

82. Synthese und NMR-Spektren von Nonafulven sowie Vergleich mit 10-Phenylnonafulven¹⁾

von Jürg Furrer²⁾, Peter Bönzli, Alfred Frey²⁾ und Markus Neuenschwander*

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

und Peter Engel

Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie, Universität Bern, Freiestrasse 3,
CH-3012 Bern

Herrn Prof. Dr. Hans Nitschmann zum 80. Geburtstag gewidmet

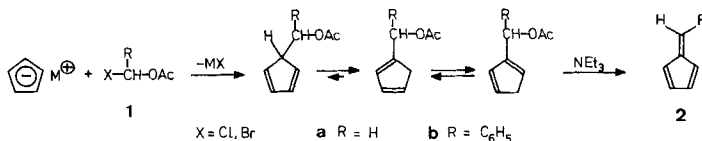
(25.II.87)

Synthesis and NMR Spectra of Nonafulvene and Comparison with 10-Phenylnonafulvene

Experimental procedures for the reaction of *cis,cis,cis,trans*-cyclononatetraenide (*cctt*-CNT⁻; see **4**) with bromomethyl acetate (**1a**, R = H, X = Br) to give (cyclononatetraenyl)methyl acetate (**5a**; 84% yield) as well as for the base-induced elimination of HOAc from **5a** to give nonafulvene (**6a**; 44% yield) are described. Spectroscopic as well as chemical evidence for **6a** and **6b** is presented. An approximate high-field-NMR analysis of **6a** and **6b** has been completed. The results are in favour of a fast interconversion of the type **6A** ⇌ **6B** (Scheme 4), and supported by the MNDO-optimised geometry of **6a**. The first X-ray analysis of a cyclononatetraene (*i.e.* of **5b**) has been accomplished: **5b** is a polyolefinic molecule with largely alternating bond lengths and with a nine-membered ring deviating strongly from planarity.

1. Einleitung. – Essigsäure-(α -halogenalkyl)ester **1** sind aus aliphatischen und aromatischen Aldehyden sowie Acetyl-chlorid oder Acetyl-bromid bei Katalyse mit Lewis-Säuren in einer einfachen Eintopfreaktion zugänglich [5]. Unter optimalen Reaktionsbedingungen lassen sich Nebenprodukte weitgehend vermeiden [6] und oft fast quantitative Ausbeuten erzielen [5]³⁾. Die bifunktionellen Carbonyl-Derivate besitzen zwei Abgangsgruppen unterschiedlicher nucleofuger Eigenschaften und gehen naturgemäss im basischen Milieu keine Nebenreaktionen des Aldol-Typs ein. Wir haben diese Vorteile bei der Entwicklung einer allgemeinen Pentafulven-Synthese ausgenutzt (Schema 1) und ge-

Schema 1. Synthese von Pentafulvenen **2** aus Essigsäure-(α -halogenalkyl)estern **1** [5]



¹⁾ 52. Mitt. über Fulvene, Fulvalene; 51. Mitt. [1]; Kurzmitt. [2].

²⁾ Teil der Dissertationen [3] [4].

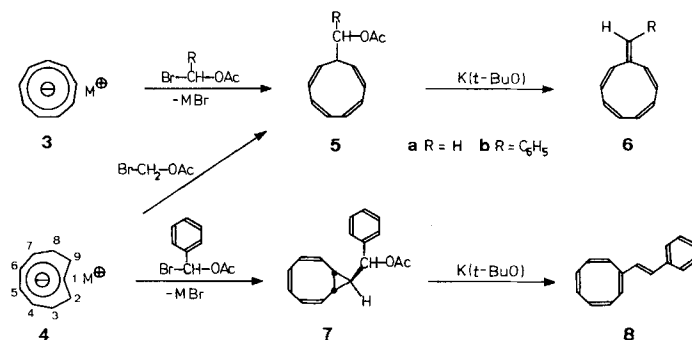
³⁾ Prominente Ausnahmen sind Essigsäure-(chloromethyl)ester (**1a**; R = H, X = Cl) und Essigsäure-(bromomethyl)ester (**1a**; R = H, X = Br), die auch unter optimalen Bedingungen nur mit *ca.* 75% Ausbeute isoliert werden.

zeigt, dass die Methode der basischen Kondensation von Cyclopentadien mit Carbonyl-Verbindungen [7] vor allem bei aliphatischen und aromatischen Aldehyden überlegen ist [8].

Wir berichten über die Anwendung dieses Verfahrens zur Synthese des Grundkörpers Nonafulven **6a** (vgl. Kurzmiteilung [2]), über die NMR-Analyse von **6a** und von 10-Phenylnonafulven (**6b**) und über die erste Röntgenstrukturanalyse eines Cyclononatetraens (**5b**).

2. Synthese von Nonafulven. – Bei der Übertragung der Pentafulven-Synthese (Schema 1) auf Nonafulvene (Schema 2) lassen sich grosse präparative Schwierigkeiten voraussehen: Einmal muss erwartet werden, dass die Zielverbindungen **5** und **6** wegen der leicht eintretenden Valenzisomerisierungen des Typs $6\pi \rightarrow 4\pi + 2\sigma$ thermisch sehr instabil sind⁴⁾ (vgl. später), was tiefe Reaktionstemperaturen um -30° notwendig macht. Zudem erweist sich $\text{CNT}^{-5)}$ als deutlich weniger nucleophil als Cyclopentadienid. Ein Ausweichen von CNT^- auf das nucleophilere *ccct*- $\text{CNT}^{-5)}$ ist oft von Vorteil, kann jedoch zu komplexen Produktgemischen führen [10] [11]. Und schliesslich können bei der Elimination $5 \rightarrow 6 + \text{HOAc}$ Probleme auftreten, einmal wegen der geringeren Azidität von Cyclononatetraenen **5** verglichen mit Cyclopentadienen [12], und ferner wegen der sterischen Abschirmung des abzuspaltenden Methin-Protons von **5**.

Schema 2



Bereits erste Vorversuche zeigten, dass Essigsäure-(chlormethyl)ester (**1a**; R = H, X = Cl) mit einem *ca.* (2:1)-Gemisch von **4** (M = Li) und **3** (M = Li) bei -30° nur sehr langsam reagiert. Höhere Reaktionsgeschwindigkeiten werden beim Umsatz von CNT^- mit dem elektrophileren Essigsäure-(brommethyl)ester (**1a**; R = H, X = Br) beobachtet. Am leichtesten reagiert *ccct*- CNT^- mit **1a** (R = H, X = Br), und die Ausbeuten an Essigsäure-[(2,4,6,8-cyclononatetraenyl)methyl]ester (**5a**) liegen bei 80–85%: Offensichtlich reagiert **4** (M = Na) mit dem sterisch leicht zugänglichen Elektrophil **1a** (R = H, X = Br) bevorzugt mit C(1), denn die NMR-Spektren von rohem **5a** zeigen nur wenige

⁴⁾ $\tau_{1/2}$ von Cyclononatetraen: 16 min bei 35° [9].

⁵⁾ Im folgenden wird all-*cis*-Cyclononatetraenid als CNT^- , all-*cis*-Cyclononatetraen als CNT und *cis,cis,cis,trans*-Cyclononatetraenid als *ccct*- CNT^- abgekürzt.

Prozente von Nebenprodukten des Typs 7 an. Die Struktur des thermisch instabilen Cyclononatetraens **5a** geht aus den spektroskopischen Daten hervor⁶⁾.

Wie wir früher beobachtet haben [13], führt die Übertragung der Sequenz auf Essigsäure-(α -brombenzyl)ester (**1b**; R = C₆H₅, X = Br) mit recht hohen Ausbeuten von rund

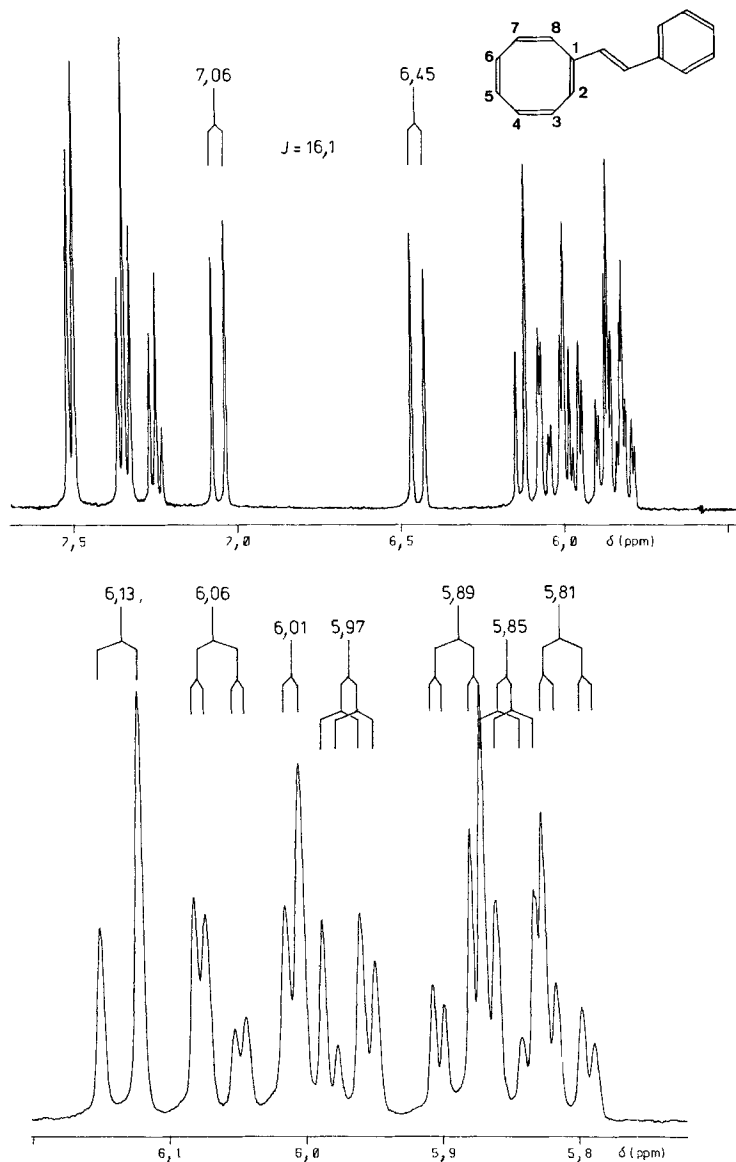


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **8** (400 MHz, (D₆)Aceton, -20°). Gedeckte Bereiche der Aromaten- und Vinylprotonen.

⁶⁾ Abbildungen der ¹H-NMR- und IR-Spektren von **5a** sowie weitere spektroskopische Angaben, vgl. [2].

60% und hoher Stereoselektivität zum Essigsäure-[(bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*'anti'*-yl)(phenyl)methyl]ester (**7**): Dieser Befund lässt sich nach *Boche* durch einen Angriff des Elektrophils an C(4) bis C(7) von *ccct*-CNT[−], conrotatorische ($4\pi \rightarrow 2\pi + 2\sigma$)-Cyclisierung und *Cope*-Umlagerung erklären [10]. Das Ergebnis lehrt, dass das Produktverhältnis der Umsetzung von *ccct*-CNT[−] mit Essigsäure-(α -halogenalkyl)estern **1** sehr wesentlich von der Struktur des Elektrophils abhängig ist: Es scheint, dass **4** bei S_N2 -ähnlichen Reaktionen mit sterisch gut zugänglichen Elektrophilen (z. B. **1a**) bevorzugt mit C(1) reagiert, während mit sterisch abgeschirmten Elektrophilen zunehmend C(4) bis C(7) reagieren (vgl. auch [10]). Zur Synthese von **5b** ist demnach *ccct*-CNT[−] ungeeignet, während sich CNT[−] mit **1b** (R = C₆H₅, X = Br) bei −20° mit 61% Ausbeute zu **5b** umsetzt [10].

