konfiguriert ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum zeigen C(1), C(8) und C(9) (bzw. C(1'), C(8') und C(9')) praktisch identische chemische Verschiebungen wie die C-Atome des Dreirings von **10**, nämlich 21,0, 23,0 und 32,5 ppm. Eine Unterscheidung der Resonanzen von C(1) und C(8) ist nicht mit Sicherheit möglich.

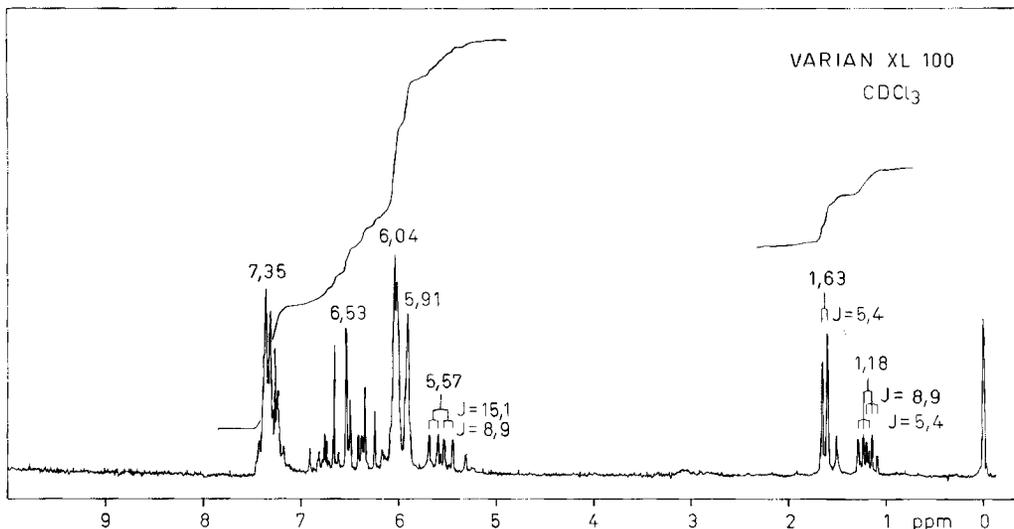
Die bisherigen Ergebnisse machen klar, dass sowohl 9-(Chlor-methoxy-methyl)-cyclononatetraen (**7e**) wie auch 10-Methoxy-nonafulven (**3e**) sehr reaktiv sein müssen, wobei nicht nur die übliche  $[6\pi \rightarrow 4\pi + 2\sigma]$ -Valenzisomerisierung eine Rolle spielt, sondern auch Cyclisierung zu Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen eintreten kann. Deshalb lag der Gedanke nahe, die Reaktion **3e**  $\rightarrow$  **15** durch Verwendung eines 10fachen Überschusses an 1,1-Dichlor-dimethyläther zu unterbinden und durch Zugabe von Kalium-*t*-butylat eine rasche Umsetzung **7e**  $\rightarrow$  **3e** zu erzwingen. Dabei resultiert mit 19,5% Ausbeute eine weisse kristalline Verbindung **18** (Schema 6), die mit 10-Methoxy-nonafulven (**3e**) nicht identisch ist.

Schema 6. Möglicher Bildungsmechanismus von **18**



Das bei Hochauflösung registrierte Molekel-Ion im Massenspektrum von **18** hat die Summenformel  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}$ , d. h. im Vergleich zu **16** ist Methanol eliminiert worden. Das UV.-Spektrum enthält eine sehr intensive längstwellige Bande bei 303 nm ( $\epsilon = 44800$ ), welche im Vergleich zu **16** deutlich bathochrom verschoben ist. Im IR.-Spektrum fehlt die intensive breite Bande der (C-O-C)-Streckschwingung, dafür sind im Bereich der Beugeschwingungen *trans*-konfigurierter Olefine ( $982\text{ cm}^{-1}$ ) und *cis*-konfigurierter Olefine (oder Aromaten,  $744\text{ cm}^{-1}$ ) neue Banden zu erkennen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum (Fig. 3) von **18** zeigt zunächst an, dass die Molekel immer noch eine *9anti*-substituierte Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Einheit enthält: sechs Vinylprotonen bei 6,04 und 5,91 ppm sowie die Signale der Dreiring-Protonen bei 1,63 ppm (2 H) und 1,18 ppm (1 H) sind typisch für dieses Strukturelement. Im Gegensatz zu **10** und **16** sind H-C(1) und H-C(8) von **18** magnetisch äquivalent und erzeugen ein verbreitertes Dublett bei 1,63 ppm. Beide Protonen stehen *trans* zu H-C(9) bei 1,18 ppm, denn die gegenseitige Kopplung beträgt 5,4 Hz. Ferner ist das Multipllett von 5 aromatischen Protonen bei 7,35 ppm erkennbar. Die übrigen Vinylprotonen absorbieren zwischen 7 und 6,2 ppm und bei 5,57 ppm. Das letztere Signal (1 H) erscheint als Dublett von Dubletten. Die kleinere Aufspal-

Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18**

tung von 8,9 Hz ist auf die Kopplung mit H-C(9) zurückzuführen, die grössere von 15,1 Hz weist auf ein *trans*-ständiges Vinylproton hin. Die komplexen Multiplette der restlichen Vinylprotonen zwischen 7 und 6,2 ppm können bei 100 MHz nicht nach 1. Ordnung analysiert werden.

Die spektroskopischen Daten machen wahrscheinlich, dass bei der Reaktion ein *9anti*-substituiertes Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien entstanden ist, welches in Stellung 9 einen (4'-Phenylbutadien-1'-yl)-Rest trägt. Während die C(1'), C(2')-Doppelbindung mit Sicherheit *trans*-konfiguriert ist, kann die Konfiguration der C(3'), C(4')-Doppelbindung nicht zweifelsfrei festgelegt werden. Mechanistische Überlegungen (*Schema 6*) machen wahrscheinlich, dass sie *cis*-konfiguriert ist<sup>10</sup>).

Für die Bildung von **18** kommt der in *Schema 6* formulierte Mechanismus in Frage: Wir nehmen an, dass trotz der zunächst schonenden Bedingungen das Produkt der kinetischen Kontrolle **16** sehr leicht gebildet wird. Es scheint, dass Kalium-*t*-butylat in der Lage ist, gelegentlich ein Proton an C(9) oder C(9') von **16** abzulösen. In Analogie zu dem von *Boche et al.* eingehend untersuchten Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-ylid [21] [22] tritt darauf Ringöffnung des anionischen Bicyclus ein, die unter thermodynamischer Kontrolle zum all-*cis*-Cyclononatetraenid-System führt. Nach der Protonierung kann sich das Cyclononatetraen-System cyclisieren, wobei unter kinetischer Kontrolle wiederum **16** begünstigt ist, gelegentlich aber auch das Produkt der thermodynamischen Kontrolle **17** anfallen würde. Während aus **16** kein Methanol abgespalten werden kann, geht **17** unter Bildung von **18** eine irreversible Eliminierung von Methanol ein, welche durch den Gewinn an Delokalisierungsenergie begünstigt wird. Demnach würde

<sup>10</sup>) Nach *Schema 6* wird die Doppelbindung des Dihydroindens bei der Umlagerung nicht tangiert. Verunreinigungsspuren sprechen allerdings dafür, dass anschliessend an die Umlagerung eine allmähliche *cis/trans*-Isomerisierung einsetzt.







Bindungswinkel in *Tabelle 3* und *4* gegeben. *Tabelle 5* enthält die Torsionswinkel.

Die beiden Bicyclen von **16** sind annähernd gleich. Sie liegen coplanar zur besten Molekelebene und können durch Spiegelung an einer dazu senkrecht stehenden Ebene durch C(10) und O ineinander übergeführt werden. Die mögliche  $C_s$ -Symmetrie wird jedoch durch die asymmetrische Stellung der Methoxygruppe gestört. Der Achterring besitzt Wannenkonformation. Die Wasserstoffatome an C(1) und C(8) stehen in *cis*-Konfiguration, das Wasserstoffatom an C(9) ist dazu *trans*-ständig angeordnet. Das Wasserstoffatom am die beiden Ringsysteme verbindenden C(10) steht *trans* zum Wasserstoffatom an C(9) bzw. C(9'). Die Doppelbindungen am Boden der Wanne, C(2)=C(3) und C(6)=C(7) bzw. C(2')=C(3') und C(6')=C(7'), sind mit einem mittleren Abstand von 1,31 Å etwas kürzer als die Doppelbindung C(4)=C(5) bzw. C(4')=C(5') von 1,34 Å. Die mittlere Bindungslänge der Einfachbindung von 1,46 Å ist deutlich kürzer als die normale C,C-Einfachbindung von 1,54 Å. Die mittlere (C-C)-Bindungslänge im Dreiering beträgt 1,51 Å. Der mittlere (C-C-C)-Bindungswinkel im Achterring von 129,0° ist wesentlich grösser als der normale  $sp^2$ -Bindungswinkel von 120°. In *Figur 6* ist die Packung der Molekeln im Kristallgitter dargestellt. Alle interatomaren Abstände sind grösser als 3,5 Å. Zwischen den Molekeln sind somit nur *Van der Waalssche* Bindungskräfte wirksam.

