

## INTRAANIONISCHE UMLAGERUNGEN DES CYCLOPROP(a)ACENAPHTHYLENS—I<sup>1</sup>

G. WITTIG, V. RAUTENSTRAUCH und F. WINGLER  
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

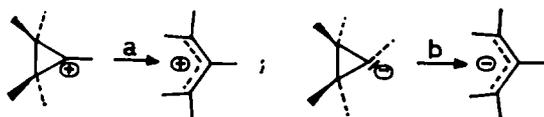
(Received 10 November 1965)

Professor Henry Stephen in memoriam

**Zusammenfassung**—Es wird gezeigt, dass das bei Raumtemperatur in Äther oder Tetrahydrofuran stabile 7-*exo*-Lithiumcycloprop(a)acenaphthylen (Va) bei 100° in *n*-Hexan vermutlich über das endo-Derivat Vb zu Phenalenyllithium (VI) isomerisiert. Dagegen lagert sich das zu V isomere 8-Lithiumcycloprop(a)acenaphthylen (XVII) schon bei ca. 20° in Tetrahydrofuran unter bevorzugter Wanderung des 7-*endo*-Wasserstoffes zu VI um.

### Umlagerung des 7-Lithium-cycloprop(a)acenaphthylens (V)<sup>2</sup>

KATIONISCHE Cyclopropyl-Allyl-Umlagerungen ( $\xrightarrow{a}$ ) sind bekannt.<sup>3,4</sup> Die dem positiven Kohlenstoff-Atom gegenüberliegende C—C-Bindung wird unter Ausbildung eines  $\pi$ -Elektronensystems gespalten; gleichzeitig drehen sich die endständig werden den Liganden in eine Ebene. Die Isomerisierung führt zum resonanzstabilisierten Allyl-Kation:



Uns interessierte die Frage, ob sich auch Cyclopropyl-Anionen unter Neuorientierung des freien und des bindenden Elektronenpaares zu Allyl-Anionen<sup>5</sup> unter geeigneten Bedingungen isomerisieren ( $\xrightarrow{b}$ ). Soweit uns bekannt, gibt es hierfür noch keine eindeutigen Beispiele.<sup>6,7</sup> Zum Studium der Umlagerung  $\xrightarrow{b}$  erscheint das Anion I

<sup>1</sup> Teil der Dissertat. V. Rautenstrauch, Univ. Heidelberg (1962).

<sup>2</sup> Zur Bezeichnung s. A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, *The Ring Index* 3987. American Chemical Society (1960).

<sup>3</sup> J. E. Hodgkins und R. J. Flores, *J. Org. Chem.* **28**, 3356 (1963); J. D. Roberts und V. C. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5034 (1951).

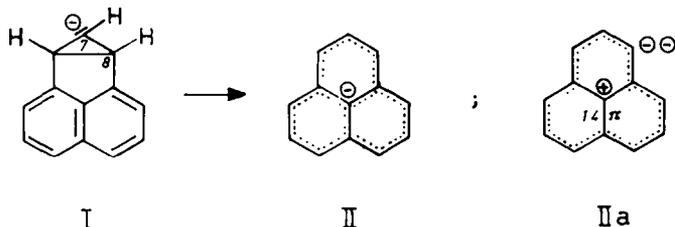
<sup>4</sup> Zur Umlagerung des Cycloprop(a)acenaphthylen-Kations s. R. Pettit, *Chem. & Ind.* 1306 (1956); *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5034 (1960); D. H. Reid, *Quart. Rev.* **19**, 274 (1965).

<sup>5</sup> Vgl. A. Schriesheim, J. E. Hofmann und C. A. Rowe Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3731 (1961); A. Schriesheim und C. A. Rowe Jr., *Ibid* **84**, 3160 (1962).

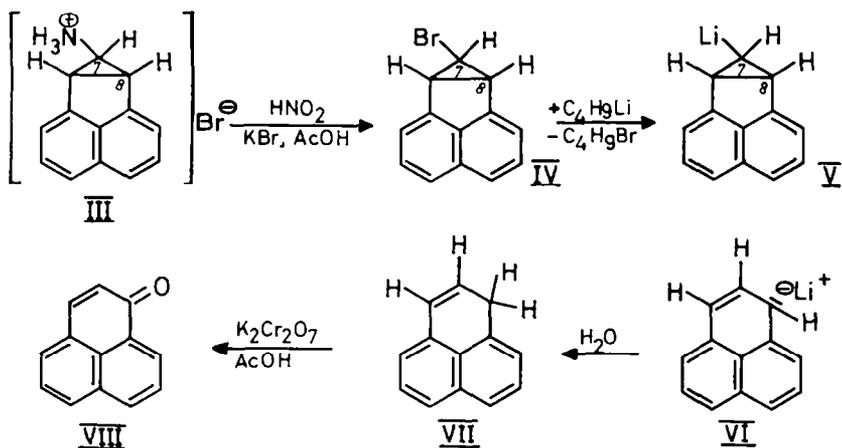
<sup>6</sup> Über vergebliche Versuche: E. J. Lanpher, L. M. Redman und A. A. Morton, *J. Org. Chem.* **23**, 1370 (1958).