Zur Elimination von HOAc aus **5** ($\rightarrow$ **6**) sind wegen der vergleichsweise geringen Azidität von Cyclononatetraenen **5** stärkere Basen notwendig als bei der Synthese von Pentafulvenen **2** (*Schema 1*). Als besonders geeignet erweist sich K(*t*-BuO), wobei die Ausbeute an Nonafulven **6a** nach 3 h Umsatz bei −25° in THF (44%) deutlich höher liegt als in Et₂O (25%). Nach Tieftemperatur-Chromatographie und Tieftemperatur-Kristallisation (−78°) wird **6a** als farblose Kristalle isoliert. Wie früher beschrieben [14], führt die analoge Umsetzung von **5b** mit K(*t*-BuO)/THF bei −20° mit 24% Ausbeute zu blassgelben Kristallen von 10-Phenylnonafulven (**6b**). Wegen der einleitend erwähnten präparativen Schwierigkeiten blieb das Verfahren bisher auf die Synthese von **6a** und **6b** beschränkt.

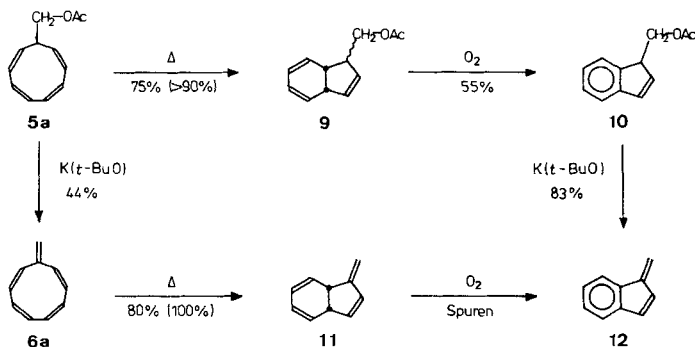
Auch bei der Umsetzung des Bicyclus **7** mit K(*t*-BuO)/THF wird HOAc eliminiert und mit überraschend hoher Ausbeute (66%) (β -Styryl)cyclooctatetraen (**8**) gebildet⁷⁾. Die Struktur von **8** folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten [3]. Besonders instruktiv ist das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum, das ausschliesslich Signale im Vinyl- und Aromatenbereich enthält (*Fig. 1*).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **8** beweist das *AX*-System bei 7,06 und 6,45 ppm mit $J = 16,1$ Hz das Vorliegen einer (*E*)-konfigurierten Doppelbindung⁸⁾. Die 7 Protonen der Cyclooctatetraen-Einheit bilden komplexe *m* zwischen 5,8 und 6,15 ppm. Die näherungsweise Analyse des 7-Spin-Systems wird dadurch erleichtert, dass nur vicinale ³*J*-Kopplungskonstanten zu sichtbaren Aufspaltungen führen, während ⁴*J* und ⁵*J* entweder relativ klein sind, oder aber durch dynamische Effekte verwischt werden. Schlüssel für die Zuordnung ist das *d* eines *AB*-Systems bei 6,13 ppm, das aufgrund der grossen *cis*-olefinischen Kopplungskonstante von 11,6 Hz zu H-C(8) gehört. Der 'Abdachungseffekt' zeigt, dass H-C(7) sehr nahe bei 6,06 ppm liegt. Die zusätzliche Aufspaltung von ca. 3,3 Hz ermöglicht die Zuordnung von H-C(6) zum *dd* bei 5,89 ppm. Andererseits lassen sich auch H-C(2) (*d* bei 6,01 ppm) und H-C(3) (*dd* bei 5,97 ppm) als *AB*-Teil eines *ABX*-Systems lokalisieren. Die deutliche Alternanz der näherungsweise ermittelten vicinalen Kopplungskonstanten spricht für ein nicht ebenes cyclisches Polyolefin mit alternierenden Bindungslängen und Diederwinkeln und stützt die Struktur eines Cyclooctatetraens.

3. Chemischer Strukturbeweis von Nonafulven (6a). – Essigsäure-[(cyclononatetraenyl)methyl]ester (**5a**) sowie Nonafulven (**6a**) sind sehr reaktive Verbindungen, die bei Raumtemperatur mit nahezu quantitativer Ausbeute die erwartete disrotatorische Valenzisomerisierung zu Essigsäure-[(*cis*-3a,7a-dihydro-1*H*-inden-1-yl)methyl]ester (**9**) bzw. Dihydrobenzofulven **11** eingehen. Bei +10° und in CDCl₃ beträgt die Halbwertszeit

⁷⁾ Dies weist darauf hin, dass bei der Behandlung von **7** mit starken Basen ein Proton des Brückenkopfs von **7** abgespalten und anschliessend der Dreiring unter gleichzeitigem Austritt der AcO-Gruppe geöffnet wird.

⁸⁾ Überraschenderweise lassen sich die Protonen der Ethylen-'Brücke' ohne Zusatzexperiment nicht eindeutig zuordnen, obwohl man intuitiv das α -Proton des Styryl-Rests wegen des Ringstrom-Effekts des Aromaten bei tieferem Feld (7,06 ppm) erwarten würde.

Schema 3⁹⁾

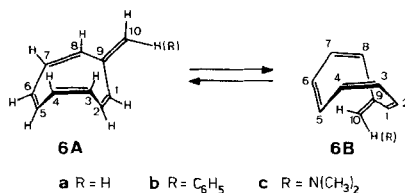
der Reaktion **5a**→**9** ca. 30 min, diejenige der Umsetzung **6a**→**11** nur 12 min. Die Cyclisierungsgeschwindigkeit scheint Lösungsmittelabhängig zu sein. So ergibt die UV-Verfolgung der Reaktion **5a**→**9** in Hexan eine Halbwertszeit von ca. 140 min, diejenige des Prozesses **6a**→**11** einen Wert von ca. 60 min.

Das Dihydroinden **9** lässt sich auf einfache Weise zum Inden **10** dehydrieren, indem eine Lösung von **9** in Et_2O oder CCl_4 unter NMR-Kontrolle während 6 Tagen im Luftkontakt bei RT. gerührt wird. Überraschenderweise führt die analoge Behandlung von **11** hauptsächlich zu Polymeren und nur in Spuren zum bekannten [15] Benzofulven **12**. Versuche zur Dehydrierung von **11** mittels Chloranil in Benzol ergeben statt des erwarteten **12** hauptsächlich 3-Methyl-1*H*-inden. Durch Elimination **10**→**12** mittels $\text{K}(t\text{-BuO})$ lässt sich der in Schema 3 skizzierte Kreis schliessen. Die Verbindungen **9**–**12** sind aufgrund ihrer spektroskopischen Daten gesichert [4].

Zusammenfassend lässt sich die Struktur von Nonafulven **6a** durch Umwandlung der Valenzisomerisierungsprodukte **11** und **9** in Benzofulven **12** belegen. Zusätzlich ergibt die katalytische Hydrierung von **6a** mit Pd/C praktisch quantitativ Methylcyclononan.

4. NMR-Analyse von Nonafulven (6a) und 10-Phenylnonafulven (6b). – Die spektroskopischen Strukturbeweise von Nonafulven (**6a**) sind kurz nach dessen erstmaliger Synthese [2] ausführlich diskutiert worden [16]¹⁰⁾. Sie zeigen, dass Nonafulven ein all-*cis*-konfiguriertes cyclisches Polyolefin ist. Aus der extrem kurzwelligen längstwelligen Absorptionsbande von **6a** (λ_{max} 255 nm in Hexan) verglichen mit Pentafulven **2a** (λ_{max} 362 nm [17]) und Heptafulven (λ_{max} 423 nm [18]) geht hervor, dass Nonafulven nicht eben sein

Schema 4



⁹⁾ Die Ausbeuten in Klammern sind spektroskopisch bestimmt.

¹⁰⁾ Abbildungen der 60-MHz-, ^1H -NMR-, UV- und Massenspektren, vgl. [2], des ^{13}C -NMR-Spektrums, vgl. [16].

kann. Andererseits sind im ^{13}C -NMR-Spektrum Paare von Ring-C-Atomen chemisch äquivalent, was (in Übereinstimmung mit *Dreiding*-Modellen) darauf hinweist, dass eine leichte Drehung der exocyclischen Doppelbindung erfolgen kann, durch welche die diastereotopen Ring-Segmente ineinander übergeführt werden (vgl. *Schema 4*).

Diese ersten Aussagen [16] sind durch die vollständige ^1H -NMR-Analyse von 10-(Dimethylamino)nonafulvens [19] sowie durch die NMR-Untersuchung substituierter Nonafulvene [20] bestätigt worden: 10-monosubstituierte Nonafulvene enthalten 2 sterisch

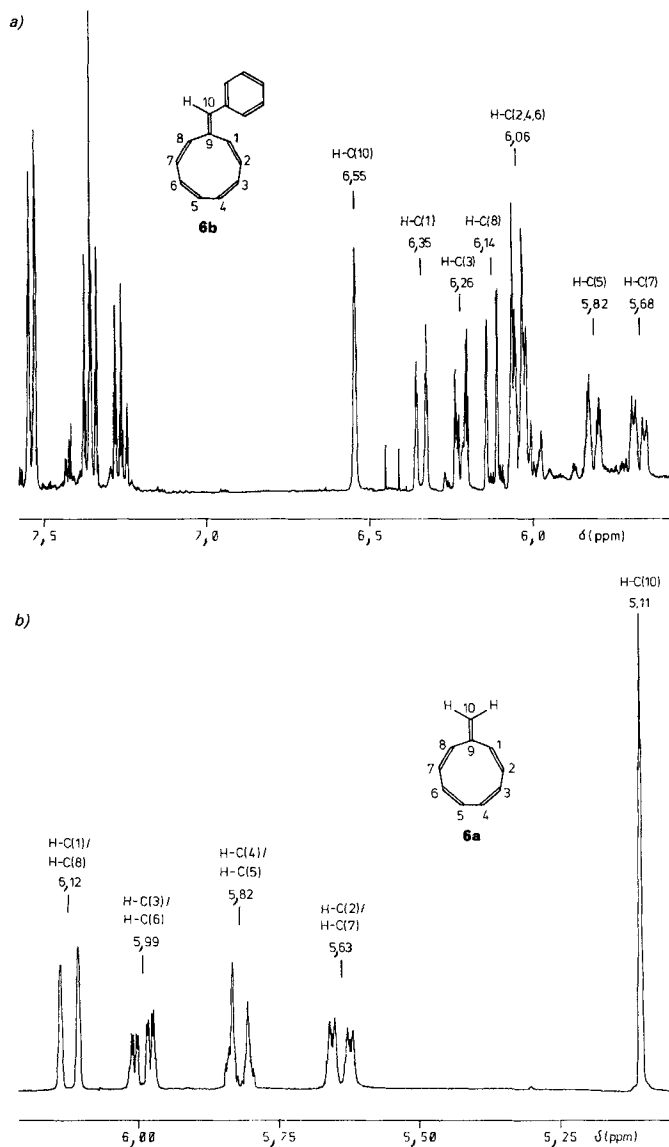


Fig. 2. 400-MHz- ^1H -NMR-Übersichtsspektren von a) 10-Phenylnonafulven (**6b**; CD_2Cl_2 , -20°) und b) Nonafulven (**6a**; $(\text{D}_6)\text{Aceton}$, -20°)

verschiedene Ringsegmente mit einem nahezu ebenen (*E*)-konfigurierten Dien-System, das aus C(7), C(8), C(9), C(10) und dem Substituenten R besteht. Demnach bewirken exocyclische Donator-Gruppen R eine Hochfeld-Verschiebung, die $C(9) > C(7) > C(5)$ beeinflusst. Das Gleichgewicht $6A \rightleftharpoons 6B$ liegt aus sterischen Gründen (Wechselwirkung zwischen R und H–C(1)) auf der Seite von **6A**. Bei symmetrisch substituierten Nonafulvenen existiert ein schneller Wechsel zwischen den Konformeren **6A** und **6B**, so dass Paare von Ring-H-Atomen und Ring-C-Atomen chemisch äquivalent sind und für $C(9) > C(7,2)$ nur gemittelte Substituenteneffekte beobachtet werden.