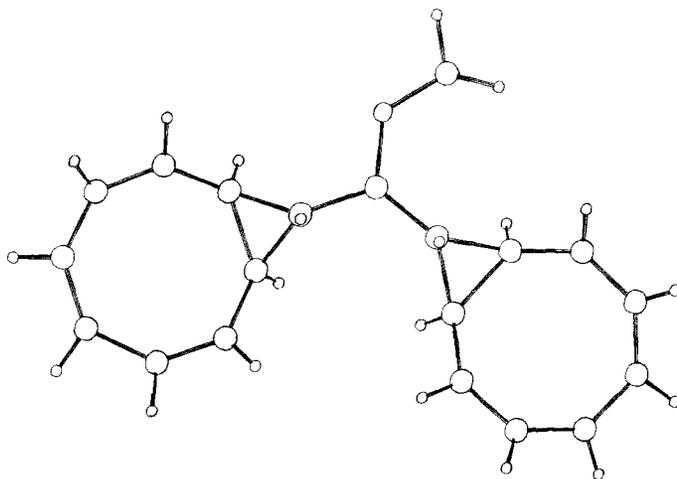


Fig. 4. Projektion der Molekel **16** auf die beste Molekelebene

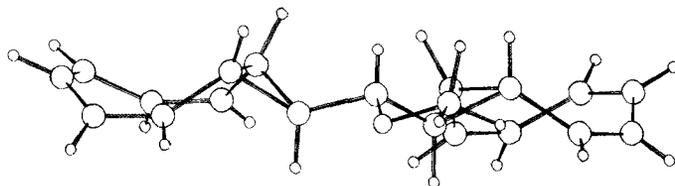


Fig. 5. Seitenansicht der Molekel **16**

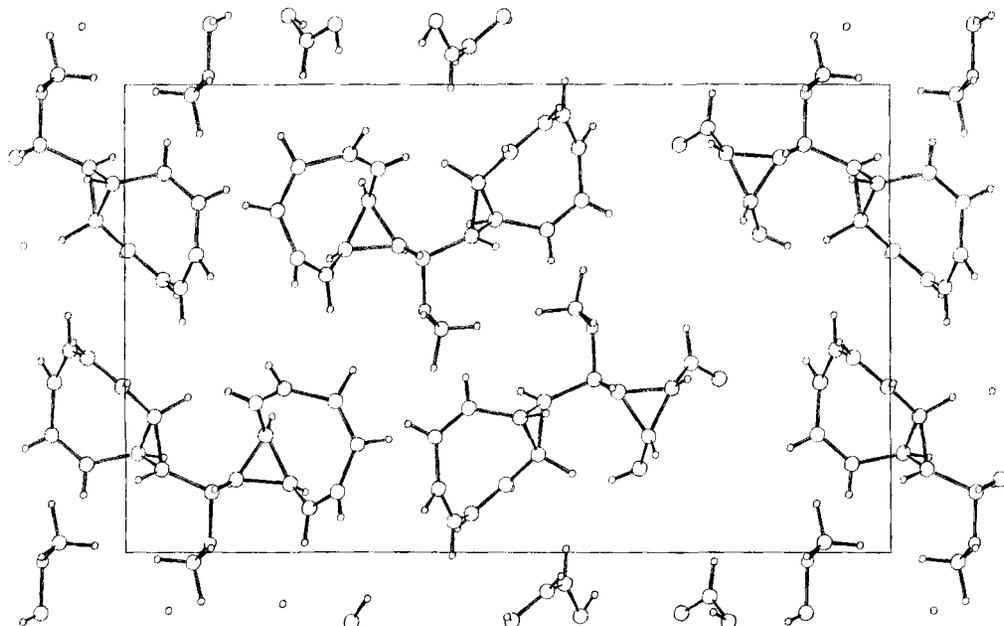
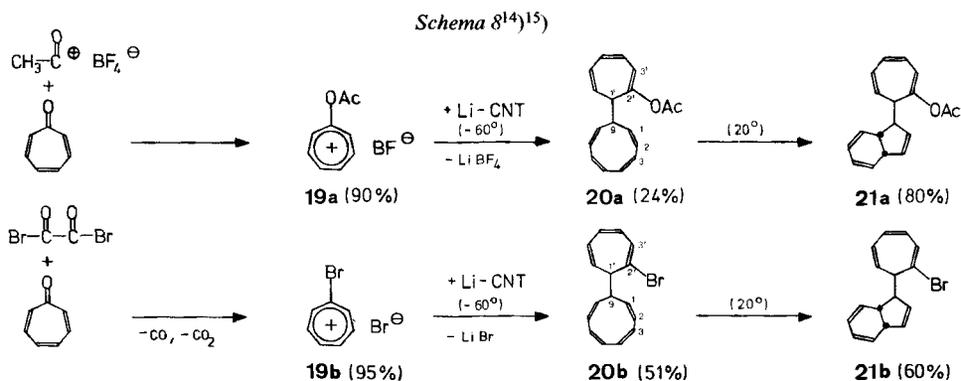