Da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Nonafulven (**6a**) aufgrund des raschen Gleichgewichts $6A \rightleftharpoons 6B$ extrem komplex und als $AA'MM'XX'YY'ZZ'$ -System zu behandeln ist, versuchten wir zunächst eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse von 10-Phenylnonafulven **6b**: Bei einem Spektrum 1. Ordnung sollte es trotz des Linienreichtums des 9-Spin-Systems **6b** möglich sein, gute erste J/δ -Parametersätze für die nachfolgende Simulation und Iteration zu gewinnen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Übersichtsspektren von **6a** und **6b** sind in Fig. 2 gegeben.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 10-Phenylnonafulven (**6b**; Fig. 2a) erzeugt H–C(10) ein breites *s* bei 6,55 ppm. H–C(1)/H–C(8) werden durch NOE-Experimente unter Bestrahlung von H–C(10) unterschieden. Alle weiteren Zuordnungen folgen aus Entkopplungsexperimenten. Da die drei Protonen H–C(2), H–C(4) und H–C(6) sehr ähnlich liegen und auch in (D_6)Aceton oder durch Zugabe von C_6D_6 nicht getrennt werden, wird eine graphische Analyse aller *m* nach 1. Ordnung verunmöglicht. Durch Einstrahlung auf H–C(10) gewinnt man unter optimalen Bedingungen ein gut aufgelöstes Spektrum der Ring-Protonen (Fig. 3b). Davon lassen sich die Subspektren einiger Protonen z. B. von H–C(7) und H–C(8), näherungsweise nach 1. Ordnung analysieren und einzeln simulieren und iterieren. Andere Protonen wie H–C(5) und H–C(7) liegen wohl gut getrennt, bilden jedoch *X*-Teile von Spektren höherer Ordnung und werden als 8-Spin-Systeme behandelt. Grosse Schwierigkeiten bieten H–C(2), H–C(4) und H–C(6)¹¹⁾. Die abschliessende Simulation und Iteration ergibt eine befriedigende, jedoch keine vollkommene Übereinstimmung von experimentellem und berechnetem Spektrum¹¹⁾.

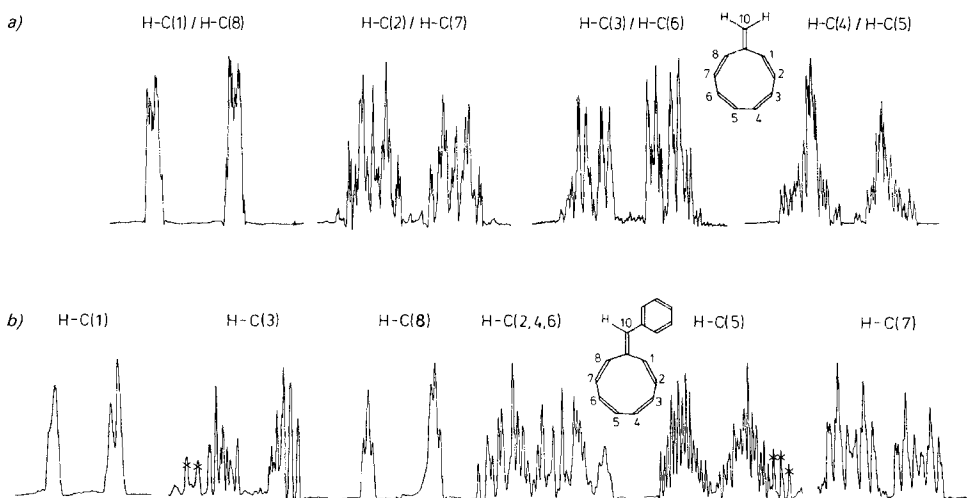
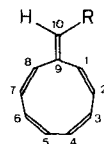


Fig. 3. 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) **6a** ((D_6) Aceton, -20°) und b) **6b** (CD_2Cl_2 , -20°). Gedachte *m* der Ring-Protonen bei Entkopplung von H–C(10).

¹¹⁾ Details der NMR-Analyse sowie ein Vergleich von exper. und ber. Teilspektren finden sich im *Exper. Teil*.

Das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von Nonafulven (**6a**) enthält 4 getrennte *m* sowie ein verbreitertes *s* bei 5,11 ppm, das H–C(10) entspricht (Fig. 2b). Bei Kenntnis des Aufspaltungsmusters von 10,10-disubstituierten Nonafulvenen [20] ist die Zuordnung der Paare von Ring-Protonen einfach, sie lässt sich durch Einstrahlung auf H–C(10) sowie weitere Entkopplungsexperimente leicht bestätigen. Optimal aufgelöste *m* gewinnt man durch Entkopplung von H–C(10) in (D₆)Aceton bei möglichst hoher Temperatur (Fig. 3a). Als Startwerte zur Simulation und Iteration dieses komplizierten AA'MM'XX'YY'-Systems dienen gemittelte Werte der Kopplungskonstanten von **6b**¹²⁾. Die abschliessende Simulation und Iteration gibt auch bei **6a** eine befriedigende, jedoch keine vollkommene Übereinstimmung von experimentellem und berechnetem Spektrum¹¹⁾.

Die in Tab. 1 zusammengefassten Werte zeigen die auffallend gute Übereinstimmung der Kopplungskonstanten des Grundkörpers **6a** mit den gemittelten Werten entsprechender *J*-Paare von **6b**, aber auch mit den Werten des vollständig analysierten 10-(Dimethylamino)nonafulvens [19]. Dies steht in Übereinstimmung mit dem in Schema 4 postulierten Gleichgewicht **6A** ⇌ **6B**: Bei unsymmetrisch substituierten Nonafulvenen liegt das Gleichgewicht aus sterischen Gründen weit auf der linken Seite. Das vorherrschende Konformer **6A** besitzt ein eingeebnetes Dien-Segment R–C(10)–C(9)–C(8)–C(7), eine teilweise aus der Ebene ausgelenkte Bindung C(6)=C(5) sowie zwei weit ausgelenkte Bindungen C(1)=C(2) und C(3)=C(4)¹³⁾. Dies äussert sich in den vicinalen Kopplungskonstanten über formale Einfachbindungen: z. B. ist *J*(6,7) mit 5,27 bzw. 4,89 Hz deutlich grösser als *J*(2,3) mit 2,73 bzw. 2,8 Hz.



Tab. 1. Kopplungskonstanten (> 1 Hz) von **6a** (R = H), **6b** (R = C₆H₅) und 10-(Dimethylamino)nonafulven (**6c**; R = NMe₂) [19]

	6c (R = NMe ₂) ^{a)}		6b (R = C ₆ H ₅) ^{b)}		6a (R = H) ^{b)}
<i>J</i> (1,2)	12,00	} 12,52	12,19	} 12,64	12,88
<i>J</i> (7,8)	13,05		13,08		
<i>J</i> (2,3)	2,73	} 4,0	2,80	} 3,84	3,80
<i>J</i> (6,7)	5,27		4,89		
<i>J</i> (3,4)	11,82	} 12,05	11,65	} 11,97	12,16
<i>J</i> (5,6)	12,28		12,29		
<i>J</i> (4,5)	3,03		3,00		2,94
<i>J</i> (1,3)	± 1,63	} 1,25	± 1,51	} 1,25	– 1,16
<i>J</i> (6,8)	± 0,88		± 1,00		
<i>J</i> (2,4)	± 1,62	} 1,49	± 1,90	} 1,73	– 1,76
<i>J</i> (5,7)	± 1,36		± 1,56		
<i>J</i> (3,5)	± 1,20	} 1,08	± 1,43	} 1,20	– 1,25
<i>J</i> (4,6)	± 0,97		± 0,97		
<i>J</i> (2,5)	2,21	} 2,12	2,30	} 2,24	2,15
<i>J</i> (4,7)	2,03		2,18		

^{a)} Weitere kleine Kopplungskonstanten dieses vollständig analysierten Systems [19] [20]: *J*(1,4) = 0,31, *J*(1,6) = 0,15, *J*(1,7) = 0,43, *J*(1,8) = 0,38, *J*(1,10) = 1,29, *J*(2,10) = 0,83, *J*(3,6) = 0,40, *J*(4,8) = 0,38, *J*(5,8) = 0,82, *J*(6,10) = 0,44, *J*(7,10) = 0,46 und *J*(8,10) = 0,84.

^{b)} ± 0,05 Hz.

¹²⁾ Dies ist nur deshalb statthaft, weil unsere Untersuchungen [20] zeigen, dass elektronische Substituenteneinflüsse auf die Kopplungskonstanten von unpolaren Nonafulvenen klein sind.

¹³⁾ Nach MNDO-Berechnungen von Nonafulven (**6a**) beträgt der Diederwinkel H–C(7)–C(6)–H ca. 58°, dagegen der Diederwinkel H–C(2)–C(3)–H ca. 76° und H–C(4)–C(5)–H ca. 78°. Dementsprechend sind bei Nonafulvenen des Typs **6b** *J*(2,3) und *J*(4,5) vergleichsweise klein, dagegen ist *J*(6,7) vergleichsweise gross.

Bei Nonafulven selbst sind **6A** und **6B** identisch und werden rasch ineinander übergeführt. Demnach findet eine Mittelung von NMR-Signallagen und Kopplungskonstanten statt¹⁴⁾: 50 % der Moleküle weisen z. B. einen Diederwinkel H–C(7)–C(6)–H von *ca.* 60° und *J*(6,7) von *ca.* 4,8 Hz auf, 50 % dagegen einen Diederwinkel H–C(7)–C(6)–H von *ca.* 80° und *J*(6,7) von *ca.* 2,8 Hz¹³⁾. Durch rasche Drehung von C(9)=C(10), vgl. *Schema 4*, mittelt sich *J*(6,7) zu 3,8 Hz.

Vergleicht man die Änderung der vicinalen Kopplungskonstanten beim Wechsel von R = C₆H₅ zu R = NMe₂ (*Tab. 1*), so überrascht der geringe Substituenteneinfluss. Einzig für *J*(6,7) wird eine Zunahme von *ca.* 0,4 Hz beobachtet. Angesichts der bekannten Diederwinkel-Abhängigkeit von vicinalen Kopplungskonstanten (über formale Einfachbindungen) ergibt sich ein Hinweis darauf, dass die starke Donator-Gruppe eine Verkleinerung des Diederwinkels H–C(7)–C(6)–H und damit eine leichte Einebnung der Doppelbindung C(6)=C(5) bewirkt.

Während sich die ¹³C-NMR-Spektren von **6a** und **6c** [20] relativ einfach durch 'off-resonance'-Entkopplung und Messung der reduzierten Kopplungskonstanten zuordnen lassen, bereitet die Zuordnung von **6b** Schwierigkeiten, da alle 10 Vinyl-C-Atome im engen Bereich von *ca.* 11 ppm absorbieren. Die Zuordnung gelingt schliesslich durch ein ¹H/¹³C-'shift'-korreliertes 2D-NMR-Spektrum. Die Resultate sind in *Tab. 2*¹⁵⁾ zusammengefasst. Wegen sterisch unterschiedlicher Substituenten lassen die δ -Werte von C(10) keine Aussagen über elektronische Substituenteneffekte zu; ebensowenig kann C(9) von **6a** mit C(9) von **6b** und **6c** verglichen werden.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Signallagen von **6a**, **6b** und **6c**

	C(1) C(8)	C(2) C(7)	C(3) C(6)	C(4) C(5)	C(9)	C(10)
6a (R = H) ^{a)}	130,4	127,2	128,7	126,7	143,5	122,0
6b (R = C ₆ H ₅) ^{b)}	128,8 132,4 } 130,6	130,4 125,5 } 127,9	129,4 127,9 } 128,6	127,4 126,7 } 127,0	136,0	134,5
6c (R = NMe ₂) ^{c)}	127,8 131,9 } 129,8	127,7 115,1 } 121,4	129,2 128,6 } 128,9	127,7 124,1 } 125,9	108,3	146,7

^{a)} (D₆)Aceton, – 30°. ^{b)} CD₂Cl₂, – 20°. ^{c)} CDCl₃, – 10°.

Die Ergebnisse von **6a** und **6b** bestätigen die früher [20] gezogenen Schlüsse; sie sind mit einem Gleichgewicht des Typs **6A** ⇌ **6B** in Übereinstimmung, das bei **6b** und **6c** auf der linken Seite liegt. Dementsprechend lassen sich Substituenteneffekte auf die beiden sterisch unterschiedlichen Ring-Segmente vor allem beim Vergleich von **6b** und **6c** erkennen: Wie erwartet [20] bewirkt die Me₂N-Gruppe als Elektronendonator eine Hochfeld-Verschiebung im eingeebneten Segment, die in der Reihe C(9) > C(7) von 27,7 auf 10,4

¹⁴⁾ Bisher ist es nicht gelungen, das Gleichgewicht **6A** ⇌ **6B** im Falle von **6a** einzufrieren. NMR-spektroskopisch konnte bis –90° keine Koaleszenz beobachtet werden.

¹⁵⁾ Die ¹³C-NMR-Signallagen unpolarer Nonafulvene sind weitgehend von der Lösungsmittelpolarität und Temperatur unabhängig [21] [22]. Dies im krassen Unterschied zu polaren Nonafulvenen wie 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven [23] [20].

ppm abfällt und möglicherweise auch noch bei C(5) (2,6 ppm) schwach sichtbar wird. Alle andern Ring-C-Atome werden praktisch nicht beeinflusst.

Vergleicht man die Mittelwerte von Paaren von Ring-C-Atomen von **6b** und **6c** mit den Signal-Lagen von Nonafulven (**6a**), so sind die praktisch identischen Werte von **6a** und **6b** auffallend, während beim Übergang zu **6c** eine (aufgrund der Mittelung) abgeschwächte Hochfeld-Verschiebung von C(2)/C(7) zu beobachten ist. Auch diese Ergebnisse sind somit mit dem früher postulierten Gleichgewicht **6A** $\rightleftharpoons$ **6B** in Übereinstimmung.

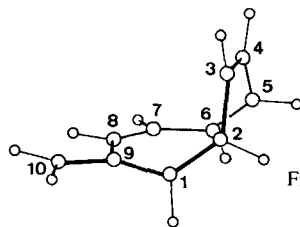


Fig. 4. Geometrie von **6a** nach MNDO-Berechnungen [3]

In dieselbe Richtung weisen Geometrie-Optimierungen von Nonafulven (**6a**) nach MNDO [24]. Wie Fig. 4 zeigt, resultiert ein nicht planares Molekül mit eingebeutetem Dien-Segment C(10)–C(9)–C(8)–C(7), bereits ausgelenkter Bindung C(6)=C(5) sowie stark aus der Ebene aufgelenkten Bindungen C(4)=C(3) und C(2)=C(1)¹³.

5. Röntgenstrukturanalyse von Essigsäure-[(2,4,6,8-cyclononatetraenyl)(phenyl)methyl]ester (5b**).** – Zur Gewinnung gesicherter Daten über die bevorzugte Konformation von Cyclononatetraenen **5** und Nonafulvenen **6** bietet sich die Röntgenstrukturanalyse an. Leider liessen sich durch vorsichtige Tieftemperatur-Kristallisation von 10-

Tab. 3. Kristalldaten von **5b**

Formel	C ₁₈ H ₁₈ O ₂	μ (MoK α)	0,723 cm ⁻¹
Formelgewicht	266,34	Raumgruppe	P2 ₁ /c, monoklin
Dichte (ber.)	1,21 g·cm ⁻³	Gitterkonstanten	<i>a</i> = 9,90(2) Å
Schmp.	41,5–43°		<i>b</i> = 13,33(2) Å
Zellvolumen	1456,5 Å ³		<i>c</i> = 11,95(3) Å
Z ^{a)}	4		β = 112,6(1)°

a) Formeleinheiten pro Elementarzelle.

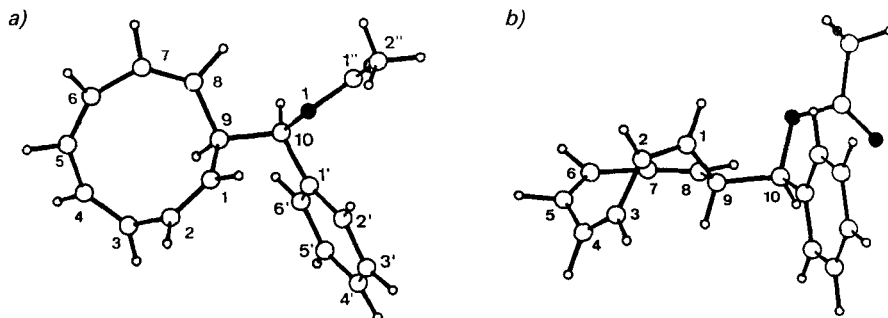


Fig. 5. a) Aufsicht und b) Seitenansicht der Molekel **5b**

Phenylnonafulven (**6b**) bisher keine geeigneten Kristalle züchten. Dagegen gelang es, durch langsames Abkühlen (48 h) einer Lösung von **5b** in Pentan/Et₂O 10:1 von –15 auf –80° farblose Kristalle von **5b** mit zu züchten. Die Kristalldaten von **5b** sind in Tab. 3 und eine Auf- und Seitenansicht der Molekel in Fig. 5 gegeben.

Zur Messung wurde ein Kristall der Dimension ca. 0,4 × 0,2 × 0,2 mm verwendet. Die Bestimmung der Gitterparameter und die Intensitätsmessung der Reflexe wurde mit einem *Nonius-CAD-4*-Diffraktometer mit monochromatisierter MoK_α-Strahlung durchgeführt. Neunzehn Reflexe, die mit dem *Nonius*-Peakversuchverfahren im Bereich 9° < 2θ < 19° bestimmt worden waren, wurden sorgfältig zentriert. Die Zellparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Alle unabhängigen Reflexe im Bereich 2° < 2θ < 56° wurden bei –122 ± 4° mit dem (ω – 2θ)-scan'-Verfahren gemessen. Nach je 200 gemessenen Reflexen wurde die Orientierung des Kristalls kontrolliert, und alle 3,3 h wurde die Intensität des 123-Reflexes überprüft. Während der Messung wurde keine signifikante Abweichung beobachtet. Es ist jedoch zu beachten, dass die Kristalle bei RT. innerhalb von 2 h zerfallen. Die beobachteten Auslöschungen $h0l:l = 2n + 1$, $0k0:k = 2n + 1$ definieren die Raumgruppe *P*2₁/*c*. Insgesamt wurden 3725 Reflexe gemessen. Nach der Mittelung von äquivalenten Reflexen verblieben 3311 unabhängige Reflexe, wovon 902 mit $I < 2,58 \sigma(I)$ als nicht-beobachtet vermerkt wurden. Die Intensitäten erhielten *Lorentz*- und *Polarisations*-korrektur, jedoch wurde keine Absorptionskorrektur angebracht.

Die Kristallstruktur konnte mit direkter Phasenbestimmung nach dem symbolischen Additionsverfahren gelöst werden. In der ersten *E-Fourier*-Synthese konnten alle Atome ausser den H-Atomen sicher erkannt werden. Die H-Atome liessen sich mittels einer Differenz-*Fourier*-Synthese festlegen. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung der blockdiagonalen Normalgleichungen verfeinert. Bei den letzten Verfeinerungszyklen wurden die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren eingeschlossen, während für die C- und O-Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Die Atomformfaktoren wurden [25] entnommen. Für die beobachteten Reflexe betrug der Gütefaktor $R = 0,058$. Eine abschliessende Differenz-*Fourier*-Synthese zeigte keine Peaks grösser als 0,3e·Å⁻³. Alle Berechnungen und Zeichnungen wurden mit dem Programm-System KRIPROG [26] durchgeführt.

Die Koordinaten der C-, O- und H-Atome, Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tab. 4–8 angegeben.