Fig. 6. Projektion der Kristallstruktur parallel zur a-Achse

5. Versuche zur Synthese von Nonaheptfulvalen<sup>13</sup>. - Sesquifulvalen (2, Schema 1) kann in einfacher Reaktion aus (Acetoxyl-tropylium)-fluorborat und



<sup>13</sup>) Kurzmitt.: [32].

<sup>14</sup>) Bei der Reaktion der Tropyliumsalze mit Lithiumcyclononatetraenid fällt, in Analogie zu (Acetoxyl-cycloheptatrienyl)cyclopentadien [31], ein Isomerenmisch an. Die Isomeren unterscheiden sich in der Stellung der Acetoxygruppe bzw. des Bromatoms am Siebenring. Die <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren zeigen, dass die in Schema 8 gezeichneten 2'-Acetoxy- bzw. 2'-Brom-Isomeren weit überwiegen.

<sup>15</sup>) Aus den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der rohen Dihydroindene geht hervor, dass bei der Cyclisierung von 20 neben 21 auch in geringem Ausmasse die zu 10 analogen 9anti-(2'-X-Cycloheptatrienyl)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene gebildet werden. Signale der Dreiring-Protonen für X=Br: 1,33 (d, 2 H); 0,83 (d×t, J=9, J'=5,5 Hz, 1 H).

Natrium-cyclopentadienid mit 70% Gesamtausbeute (ausgehend von Tropon) bereitet werden [31]. Ferner ist Nonafulven (**3a**) in Erweiterung der von *Schaltegger & Neuenschwander* entwickelten Fulvensynthese [8-10] nach *Schema 2* aus Essigsäure-brommethylester und Lithium-cyclononatetraenid bei tiefer Temperatur zugänglich [11]. Die Kombination der beiden Verfahren ergibt einen an sich aussichtsreichen Synthesepfad für Nonaheptafulvalen (**5**).

In der Tat reagiert (Acetoxy-tropylium)-fluoroborat (**19a**) [31] mit Lithium-cyclononatetraenid bei tiefen Temperaturen zu einem Isomerenmisch der (Acetoxy-cycloheptatrienyl)cyclononatetraene, in welchem das in *Schema 8* wiedergegebene Isomere **20a** überwiegt<sup>15</sup>). Mit wesentlich besserer Ausbeute gelingt auch der Umsatz von (Brom-tropylium)-bromid [33] zum Isomerenmisch der (Brom-cycloheptatrienyl)cyclononatetraene mit einem überwiegenden Anteil von **20b**. Beide Nonaheptafulvalen-Vorstufen sind hellgelbe, bei  $-40^\circ$  recht viskose Öle, die sich in flüssiger Luft monatelang aufbewahren lassen, jedoch säureempfindlich sind<sup>16</sup>).