Tab. 4. Koordinaten mit Standardabweichungen und anisotrope Temperaturfaktoren der C- und O-Atome von **5b**

Atom	x	y	z	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	2β ₁₂	2β ₁₃	2β ₂₃
O(1)	0,8153(3)	0,0911(2)	0,2832(2)	0,0083(4)	0,0047(2)	0,0055(2)	–0,0038(4)	0,0076(5)	–0,0008(3)
O(2)	0,6300(3)	–0,0134(3)	0,2565(3)	0,0117(5)	0,0065(2)	0,0082(3)	–0,0076(5)	0,0079(6)	–0,0002(4)
C(1)	0,9978(4)	0,2056(3)	0,1958(3)	0,0072(5)	0,0037(2)	0,0051(3)	–0,0010(5)	0,0061(6)	–0,0016(4)
C(2)	1,0643(4)	0,2687(3)	0,1480(4)	0,0088(5)	0,0034(2)	0,0057(3)	–0,0008(5)	0,0065(7)	–0,0006(4)
C(3)	1,0742(5)	0,2524(3)	0,0295(4)	0,0097(5)	0,0039(2)	0,0061(3)	0,0000(6)	0,0086(7)	0,0011(5)
C(4)	1,1642(5)	0,1860(3)	0,0094(4)	0,0103(6)	0,0043(3)	0,0061(4)	–0,0014(6)	0,0085(7)	–0,0005(5)
C(5)	1,2760(5)	0,1249(3)	0,1005(4)	0,0087(6)	0,0045(3)	0,0077(4)	0,0001(6)	0,0088(8)	–0,0018(5)
C(6)	1,2714(5)	0,0535(3)	0,1786(4)	0,0076(5)	0,0044(3)	0,0068(4)	0,0016(6)	0,0037(7)	–0,0010(5)
C(7)	1,1568(5)	–0,0012(3)	0,1978(4)	0,0097(6)	0,0040(2)	0,0083(4)	0,0019(6)	0,0093(8)	0,0021(5)
C(8)	1,0185(5)	0,0176(3)	0,1863(4)	0,0105(6)	0,0034(2)	0,0086(4)	0,0004(6)	0,0081(8)	0,0011(5)
C(9)	0,9239(4)	0,1092(3)	0,1368(3)	0,0068(5)	0,0034(2)	0,0053(3)	–0,0007(5)	0,0062(6)	–0,0015(4)
C(10)	0,7799(4)	0,0935(3)	0,1522(3)	0,0076(5)	0,0038(2)	0,0047(3)	–0,0014(5)	0,0052(6)	–0,0009(4)
C(1')	0,6666(4)	0,1730(3)	0,0928(3)	0,0072(5)	0,0040(2)	0,0052(3)	–0,0025(5)	0,0073(6)	–0,0013(4)
C(2')	0,6388(4)	0,2528(3)	0,1559(4)	0,0085(5)	0,0042(2)	0,0068(4)	–0,0026(6)	0,0070(7)	–0,0022(5)
C(3')	0,5328(5)	0,3237(3)	0,0949(4)	0,0106(6)	0,0039(2)	0,0082(4)	–0,0015(6)	0,0109(8)	–0,0015(5)
C(4')	0,4555(5)	0,3158(3)	–0,0281(4)	0,0096(6)	0,0050(3)	0,0083(4)	0,0010(7)	0,0100(8)	0,0010(6)
C(5')	0,4823(5)	0,2364(4)	–0,0927(4)	0,0101(6)	0,0062(3)	0,0068(4)	0,0017(7)	0,0063(8)	–0,0004(6)
C(6')	0,5875(5)	0,1651(3)	–0,0317(4)	0,0092(6)	0,0054(3)	0,0057(4)	0,0001(6)	0,0064(8)	–0,0022(5)
C(1'')	0,7303(4)	0,0350(3)	0,3224(4)	0,0076(5)	0,0037(2)	0,0073(4)	–0,0001(5)	0,0069(7)	0,0013(5)
C(2'')	0,7769(5)	0,0409(4)	0,4571(4)	0,0110(6)	0,0064(3)	0,0072(4)	–0,0015(7)	0,0098(9)	0,0018(6)

Tab. 5. Koordination und isotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen der H-Atome von **5b**

Atom	x	y	z	B
H(11)	0,999(5)	0,222(3)	0,283(4)	2,07(9)
H(21)	1,115(5)	0,334(4)	0,196(4)	2,4(1)
H(31)	1,000(5)	0,295(4)	– 0,039(4)	2,3(1)
H(41)	1,159(5)	0,179(4)	– 0,081(4)	2,3(1)
H(51)	1,384(5)	0,142(4)	0,108(4)	2,7(2)
H(61)	1,376(5)	0,030(4)	0,238(5)	3,1(2)
H(71)	1,198(5)	– 0,071(4)	0,230(5)	2,9(2)
H(81)	0,966(5)	– 0,042(4)	0,215(4)	2,3(1)
H(91)	0,905(5)	0,115(3)	0,043(4)	2,10(7)
H(101)	0,741(5)	0,024(3)	0,108(4)	1,96(7)
H(2'1)	0,695(5)	0,258(4)	0,249(4)	1,81(5)
H(3'1)	0,513(5)	0,380(4)	0,146(4)	3,0(2)
H(4'1)	0,375(5)	0,365(4)	– 0,073(5)	3,4(3)
H(5'1)	0,424(5)	0,232(4)	– 0,188(4)	2,4(2)
H(6'1)	0,609(5)	0,106(4)	– 0,079(4)	2,7(2)
H(2"3)	0,695(6)	0,036(4)	0,485(5)	4,3(4)
H(2"1)	0,831(6)	0,098(4)	0,493(5)	5,6(6)
H(2"2)	0,844(6)	– 0,015(5)	0,500(5)	5,8(6)

Tab. 6. Bindungslängen (Å) mit Standardabweichungen von **5b**

C(1)–C(9)	1,514 (5)	C(1)–H(11)	1,055 (44)
C(2)–C(1)	1,325 (5)	C(2)–H(21)	1,057 (47)
C(3)–C(2)	1,473 (5)	C(3)–H(31)	1,043 (45)
C(4)–C(3)	1,342 (5)	C(4)–H(41)	1,064 (46)
C(5)–C(4)	1,465 (6)	C(5)–H(51)	1,061 (32)
C(6)–C(5)	1,347 (6)	C(6)–H(61)	1,056 (42)
C(7)–C(6)	1,440 (5)	C(7)–H(71)	1,027 (49)
C(8)–C(7)	1,347 (4)	C(8)–H(81)	1,072 (43)
C(8)–C(9)	1,514 (5)	C(9)–H(91)	1,069 (45)
C(9)–C(10)	1,521 (4)	C(10)–H(101)	1,061 (46)
C(10)–C(1')	1,508 (5)	C(2')–H(2'1)	1,041 (45)
C(1')–C(2')	1,391 (5)	C(3')–H(3'1)	1,036 (48)
C(2')–C(3')	1,392 (6)	C(4')–H(4'1)	1,010 (47)
C(3')–C(4')	1,375 (6)	C(5')–H(5'1)	1,065 (48)
C(4')–C(5')	1,395 (6)	C(6')–H(6'1)	1,034 (47)
C(5')–C(6')	1,391 (6)	C(2"1)–H(2"1)	0,938 (56)
C(1'')–C(6')	1,394 (6)	C(2'')–H(2"2)	0,996 (56)
C(10)–O(1)	1,467 (5)	C(2'')–H(2"3)	1,010 (38)
O(1)–C(1'')	1,339 (4)		
C(1'')–O(2)	1,192 (5)		
C(1'')–C(2'')	1,497 (6)		

Tab. 7. Bindungswinkel (in °) mit Standardabweichungen von **5b**

C(1'')–O(1)–C(10)	117,5 (4)	C(1)–C(9)–C(8)	112,8 (3)
C(2)–C(1)–C(9)	124,7 (2)	C(1)–C(9)–C(10)	111,6 (3)
C(1)–C(2)–C(3)	123,3 (5)	C(8)–C(9)–C(10)	108,0 (3)
C(2)–C(3)–C(4)	124,4 (3)	O(1)–C(10)–C(1')	110,3 (3)
C(3)–C(4)–C(5)	126,7 (5)	O(1)–C(10)–C(9)	106,4 (2)
C(4)–C(5)–C(6)	133,6 (5)	C(1')–C(10)–C(9)	114,2 (3)
C(5)–C(6)–C(7)	135,0 (3)	O(2)–C(1'')–O(1)	123,2 (4)
C(6)–C(7)–C(8)	136,3 (4)	O(2)–C(1'')–C(2'')	125,0 (3)
C(7)–C(8)–C(9)	129,9 (4)	O(1)–C(1'')–C(2'')	111,8 (4)

Tab. 8. *Torsionswinkel* (Diederwinkel; in °) nach IUPAC von **5b**

Atomsequenz	Torsionswinkel	Atomsequenz	Torsionswinkel
C(1)–C(9)–C(8)–C(7)	– 52,58	H(91)–C(9)–C(10)–O(1)	– 177,56
C(9)–C(8)–C(7)–C(6)	4,84	H(91)–C(9)–C(8)–H(81)	– 114,24
C(8)–C(7)–C(6)–C(5)	– 32,86	H(91)–C(9)–C(10)–H(101)	62,05
C(7)–C(6)–C(5)–C(4)	8,15	H(11)–C(1)–C(2)–C(3)	177,96
C(6)–C(5)–C(4)–C(3)	62,08	H(21)–C(2)–C(3)–C(4)	103,75
C(5)–C(4)–C(3)–C(2)	– 5,80	H(31)–C(3)–C(4)–C(5)	177,51
C(4)–C(3)–C(2)–C(1)	– 75,11	H(41)–C(4)–C(5)–C(6)	– 121,35
C(3)–C(2)–C(1)–C(9)	0,11	H(51)–C(5)–C(6)–C(7)	– 173,84
C(2)–C(1)–C(9)–C(8)	99,41	H(61)–C(6)–C(7)–C(8)	149,42
C(1)–C(9)–C(10)–C(1')	62,65	H(71)–C(7)–C(8)–C(9)	– 176,86
C(8)–C(9)–C(10)–C(1')	– 172,76	H(81)–C(8)–C(9)–C(1)	128,46
C(8)–C(9)–C(10)–O(1)	65,41	H(91)–C(9)–C(1)–C(2)	– 18,26
C(9)–C(10)–O(1)–C(1'')	– 149,63	H(11)–C(1)–C(9)–C(10)	43,44
C(10)–O(1)–C(1'')–C(2'')	– 178,97	H(21)–C(2)–C(1)–C(9)	– 178,72
H(11)–C(1)–C(9)–H(91)	163,87	H(31)–C(3)–C(2)–C(1)	101,86
H(21)–C(2)–C(1)–H(11)	– 0,87	H(41)–C(4)–C(3)–C(2)	177,70
H(31)–C(3)–C(2)–H(21)	– 79,28	H(51)–C(5)–C(4)–C(3)	– 115,94
H(41)–C(4)–C(3)–H(31)	1,01	H(61)–C(6)–C(5)–C(4)	– 174,15
H(51)–C(5)–C(4)–H(41)	60,62	H(71)–C(7)–C(6)–C(5)	148,72
H(61)–C(6)–C(5)–H(51)	3,86	H(81)–C(8)–C(7)–C(6)	– 176,21
H(71)–C(7)–C(6)–H(61)	– 28,99	H(91)–C(9)–C(10)–O(1)	– 177,56
H(81)–C(8)–C(7)–H(71)	2,09		

Diskussion. Diese erste Röntgenstrukturanalyse eines Cyclononatetraens zeigt, dass **5b** ein Polyolefin mit deutlich alternierenden Bindungslängen ist. Die formalen Einfachbindungen entsprechenden Bindungslängen sind deutlich länger als bei offenkettigen konjugierten Polyenen. Am kürzesten ist die Bindung C(7)–C(6) mit 1,440 Å, was darauf schliessen lässt, dass die konjugative Wechselwirkung der Bindungen C(5)=C(6) und C(7)=C(8) am grössten ist. Aufgrund der Diederwinkel wird deutlich, dass die Doppelbindungen des Cyclononatetraen-Rings, und insbesondere C(1)=C(2) und C(3)=C(4), stark aus der Ebene ausgelenkt sind. H–C(9) und OAc stehen annähernd *trans*-diaxial, wobei der Phenyl-Ring (vermutlich wegen geringerer sterischer Wechselwirkungen) auf der Seite der Doppelbindung C(1)=C(2) liegt¹⁶). Auch im Molekül **5b** ist das Segment C(7)–C(8)–C(9)–C(10) bereits recht stark eingeebnet¹⁶). Betrachtet man die H–C–C–H-Diederwinkel von formalen Einfachbindungen – die bekanntlich die vicinalen ³J(H,H)-Kopplungen im ¹H-NMR-Spektrum beeinflussen (vgl. früher), so ist auch im Molekül **5b** der Diederwinkel H–C(6)–C(7)–H mit rund 30° wesentlich kleiner als H–C(4)–C(5)–H (61°) oder H–C(2)–C(3)–H (79°), was sich gut mit den, allerdings für das Nonafulven **6b**, festgestellten NMR-Ergebnissen deckt. Vergleicht man schliesslich die Röntgenstrukturdaten von **5b** mit MNDO-Rechnungen von **6b**¹³) (Fig. 4), so gewinnt man den Eindruck, dass MNDO-Rechnungen die Konformation von **6a** richtig voraussagen, dass jedoch **5b** im Kristall etwas stärker eingeebnet vorliegt als dies MNDO-Rechnungen anzeigen.