Die Struktur der (Acetoxy- und Brom-cycloheptatrienyl)cyclononatetraene (**20a** bzw. **20b**) wird durch die spektroskopischen Daten sowie durch die bei  $20^\circ$  sehr leicht eintretende Valenzisomerisierung **20**  $\rightarrow$  **21** bewiesen<sup>17</sup>). Aus dem bei Hochauflösung registrierten Molekül-Ion im Massenspektrum von **20b** resultiert die Summenformel  $C_{16}H_{15}Br$ <sup>18</sup>). Im  $^1H$ -NMR.-Spektrum (*Fig. 7*) ist der Vinylbereich zwischen 7,2 und 5 ppm ausserordentlich komplex und erlaubt selbst bei 360 MHz keine vollständige Analyse. Wie wir früher gezeigt haben [11] [32], ist das Dublett von Tripletten bei 4,62 ppm für H-C(9) von 9-Alkylcyclononatetraenen charakteristisch. Die Triplet-Aufspaltung wird durch Kopplung mit H-C(1) und H-C(8) bedingt, während die Dublett-Aufspaltung von 11,5 Hz zeigt, dass H-C(1') zu H-C(9) überwiegend antiperiplanar steht. H-C(1') erscheint als Dublett von Dubletten bei 2,72 ppm. Diese Aufspaltung ist nur erklärbar, wenn das Reaktionsprodukt überwiegend aus dem in *Schema 8* wiedergegebenen Isomeren **20b** besteht, in welchem das Bromatom an C(2') sitzt<sup>19</sup>).

Die thermische Stabilität der 9-(Cycloheptatrienyl)cyclononatetraene **20a** und **20b** wird durch die Tendenz des Neunrings zur innermolekularen Cyclisierung stark reduziert. Dabei entstehen vorwiegend die Dihydroindene **21**, ausserdem in geringem Ausmass auch 9anti-substituierte Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene des Typs **10**<sup>15</sup>). Die Halbwertszeiten der Cyclisierung können wegen ungünstiger  $^1H$ -NMR.-Absorptionslagen nicht gemessen werden. Sie dürften in Analogie zu Acetoxymethyl-cyclononatetraen [11] in  $CDCl_3$  bei  $10^\circ$  ca. 30 Minuten betragen.

Die Struktur der hochreaktiven Cyclononatetraene **20a** und **20b** wird durch die Spektren der stabilen Dihydroindene **21a** und **21b** gesichert<sup>17</sup>). Bei der Valenz-

<sup>16</sup>) **20b** ist besonders polymerisationsanfällig: So bildet sich in einer  $CDCl_3$ -Lösung von **20b** bei  $-30^\circ$  bereits nach 30 Min. eine weisse Fällung.

<sup>17</sup>) Für den spektroskopischen Strukturbeweis von **20a** und **21a** vgl. [32].

<sup>18</sup>) Unter den MS.-Bedingungen tritt Cyclisierung zu **21b** ein.

<sup>19</sup>) Andernfalls wäre für H-C(1') ein Dublett von Tripletten zu erwarten. Da im Bereich zwischen 4 und 1,5 ppm andere intensive Signale fehlen, dominiert im Reaktionsprodukt **20b**. Die beiden Signale bei 1,4 und 1,3 ppm sind Verunreinigungen zuzuschreiben, die sich durch Tieftemperatur-Chromatographie nicht abtrennen lassen.

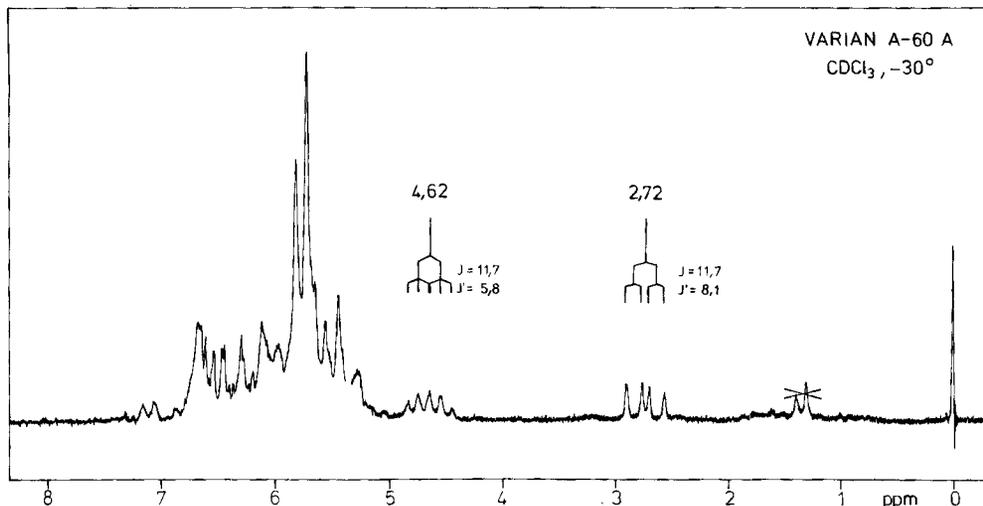


Fig. 7.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 9-(2'-Brom-cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl)cyclonona-1,3,5,7-tetraen (**20b**)