¹⁶) Wenn man im Gedankenexperiment eine *trans*-Eliminierung von HOAc vornimmt und die dadurch bedingten Änderungen der Geometrie berücksichtigt (in Fig. 5b wird die C(9)–C(10)-Bindung nach unten gedrückt und die Substituenten der neuen Doppelbindung C(9)=C(10) werden eingeebnet), so erhält man die aufgrund von NMR-Daten für **6b** geforderte begünstigte Konformation **6A** (vgl. Schema 4)!

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.234-0.84) für die Unterstützung der Arbeit sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Spende von Cyclooctatetraen. J. F. dankt ferner dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Alle Reaktionen wurden mit abs. Reagenzien in abs. Lsgm. unter N_2 oder Ar durchgeführt. PE = Petrolether. Ausführliche Angaben über die verwendete Tieftemperatur-Technik: [27]. Spezielle Arbeitsverfahren zur Synthese von Cyclononatetraenen und Nonafulvenen: [11] [14]. UV: Perkin-Elmer 554 und Varian Techtron 635 M. IR: Perkin-Elmer 399 B und 457. NMR: Bruker AM-400, WH-300, WP-80; Varian XL-100, EM-360L. MS: Varian-Mat CH5-DF.

2. Synthese der Cyclononatetraenide 3 und 4¹⁷⁾. – Leicht modifizierte und optimierte Vorschriften nach [12] und [28], die in [11] ausführlich beschrieben sind.

Isomerisierung von Natrium-(cis,cis,cis,trans-2,4,6,8-cyclononatetraenid) (Na-cctt-CNT; 4 (M = Na)) zu Na-CNT 3 (M = Na)⁵⁾. In 150–170 ml 0,3–0,5M 4 (M = Na) in THF unter N_2 wird eine H_2O -gekühlte 125-W-Hg-Hochdrucklampe des Typs Hanau 125 getaucht. Unter Rühren (Magnetrührer) und Kühlen (H_2O) wird 12–18 h bestrahlt (NMR-Kontrolle). Die Isomerisierung verläuft weitgehend verlustfrei, und nach 14 h wird ein Isomerenverhältnis 3/4 (M = Na) von 91:9 erreicht. 1H -NMR (60 MHz, THF, 37°): 6,95 (s, H–C(1) bis H–C(9)); 3; 7,2 ('dd', H–C(2)/H–C(9)); 4; 6,7 (br. s, H–C(3) bis H–C(8)); 4; – 3,5 (t, J = 15, H–C(1); 4).

3. Synthese von Nonafulven¹⁷⁾. – 3.1. Essigsäure-(brommethyl)ester (1a; R = H, X = Br). S. [8].

3.2. Essigsäure-[(2,4,6,8-cyclononatetraenyl)methyl]ester (5a). Zu der auf –45° gekühlten Lsg. von 3,4 g (22 mmol) 1a (R = H, X = Br) in 6 ml THF unter N_2 werden innert 2 h 57 ml auf –25° gekühltes 0,45M 4 (M = Na; 26 mmol) getropft. Nach 2 h Rühren bei –20° wird bei –20°/0,1 Torr auf 10–20 ml eingengt, bei –30° auf eine doppelwandige gekühlte Chromatographiesäule (ca. 60 g Alox (bas., Akt. I), darüber 30 g Seesand, Pentan/Et₂O 1:1) aufgetragen und bei –30° mit ca. 250 ml Pentan/Et₂O 'filtriert'¹⁸⁾. Das goldgelbe Eluat wird bei –20°/0,1 Torr eingengt und das erhaltene gelbe Öl bei –25° über 70 g desaktiviertes Silicagel¹⁹⁾ chromatographiert. Nach Elution mit 200 ml Pentan wird mit 150 ml Pentan/Et₂O 35:1 CNT (R_f 0,55, Pentan) abgetrennt. Danach wird mit 200 ml Pentan/Et₂O 25:1 bei –25° eluiert und die blassgelbe Fraktion (R_f (5a) 0,1, Pentan) bei –78° aufgefangen: 2,85 g (84%) 5a, gelbes Öl (bei ungenügender Reinheit von 5a (1H -NMR), Wiederholung der Chromatographie über desaktiviertes Silicagel bei –30°). UV (Hexan, –25°): 248 (2400). 1H -NMR (80 MHz, CDCl₃, –30°): 5,79 (m, 6 H); 5,47 ('dd', 2 H); 4,4 (m, 1 H); 4,05 (m, 2 H); 2,10 (s, 3 H). HR-MS: 190,0997 (C₁₂H₁₄O₂, M⁺, ber. 190,0994)²⁰⁾.

3.3. Nonafulven (= 9-Methyliden-1,3,5,7-cyclononatetraen; 6a)¹⁷⁾. Zu 1,09 g (9,7 mmol) sublimiertem K(t-BuO) in 10 ml THF unter N_2 bei –65° wird innert 5 min unter Rühren eine auf –30° gekühlte Lsg. von 1,14 g (6 mmol) 5a in 6 ml THF getropft. Das braune Gemisch wird innert 2 h von –65 auf –25° erwärmt, 2 h bei –25° gerührt und zusammen mit 30 ml auf –78° vorgekühltem Pentan bei –20° 5 min mit 6000 U/min zentrifugiert. Die Lsg. wird abdekantiert, der Bodensatz mit 2 × 15 ml Pentan (–78°) extrahiert, und die vereinigte Lsg. bei –40°/0,1 Torr eingengt. Das braune Öl in 2 ml Pentan wird bei –30° über 50 g desaktiviertes Silicagel¹⁹⁾ chromatographiert (6a als farblose Zone (R_f 0,37, Pentan) gelbe bis rötlichbraune Verunreinigungen am Säulenanfang (R_f (5a) 0,05)). Nach Elution mit 150 ml Pentan, dann mit Pentan/Et₂O 35:1 bis der campher-ähnliche Geruch von 6a feststellbar ist (DC: UV-positiv), wird das Eluat (250–300 ml) bei –78° unter N_2 aufgefangen und bei 35°/0,1 Torr einge-

¹⁷⁾ Alle Reaktionen werden unter völligem O₂- und H₂O-Ausschluss in abs. Lsgm. durchgeführt. Bei der Synthese von Cyclononatetraenen 5 und Nonafulvenen 6 sind Reaktions- und Aufarbeitungstemp. strikt einzuhalten, da sonst die Valenzisomerisierung 5→9 bzw. 6→11 eintreten kann.

¹⁸⁾ Rasche Elution (Filtration von Salzen und Polymeren).

¹⁹⁾ Nach 1 h Trocknen von 300 g Silicagel (Merck Nr. 7734) bei 170°/0,1 Torr wird unter N_2 auf RT. abgekühlt, mit 300–400 ml 5% EtMe₂N-Lsg. in Pentan aufgeschlämmt, das Gemisch 30 min i.R.V. ohne Vakuum rotiert und dann bei 25°/5 Torr eingedampft. Lsgm.-Reste und überschüssiges EtMe₂N werden bei 130°/0,1 Torr abgetrennt. Das abgekühlte desaktivierte Silicagel wird unter Ar aufbewahrt.

²⁰⁾ Weitere spektroskopische Daten sowie Abbildungen der Spektren: [4].

dampft: 340 mg (44%) **6a**, farblose Kristalle, deren Reinheit für NMR-spektroskopische Messungen genügt. Schmp. (Umkristallisation²¹) aus Pentan) -21° bis -19° . UV (Hexan, -25°): 255 (13 800). $^1\text{H-NMR}$: Fig. 2 und 3. $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2. HR-MS: 130,0782 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, M^{+} , ber. 130,0782)²²).

4. Chemischer Strukturbeweis von 5a und 6a. – 4.1. *Essigsäure-[(cis-3a,7a-dihydro-1H-inden-1-yl)methyl]ester (9)*. Unter N_2 werden 2 ml 1,2M **5a** (2,4 mmol) in Et_2O 3 h bei RT. stehen gelassen (gelb $\rightarrow$ blassgelb). Einengen bei $0^{\circ}/5$ Torr ergab 456 mg (100%) hellgelbes Öl. Bei der Chromatographie an 20 g Silicagel (Merck Nr. 7734) mit $\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 9:1 bei 10° wandert **9** als fast farblose langgestreckte Zone vor einer hellgelben Verunreinigung. Eindampfen des Eluats bei $0^{\circ}/5$ Torr und 2mal Destillieren bei $50^{\circ}/10^{-4}$ Torr ergibt 342 mg **9** (75% bzgl. **5a**) als farbloses Öl. UV (Hexan, 20°): 266 (3520), 259 (sh, 3390), 275 (sh, 3450). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 37°): 6,5–5,4 (m , 6 H); 4,9 (m , 2 H); 3,9–2,6 (m , 3 H); 2,03 (s , 3 H). HR-MS: 190,0999 ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, M^{+} , ber. 190,0994)²⁰).

4.2. *Essigsäure-[(1H-inden-1-yl)methyl]ester (10)*. Eine Lsg. von 437 mg (2,3 mmol) **9** in 2 ml Et_2O wird 6 Tage an der Luft gerührt. Ca. alle 12 h wird Luft über die Oberfläche der Lsg. geblasen. Nach 24 h wird die Lsg. blassgelb, gegen Ende der Reaktion scheidet sich wenig braunes Harz ab. Einengen bei $0^{\circ}/5$ Torr und Chromatographie an 20 g Silicagel (Merck Nr. 7734) mit $\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 9:1 sowie erneutes Einengen ergibt ein gelbes Öl, das bei $35^{\circ}/10^{-4}$ Torr im Kugelrohr destilliert wird: 235 mg (55% bzgl. **9**) **10**, farbloses Öl. UV (Hexan, 20°): 254 (8090), 281 (sh, 663), 287 (sh, 364). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 37°): 7,6–7,0 (m , 4 H); 6,87 (dd , $J = 5,6$, 1 H); 6,47 (dd , $J = 5,6$, 1,9, 1 H); 4,18 (m , 2 H); 3,72 (m , 1 H); 2,08 (s , 3 H)²⁰). Alle Daten stimmen mit unabhängig hergestelltem **10** [29] überein.

4.3. *1,2-Benzofulven (= 1-Methyliden-1H-inden; 12) aus 10*. S. [29], 83% Ausbeute bzgl. **10**.