isomerisierung **20b**  $\rightarrow$  **21b** verschwindet im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie erwartet das Signal des Neuring-Methinprotons bei 4,62 ppm. Der Bereich der Vinylprotonen von **21b** ist weiterhin sehr komplex. Im Alkylbereich liegen die komplexen Multiplette von 4 Protonen bei 3,6 ppm (1 H) und 3,2–2,6 ppm (3 H). Das IR-Spektrum ist vor allem durch zahlreiche intensive und mittlere Banden im Bereich der (C–H)-Beugeschwingungen (aus der Ebene) *cis*-konfiguierter Olefine um  $700\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet. Im UV-Spektrum erzeugt das Dihydroinden-System von **21b** eine deutlich feinstrukturierte Bande bei 264 nm. Durch Überlappung mit der im ähnlichen Bereich liegenden unstrukturierten Bande des Brom-cycloheptatrien-Rests ist der  $\epsilon$ -Wert (7200) im Vergleich zu 3a,7a-Dihydroinden erhöht. Die Hauptfragmentierung im Massenspektrum von **21b** besteht in einem Bruch der Ringverknüpfungsstelle, wobei jeder der beiden Ringe die positive Ladung übernehmen kann.

Bereits bei der Planung der Synthese von Nonaheptafulvalen (s. oben) musste mit der Möglichkeit einer Valenzisomerisierung **20**  $\rightarrow$  **21** gerechnet werden, welche die Bildung von Nonaheptafulvalen konkurrenzieren würde. Diese Reaktion bereitete uns damals aus folgenden Gründen keine allzu grossen Bedenken: a) Bei der Synthese von Sesquifulvalen (**2**) kann Essigsäure aus dem zu **20a** analogen Acetoxy-7-(cyclopentadienyl)cycloheptatrien nur mittels einer Gasphasen-Pyrolyse, also unter energiereichen Bedingungen, eliminiert werden [31]. b) Beim Erhitzen der im Vergleich zu Cyclononatetraenen **20** relativ stabilen 3a,7a-Dihydroindene **21** in Gegenwart einer Base in der Gasphase auf hohe Temperaturen sollte das Gleichgewicht **20**  $\rightleftharpoons$  **21** aus Entropiegründen zugunsten des Cyclononatetraens verschoben werden können. Ferner stellt sich im Cycloheptatrienyl-Substituenten als Folge einer Reihe von [1,5]-H-Verschiebungen das Gleichgewicht mit dem Cycloheptatrienyl-Tautomeren ein, in welchem die Acetoxygruppe in Allyl-Stellung





210 (13300), 246 (4570). - IR. ( $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ ,  $-25^\circ$ ): 3094w-m, 3068w-m, 3038m, 3006m-s, 2984w-m, 2929w-m, 1740s, 1640w, 1495w-m, 1455w, 1370m-s, 1240s, 1212m, 1147w, 1078m, 1061m, 1022s, 985m, 970m, 953m, 782m-s, 775m, 758m, 747m, 724m, 701s, 695m-s, 640m, 620w-m, 550m. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ$ ): 7,4-7,15 (m, 5H); 6,0-5,5 (m, 6H); 5,42 (d,  $J=8,0$ , 1H); 2,06 (s, 3H); 1,75-1,4 (m, 2H); 1,02 (2t,  $J=8,0$ ,  $J'=5,5$ , 1H). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ$ ): 170,1(s), 139,4(s), 128,2(d), 128,0(d), 127,8(d), 126,2(d), 124,7(d), 78,1(d), 32,3(d), 23,0(d), 21,7(d), 21,3(qa). - MS.: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : 266,1307, gef.  $M^+$ : 266,1309.

2.3. 1-(a-Acetoxybenzyl)-cis-3a,7a-dihydroinden (8d). In einem verschlossenen 50-ml-Rundkolben werden 2 g (7,5 mmol) **10d** in 20 ml abs.  $\text{CCl}_4$  unter  $\text{N}_2$  1 Woche auf  $80^\circ$  erwärmt (Trockenschrank). Die gelbe Lösung wird i.R.V. bei RT./1 Torr eingedampft, der Rückstand mit ca. 5 ml Petroläther/Äther 2:1 versetzt und bei  $5^\circ$  an 60 g Kieselgel chromatographiert. Es werden 2 farblose Zonen eluiert, während gelbe Verunreinigungen am Säulenanfang bleiben. Die zweite farblose Zone (ca. 20 mg) wird nicht weiter untersucht. Das Eluat der 1. Zone (ca. 150 ml) wird i.R.V. bei RT./1 Torr eingedampft, der Rückstand durch Kugelrohrdestillation bei  $80^\circ/10^{-4}$  Torr von Lösungsmittelspuren befreit: 1,4 g (70%) **8d** als farbloses Harz, das bei  $-30^\circ$  unter  $\text{N}_2$  haltbar ist. - UV. ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>27</sup>): 254sh (3820), 263 (4200), 273sh (3260), 284sh (1580). - IR. ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ): 3085w, 3060w-m, 3032w-m, 1743m-s, 1372w-m, 1231m-s, 1021w-m, 968w-m, 914w, 762w-m, 729w-m, 700m. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,3-7,05 (m, 5H); 5,9-5,2 (m, 7H); 3,7-3,35 (m, 1H); 3,3-2,5 (m, 2H); 2,00 (s, 3H)<sup>28</sup>).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (266,32) Ber. C 81,17 H 6,81% Gef. C 81,10 H 6,91%

2.4. 1-(a-Acetoxybenzyl)inden (11d). In einem 20-ml-Birnenkolben mit Mikrokühler werden 1,0 g (3,75 mmol) **8d** in 5 ml Äther 10 Tage unter Durchperlen von Luft bei RT. gerührt. Die braune Lösung wird bei RT./15 Torr auf ca. 3 ml eingengt und mit Petroläther/Äther 4:1 an 50 g Kieselgel chromatographiert. **11d** wandert langsam als farblose Zone, die in 12 Fraktionen zu 12 ml aufgefangen wird, während braune Verunreinigungen am Säulenanfang bleiben. Die ersten 4 Fraktionen werden verworfen, da sie laut DC. aus einem Gemisch von zwei Verbindungen bestehen. Der Rest des Eluats wird i.R.V. bei RT./1 Torr eingedampft: 0,3 g (30%) **11d** als farbloses zähes Öl, das bei  $0^\circ$  unter  $\text{N}_2$  haltbar ist<sup>29</sup>). - UV. (Hexan)<sup>27</sup>): 224sh (23130), 254 (10160), 268sh (5920), 282sh (860), 288sh (564). - IR. ( $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$ ): 3062w-m, 3038w-m, 1745m-s, 1456w-m, 1367w-m, 1230s, 1210w-m, 1199w-m, 1021m, 995w-m, 939w, 871w, 799m, 761m, 742w-m, 738w-m, 713m, 699m-s. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 7,4-6,65 (m, 10H); 6,48 und 6,10 (je 2d,  $J=5,6$ ,  $J'=1,9$ , total 1H); 5,87 und 5,70 (je d,  $J=7,7$  und 8,6 total 1H); 3,97 (d $\times$ m,  $\bar{J}=8$ , 1H); 2,09 und 1,98 (je s, total 3H). - MS.: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : 264,1150; gef.  $M^+$ : 264,1146.

2.5. 6-Phenyl-1,2-benzofulven (**12d**): [10].

3. Versuche zur Synthese von 10-Methoxy-nonafulven (**3e**). - 3.1. Na-indenid: [10].

3.2. 1,1-Dihalogen-dimethyläther. 1,1-Dichlor-dimethyläther (*purum*) von Fluka. - 1,1-Dibrom-dimethyläther: [19].

3.3. 6-Methoxy-1,2-benzofulven (**13**)<sup>30</sup>. In einem 100-ml-Dreihalsrundkolben<sup>22</sup>) mit Messbürette mit Druckausgleich werden 1,38 g (12 mmol) 1,1-Dichlor-dimethyläther in 30 ml abs. THF vorgelegt und mit  $\text{CO}_2/\text{Cellulose}$  auf  $-40^\circ$  gekühlt. Es wird aus der Messbürette unter intensivem Rühren (Magnetrührer) innerhalb von 45 Min. bei  $-30$  bis  $-40^\circ$  mit 12 mmol Na-indenid in 20 ml abs. THF versetzt. Die braunviolette Lösung wird 1 Std. bei  $-30^\circ$  gehalten, dann in 5 Portionen mit total 1,35 g (12 mmol) Kalium-*t*-butylat-Pulver versetzt. Nach 1 weiteren Std. bei  $-30^\circ$  wird nach 2.2 bei  $-40^\circ$  mit Petroläther/Äther 1:1 über 15 g Kieselgel und 15 g Seesand filtriert. Das ein-

<sup>28</sup>) Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt weitere schwache Signale einer isomeren Verbindung an.