4.4. *cis-3a,7a-Dihydro-1-methyliden-1H-inden (11)*. Eine Lsg. von 200 mg (1,54 mmol) **6a** in 2 ml PE wird 3 h bei RT. unter N_2 stehen gelassen. Die farblose Lsg. wird bei 10° an 20 g Silicagel (Merck Nr. 7734) mit $\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 9:1 chromatographiert. Einengen bei $-78^{\circ}/10^{-4}$ Torr und Destillation bei -20 bis $-15^{\circ}/10^{-4}$ Torr ergibt 160 mg (80%) **11**, farbloses Öl, das unter N_2 bei -60° aufbewahrt wird. UV (Hexan, 20°): 229 (26 900), ca. 260 (sh, 8000). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 37°): 6,33 (dm , $J = 5,5$, 1 H); 6,05 (dm , $J = 5,5$, 1 H); 5,66 (m , 4 H); 5,02 ($br. s$, 1 H); 4,78 ($br. s$, 1 H); 3,71 (m , 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3 , 20°): 159,1 (s); 140,8 (d); 133,4 (d); 128,5 (d); 125,8 (d); 120,9 (d); 120,5 (d); 103,8 (t); 44,7 (d); 40,4 (d). HR-MS: 130,0778 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, M^{+} , ber. 130,0782)²⁰).

4.5. **12 aus 11**. Die analog Exper. 4.2 durchgeführte Oxidation von **11** mit Luft- O_2 ergibt nur in Spuren **12** (NMR). Zur Hauptsache entstehen Polymere, die aus der Lsg. ausfallen.

4.6. *3-Methyl-1H-inden aus 11 mit Chloranil*. Ein Gemisch von 100 mg (0,77 mmol) **11**, 379 mg (1,54 mmol) *p*-Chloranil und 4 ml C_6H_6 wird 7 Tage bei RT. gerührt. Die rotbraune Suspension wird unter N_2 mit 20 ml PE zentrifugiert, wobei fast alles Choranil ausfällt. Die gelbe Lsg. wird bei $-78^{\circ}/10^{-4}$ Torr eingengt und im Kugelrohr destilliert. Das im Destillat noch vorhandene C_6H_6 wird durch Einblasen von N_2 abgeschleppt (wobei ca. 10% Produkt verloren gehen). Der gelbliche Rückstand wird mit 2 ml PE versetzt und an Silicagel (Merck Nr. 7734) bei 0° mit PE eluiert. Das Eluat mit Naphthalingeruch wird bei $-78^{\circ}/10^{-4}$ Torr eingengt und im Kugelrohr bei $-78^{\circ}/10^{-4}$ Torr destilliert: 70 mg (70%) 3-Methyl-1H-inden als blassgelbes Öl. UV (Hexan, 20°): 211 (19 500), 256 (12 090), 281 (596), 292 (396), 308 (256), 321 (126). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 37°): 7,5–7,0 (m , 4 H); 6,18 (m , 1 H); 3,29 (m , 2 H); 2,17 (m , 3 H). HR-MS: 130,0780 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, M^{+} , ber. 130,0782)²⁰).

4.7. *Methylcyclononan aus 6a*. In einem mit H_2 gefüllten Dreihals-Erlenmeyerkolben werden 16 ml Et_2O mit 50 mg Pd/C versetzt und auf -20° gekühlt. Dann wird eine auf -60° vorgekühlte Lsg. von 135 mg (1,04 mmol) **6a** in 2 ml Et_2O zugespritzt und der Magnetrührer eingeschaltet (bei -20° starke H_2 -Aufnahme, nach 15 min 4 mol-Äquiv. H_2 ; H_2 wird durch einen Auto-Hydrator von Comptonix AG erzeugt). Es wird 7 h bei -20° , dann nach Aufwärmen und Druckausgleich 2 h bei 25° unter H_2 gerührt (das letzte mol-Äquiv. H_2 wird erst bei 25° aufgenommen). Nach weiteren 17 h Rühren bei 25° wird der Katalysator abfiltriert, die farblose Lsg. bei $-78^{\circ}/10^{-4}$ Torr eingengt und in ein Schliff-V-Rohr destilliert. Zur Abtrennung von H_2O wird das Destillat in 10 ml PE aufgenommen, über Molekularsieb getrocknet, bei $-78^{\circ}/10^{-4}$ Torr eingengt und erneut in ein V-Rohr destilliert: 125 mg (90%) Methylcyclononan als farbloses Öl. $n_D^{20} = 1,4620$ ($[\alpha]_D^{20}$: 1,4622), d_4^{20} : 0,8425 ($[\rho]_4^{20}$: 0,8413). HR-MS: 140,1560 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, M^{+} , ber. 140,1565)²⁰).

²¹⁾ Zur Umkristallisation werden die Kristalle von **6a** in einem Spitzkolben bei -30° in der 6fachen Menge an vorgekühltem Pentan gelöst und wenn nötig durch einen Wattebausch filtriert. Durch Kühlung mit fl. N_2 wird abgeschreckt, dann bei -30° aufgetaut. Sobald nur noch wenige Kristalle in der Lsg. vorhanden sind, wird im Luftbad auf -78° abgekühlt. Nach einigen h kristallisiert **6a** als weisse Nadeln. Die Mutterlauge wird mit einer Pipette abgesaugt, restliches Pentan bei $-35^{\circ}/0,1$ Torr abgedampft.

²²⁾ Weitere spektroskopische Daten sowie Abbildungen der Spektren: [3].

5. **Synthese von 10-Phenylnonafulven (6b).** 5.1. Essigsäure-(α -brombenzyl)ester (**1b**; R = C₆H₅, X = Br). S. [5].

5.2. Essigsäure-[(2,4,6,8-cyclononatetraenyl)(phenyl)methyl]ester (**5b**). S. [11].

5.3. 10-Phenylnonafulven (= 9-Benzyliden-1,3,5,7-cyclononatetraen; **6b**). S. [14].

5.4. Essigsäure-[(cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-'anti'-yl)(phenyl)methyl]ester (**7**). S. [13].

5.5. (β -Styryl)cyclooctatetraen (**8**) aus **7**. Die Suspension von 1 g (8 mmol) K(*t*-BuO) und 2 g (8 mmol) [18]Krone-6 in 15 ml THF wird bei -30° unter N₂ in einem Guss mit einer auf -20° gekühlten Lsg. von 1,1 g (4 mmol) **7** in 4 ml THF versetzt. Das dunkelrote Gemisch wird 1,5 h bei -30° gerührt, dann mit 50 ml vorgekühltem PE/Et₂O 5:1 verdünnt und unter N₂ bei -20° zentrifugiert. Der Rückstand wird mit 2 $\times$ 15 ml PE/Et₂O 5:1 gewaschen, die vereinigte Lsg. bei $-20^\circ/0,1$ Torr eingengt, in wenig PE/Et₂O aufgenommen und erneut bei -20° zentrifugiert. Die Lsg. wird bei -40° über 50 g desaktiviertes Silicagel¹⁹) mit PE/Et₂O 20:1 rasch chromatographiert (4 Tropfen/s), das Eluat (ca. 150 ml) bei -78° aufgefangen (*R_f* von **8** 0,65 PE/Et₂O 20:1) und bei $-20^\circ/0,1$ Torr eingengt: 540 mg (66%) **8** als farblose Kristalle, die aus PE ($-10^\circ/-78^\circ$) umkristallisiert werden. ¹H-NMR: Fig. 1. ¹³C-NMR (25 MHz, (D₆)Aceton, -20°): 141,4 (s); 137,4 (s); 133,2 (d); 133,0 (d); 132,1 (d); 131,9 (d); 131,8 (d); 131,2 (d); 130,8 (d); 129,1 (d); 128,4 (d); 127,9 (d); 126,7 (d); 126,6 (d)²²). Anal. ber. für C₁₆H₁₄ (206,29): C 93,16, H 6,84; gef.: C 92,81, H 6,58.

6. ¹H-NMR-Analyse von **6a** und **6b**. – 6.1. 10-Phenylnonafulven (**6b**). Bruker AM-400-Gerät; ca. 0,1 M **6b** in mit Ar entgastem CD₂Cl₂ oder (D₆)Aceton, -20° ; Spektralbereich 1200 Hz, 64 K Datenpunkte entsprechend einer digitalen Auflösung von 0,04 Hz; Pulsbreite 6,6 μ s entsprechend einem Pulswinkel von 80° . Aquisitionszeit 13,7 s, Zahl der Pulse 40. Für das 'resolution enhancement' durch Multiplikation mit einer Gauss-Wägefunktion waren die Parameter wie folgt: Linienverbreiterung $-0,5$, Gauss-Konstante 0,4. Die spektrale Auflösung ist besser als 0,2 Hz. S. Fig. 2 und 3.

Die Zuordnung der Neunring-Protonen folgt aus NOE- und Entkopplungsexperimenten (vgl. Allg. Teil). Durch Entkopplung von H-C(10) erhält man ein 8-Spin-System, das sich jedoch nicht – wie bei **6c** [19] – in erster Näherung graphisch nach 1. Ordnung analysieren lässt, da H-C(2), H-C(4) und H-C(6) bei 6,10, 6,06 und 6,06 ppm erscheinen. Zunächst werden die Subspektren von H-C(1), H-C(7) und H-C(8) graphisch näherungsweise nach 1. Ordnung analysiert. Am Beispiel von H-C(7) geht man wie folgt vor: Aus dem gedehnten (1 Hz/cm) *m* von H-C(7) werden mit Hilfe von Entkopplungsexperimenten $J(1,7) \approx 0,5$, $J(4,7) \approx 2,2$, $J(5,7) \approx 1,6$, $J(6,7) \approx 4,9$ und $J(7,8) \approx 13,0$ Hz ermittelt. Sodann wird dieses 6-Spin-System, das Kopplungen von H-C(7) mit H-C(1), H-C(4), H-C(5), H-C(6) und H-C(8) umfasst, simuliert und iteriert, wobei für H-C(7) eine recht gute Übereinstimmung zwischen dem exper. und theoretisch ermittelten Spektrum erzielt wird (Fig. 6b).

Die übrigen 5 *m* können nicht nach 1. Ordnung analysiert werden, da H-C(2), H-C(4) und H-C(6) ein System höherer Ordnung bilden. Wohl sind H-C(3) und H-C(5) gut getrennt, bilden jedoch *X*-Teile von Spektren höherer Ordnung. Sie müssen deshalb je als 8-Spin-Systeme berechnet werden, wobei bei der Simulation alle Kopplungskonstanten zu variieren sind, bis das gerechnete Aufspaltungsmuster mit dem experimentellen möglichst gut übereinstimmt. Aus Fig. 6b geht hervor, dass eine für H-C(5) befriedigende, wenn auch keine vollkom-

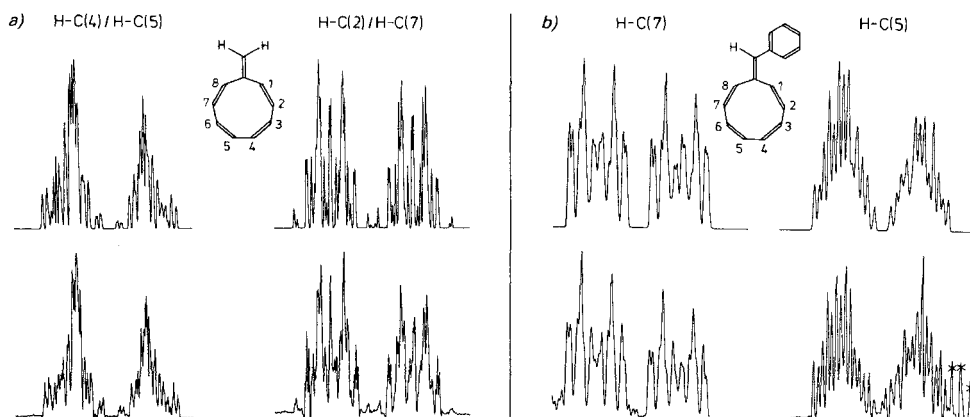


Fig. 6. Vergleich zwischen experimentellen (unten) und simulierten (oben) *m* des ¹H-NMR-Spektrums von a) **6a** und b) **6b**

mene Übereinstimmung erreicht wird, besonders was die Linienintensitäten angeht. Schliesslich müssen die überlappenden m von H–C(2), H–C(4) und H–C(6) zusammen simuliert und iteriert werden, was dadurch erschwert wird, dass die Schwerpunkte von H–C(4) und H–C(6) nur um 0,8 Hz auseinanderliegen, so dass die Zuordnung nicht eindeutig ist. Schliesslich werden die aus Teil-Analysen gewonnenen Werte gesamthaft simuliert und iteriert. Insgesamt werden im exper. Spektrum der Ring-Protonen von **6b** (bei Entkopplung von H–C(10)) 1378 Linien beobachtet. Davon sind 541 zugeordnet worden. Die resultierende Summe der Fehlerquadrate (RMS-Wert) beträgt 0,15 Hz²³⁾ ²⁴⁾.

Alle Simulationen und Iterationen wurden auf einem *Aspect-2000*-Computer mit 256 K 'memory', Mehrfarbenschirm, 'floppy disk' *FDD 280* und Analogschreiber durchgeführt. Für Berechnungen diente das *Bruker PANIC*-Programm [31].

6.2. *Nonafulven (6a)*. Bedingungen analog 6.1: Spektralbereich 600 Hz, 64 K Datenpunkte, entsprechend einer digitalen Auflösung von 0,016 Hz; Pulsbreite 6,6 μ s entsprechend einem Pulswinkel von 80°. Aquisitionszeit 13,75 s, Zahl der Pulse 32. 'Resolution enhancement', vgl. 6.1. Die spektrale Auflösung ist besser als 0,15 Hz. S. Fig. 2 und 3.

Die Zuordnung der Paare von Ring-Protonen folgt aus NOE- und Entkopplungsexperimenten. Durch Entkopplung von H–C(10)/H'–C(10) erhält man ein *AA'MM'XX'YY'*-Spektrum. Dieses System höherer Ordnung kann nicht durch graphische Analyse der m analysiert werden. Deshalb werden die gemittelten Werte von Paaren von Kopplungskonstanten von **6b** als Startwerte genommen. Dies ist deshalb statthaft, weil der elektronische Effekt des Phenyl-Rings auf das π -System von **6b** klein ist, was auch durch die ¹³C-NMR-Daten belegt wird. Andererseits sind die δ -Werte genügend genau bekannt. Mit diesen Startwerten wird jedes der 4 m einzeln simuliert und iteriert, wobei die Kopplungskonstanten freigegeben werden, bis das berechnete Aufspaltungsmuster möglichst gut mit dem experimentellen übereinstimmt. Abschliessend werden alle Werte gesamthaft simuliert und iteriert. Von den beobachteten 1838 Linien des exper. Spektrums sind 873 zugeordnet worden. Der RMS-Wert beträgt 0,135 Hz²³⁾ ²⁴⁾.

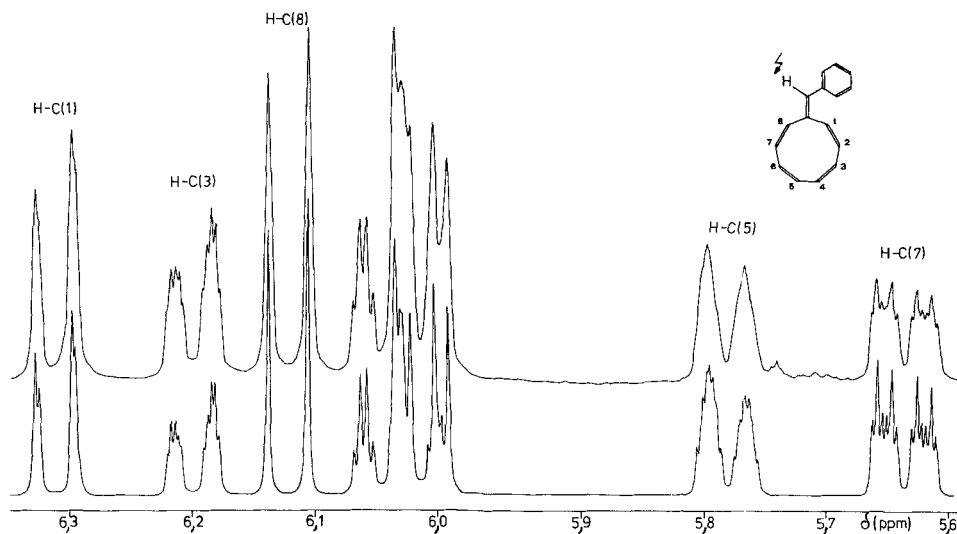


Fig. 7. Ausschnitt aus dem 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **6b** bei normaler Auflösung. Oben: exper. Spektrum ((D₆)Aceton, –40°, Entkopplung von H–C(10)); unten: simuliertes Spektrum.

²³⁾ Rechnerisch wird ein mittlerer Fehler der Kopplungskonstanten J von 0,05 Hz abgeschätzt. Es würde jedoch nicht überraschen, wenn die Abweichung einzelner J -Werte, bei **6b** insbesondere von H–C(2), H–C(4) und H–C(6) und bei **6a** von H–C(4) und H–C(5), grösser wäre. Deshalb wurden in *Tab. 1* nur Kopplungen > 1 Hz wiedergegeben.

²⁴⁾ Beim vollständig analysierten ¹H-NMR-Spektrum von **6c** [19] [21] wurden 92% der theoretischen 2304 Übergänge zugeordnet, wobei ein RMS-Wert von 0,056 Hz und eine Abweichung der J -Werte von $\pm 0,02$ Hz resultierte.

6.3. Fehler bei der ^1H -NMR-Analyse mässig aufgelöster Spektren. Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass normal aufgelöste Spektren von Nonafulvenen, wo Fernkopplungen verwischt werden können und deshalb breite m entstehen, zur Bestimmung sogar grosser vicinaler Kopplungskonstanten nicht ausreichen. Dies wird aus Fig. 7 ersichtlich. Trotz scheinbarer Übereinstimmung weichen einige Kopplungskonstanten des Parametersatzes von Fig. 7 (Werte in Klammern) erheblich von den in Tab. I angenähert angegebenen Werten ab: $J(1,2) = 12,19$ (12,5), $J(2,3) = 2,80$ (2,3), $J(3,4) = 11,65$ (12,1), $J(4,5) = 3,00$ (?), $J(5,6) = 12,29$ (12,2), $J(6,7) = 4,89$ (4,7) und $J(7,8) = 13,08$ (13,2)²⁵.

Folgende Punkte sind zur Erreichung optimal aufgelöster Spektren von Nonafulvenen (vgl. Fig. 3 mit Fig. 7) wichtig: a) Wahl eines entgasten niedrig-viscosen Lsgm. wie $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ oder CD_2Cl_2 ; b) Aufnahme des Spektrums bei möglichst hoher Temp. (für 6a und 6b, -20°); c) Verarbeitung einer grossen Zahl von Datenpunkten zur Erreichung einer hohen digitalen Auflösung (für 6a und 6b in Fig. 3, 0,04 Hz); d) grosse Aquisitionszeit des FID, damit Informationen über Fernkopplungen nicht verloren gehen (für 6b, 13,7 s); e) 'resolution enhancement' durch Multiplikation des FID mit einer Wägefunktion; dadurch wird die Auflösung auf Kosten des Signal/Rausch-Verhältnisses verbessert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Escher, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 49.
- [2] M. Neuenschwander, A. Frey, *Chimia* **1974**, 28, 117, 119.
- [3] J. Furrer, Dissertation, Bern, 1986.
- [4] A. Frey, Dissertation, Bern, 1975.
- [5] P. Bigler, H. Mühle, M. Neuenschwander, *Synthesis* **1978**, 593; M. Neuenschwander, P. Bigler, K. Christen, R. Iseli, R. Kyburz, H. Mühle, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2047.
- [6] P. Bigler, S. Schönholzer, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2059.
- [7] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 666; J. Thiele, H. Balhorn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1906**, 348, 1.
- [8] R. Kyburz, H. Schaltegger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 1037; M. Neuenschwander, R. Iseli, *ibid.* **1977**, 60, 1061.
- [9] G. Boche, H. Böhme, H. Martens, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 565.
- [10] G. Boche, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2850; G. Boche, M. Bernheim, D. Lewaldt, B. Ruisinger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4285.
- [11] G. Sabbioni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 623.
- [12] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2852; *ibid.* **1964**, 86, 5194; E. A. LaLancette, R. E. Benson, *ibid.* **1963**, 85, 2853; *ibid.* **1965**, 87, 1941.
- [13] M. Neuenschwander, W. Rutsch, P. Engel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 233; W. Rutsch, A. Frey, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 718.
- [14] G. Sabbioni, A. Otter, R. W. Millar, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1543.
- [15] A. G. Anastassiou, F. L. Setliffe, G. W. Griffin, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2705; M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.-P. Fahrni, H. Lehmann, J.-P. Ruder, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 1073.
- [16] M. Neuenschwander, A. Frey, *Chimia* **1975**, 29, 212.
- [17] E. Sturm, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1964**, 20, 862; H. Schaltegger, M. Neuenschwander, D. Meuche, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 955.
- [18] W. von E. Doering, D. H. Wiley, *Tetrahedron* **1960**, 11, 183; W. K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 1099.
- [19] A. Otter, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, 24, 350.
- [20] A. Otter, G. Sabbioni, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 124.
- [21] A. Otter, Dissertation, Bern, 1984.
- [22] G. Sabbioni, Dissertation, Bern, 1984.

²⁵) Dieses überraschende Ergebnis bedeutet, dass bei den von uns kürzlich publizierten 3J -Werten von Nonafulvenen, deren ^1H -NMR-Spektren wegen mässiger Auflösung nicht vollständig analysiert werden konnten, ein Fehler von $\pm 0,5$ Hz (statt $\pm 0,1$ Hz [20]) zu erwarten ist. Alle in [20] gezogenen Folgerungen über die räumliche Anordnung von Nonafulvenen sind jedoch korrekt!

- [23] K. Hafner, H. Tappe, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 564; *ibid. Int. Ed.* **1969**, *8*, 593; H. Tappe, Dissertation, TH Darmstadt, 1972.
- [24] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.
- [25] I. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Int. Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, S. 71.
- [26] P. Engel, *Acta Crystallogr., Sect A* **1978**, *34/S*, 348.
- [27] W. K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1099.
- [28] G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2480.
- [29] M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.-P. Fahrni, H. Lehmann, J.-P. Ruder, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1073.
- [30] A. C. Cope, E. Ciganek, C. F. Howell, E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *82*, 4663; vgl. auch E. S. Balenkova, N. A. Khafizova, M. L. Frank, *Chem. Abstr.* **1965**, *62*, 2717h.
- [31] *Bruker Aspect 2000 NMR Software Manual*, Teil 11, 'NMR-Simulation und Iteration', Version 820601.