<sup>29</sup>) **11d** kann weder durch Kristallisation noch durch HV.-Destillation gereinigt werden. Ausbeute und Konzentration der Lösungen wurde deshalb NMR.-spektroskopisch mit  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  als Referenz bestimmt.

<sup>30</sup>) Da die Synthese auf 10-Methoxy-nonafulven (**3e**) übertragen werden sollte, wurde bei tiefen Temp. gearbeitet. Anstelle von 1,1-Dichlor-dimethyläther wurde auch 1,1-Dibrom-dimethyläther verwendet.







- [7] K. Hafner, in 'Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity', The Jerusalem Symposium in Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem 1971, S. 256.
- [8] H. Schaltegger, M. Neuenschwander & D. Meuche, *Helv.* 48, 955 (1965); H. Schaltegger, H. Brändli & M. Neuenschwander, *Chimia* 20, 246 (1966).
- [9] R. Kyburz, H. Schaltegger & M. Neuenschwander, *Helv.* 54, 1037 (1971).
- [10] M. Neuenschwander & R. Iseli, *Helv.* 60, 1061 (1977); M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.-P. Fahrni, H. Lehmann & J.-P. Ruder, *Helv.* 60, 1073 (1977).
- [11] M. Neuenschwander & A. Frey, *Chimia* 28, 117, 119 (1974); *ibid.* 29, 212 (1975).
- [12] G. Boche & F. Heidenrain, *Angew. Chem.* 90, 290 (1978).
- [13] M. Rabinovitz & A. Gazit, *Tetrahedron Letters* 1972, 721; *idem*, *J. chem. Res.* 1978, S. 438, M. 5151.
- [14] P.J. Garratt & K.A. Knapp, *Chem. Commun.* 1971, 1084.
- [15] A.G. Anastassiou, E. Reichmanis & R.C. Griffith, *Chem. Commun.* 1972, 913.
- [16] P. Bigler, H. Mühle & M. Neuenschwander, *Synthesis* 1978, 593; M. Neuenschwander, P. Bigler, K. Christen, R. Iseli, R. Kyburz & H. Mühle, *Helv.* 61, 2047 (1978).
- [17] A.G. Anastassiou & R.C. Griffith, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 2379 (1971).
- [18] S. Winstein, G. Moshuk, R. Rieke & M. Oligaruso, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 2624 (1973).
- [19] H. Gross & U. Karsch, *J. prakt. Chem.* 29, 315 (1965).
- [20] H.F. Ebel, «Die Azidität der CH-Säuren», Georg Thieme, Stuttgart 1969.
- [21] G. Boche, H. Böhme & D. Martens, *Angew. Chem.* 81, 565 (1969).
- [22] G. Boche, D. Martens & W. Danzer, *Angew. Chem.* 81, 1003 (1969); G. Boche, H. Weber, D. Martens & A. Bieberbach, *Chem. Ber.* 111, 2480 (1978).
- [23] R.B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- [24] H. Prinzbach, H. Babsch & D. Hunkler, *Tetrahedron Letters* 1978, 649.
- [25] W.C. Hamilton, J.S. Rollet & R.A. Sparks, *Acta crystallogr.* 18, 129 (1965).
- [26] G. Germain & M.M. Woolfson, *Acta crystallogr.* B24, 91 (1968).
- [27] D. Sayre, *Acta crystallogr.* 5, 60 (1952).
- [28] K. Lonsdale, 'International tables for X-ray crystallography', Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1965.
- [29] P. Engel, «Kristallographische Programme 1975, ein neues Programmsystem in PL/I», *Z. Kristallogr.* 142, 456 (1975).
- [30] IUPAC-IUB, Commission on Biochemical Nomenclature, *J. Mol. Biol.* 52, 1 (1970).
- [31] W.K. Schenk, R. Kyburz & M. Neuenschwander, *Helv.* 58, 1099 (1975).
- [32] M. Neuenschwander & A. Frey, *Chimia* 31, 333 (1977).
- [33] B. Föhlisch, P. Bürgle & D. Krockenberger, *Chem. Ber.* 101, 2717 (1968).
- [34] H. Schaltegger, *Helv.* 45, 1368 (1962).
- [35] F. Seel, *Z. allg. anorg. Chem.* 250, 331 (1943); *idem*, *ibid.* 252, 29 (1944).