<sup>7</sup> Nach Arbeiten von H. M. Walborsky, F. J. Impastato und A. E. Young, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3283 (1964), sind Cyclopropyl-Anionen strukturell stabil.

des erstmalig von Wittig und Schwarzenbach<sup>8</sup> hergestellten Cycloprop(a)acenaphthylens (V, H statt Li) geeignet, denn die Valenzisomerisierung sollte zum resonanzstabilisierten Phenalenyl-Anion (II)<sup>9</sup> führen. Die Schreibweise IIa mit einem positiven C-Atom im Zentrum erscheint berechtigt, da sich somit die 14- $\pi$ -Elektronen in einem nach der E. Hückel-Regel aromatischen Ringsystem anordnen lassen:



Da die 7-Lithium-Verbindung V durch direkte Metallierung von Cycloprop(a)acenaphthylen (V, H statt Li) nicht zugänglich ist—Butyllithium entfernt, wie weiter unten gezeigt wird, ein Proton aus der 8-benzylischen Gruppierung—stellte man V aus dem 7-Brom-Derivat IV durch Halogen-Metall-Austausch her:

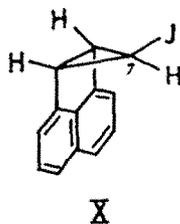
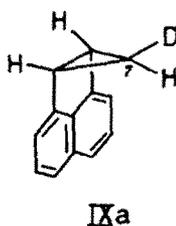


Verbindung IV präparierte man in Anlehnung an die Synthese für die entsprechende Chlor-Verbindung nach Pettit<sup>4</sup> durch Desaminierung von III in Gegenwart von Bromid-Ionen. Das 7-Brom-Derivat IV war nach dem NMR-Spektrum<sup>10</sup> *exo*-konfiguriert. Der Halogen-Metall-Austausch mit Butyllithium in Äther bei 0° oder in Tetrahydrofuran bei -70° führte in guten Ausbeuten zu V, dessen Struktur durch Umsetzung mit Methyljodid, Benzophenon, Kohlendioxyd und Quecksilber-2-chlorid zu den entsprechenden in 7-*exo*-Stellung substituierten Verbindungen gesichert werden konnte. Die Deuterolyse und Jodolyse in Äther bei 0° ergaben 93% *exo*-IXa bzw. 85% *exo*-X:<sup>10</sup>

<sup>8</sup> G. Wittig und K. Schwarzenbach, *Liebigs Ann.* **650**, 1 (1961).

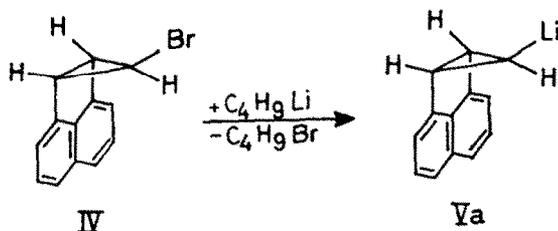
<sup>9</sup> V. Boekelheide und C. E. Larrabee, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1245 (1950); zur Delokaliserungsenergie des Anions vgl.<sup>4</sup>

<sup>10</sup> Die NMR-Spektren der Derivate des Cycloprop(a)acenaphthylens wurden von V. Rautenstrauch und F. Wingler, *Tetrahedron Letters* 4703 (1965), eingehend diskutiert. Herrn Dr. A. Mannscheck-Heidelberg sei für die Aufnahmen gedankt.



Die 7-Lithium-Verbindung V blieb in Äther selbst nach mehreren Tagen bei ca. 20° unverändert. Auch in Tetrahydrofuran, das die Carbanionisierung in der 7-Position begünstigen und daher die Umlagerung erleichtern sollte, liess sich mit Sicherheit selbst nach dreitägigem Aufbewahren bei ca. 20° keine Isomerisation zum Phenalenyllithium (VI) nachweisen. Wie ein Kontrollversuch zeigte, hätte sich VII noch in Spuren nach Oxydation mit Kaliumbichromat in Eisessig als Phenalenon (VIII)<sup>11</sup> UV-spektroskopisch erfassen lassen müssen. Statt dessen wurde V durch Tetrahydrofuran quantitativ protoniert; denn das nach Deuterolyse des Ansatzes zurückgewonnene Cycloprop(a)acenaphthylen (V, H statt Li) enthielt kein Deuterium.<sup>12</sup> Beim Erwärmen der Tetrahydrofuran-Lösung von V über 130 Stunden von -70 auf +15° protonierte das Solvens nur noch zu 37%, ohne dass eine Umlagerung zu beobachten war.

Es stellte sich in diesem Zusammenhang die Frage, inwieweit die Umlagerungstendenz von der Konfiguration der Lithium-Verbindung V bestimmt wird. Da in einigen Fällen gezeigt werden konnte, dass der Halogen-Metall-Austausch unter Konfigurationserhaltung verläuft,<sup>12,13</sup> war anzunehmen, dass 7-*exo*-IV mit Butyllithium zunächst 7-*exo*-Lithium-cycloprop(a)acenaphthylen (Va) bildet. Die Jodolyse bei 0° zu 85% *exo*-X gab den ersten Hinweis hierfür:



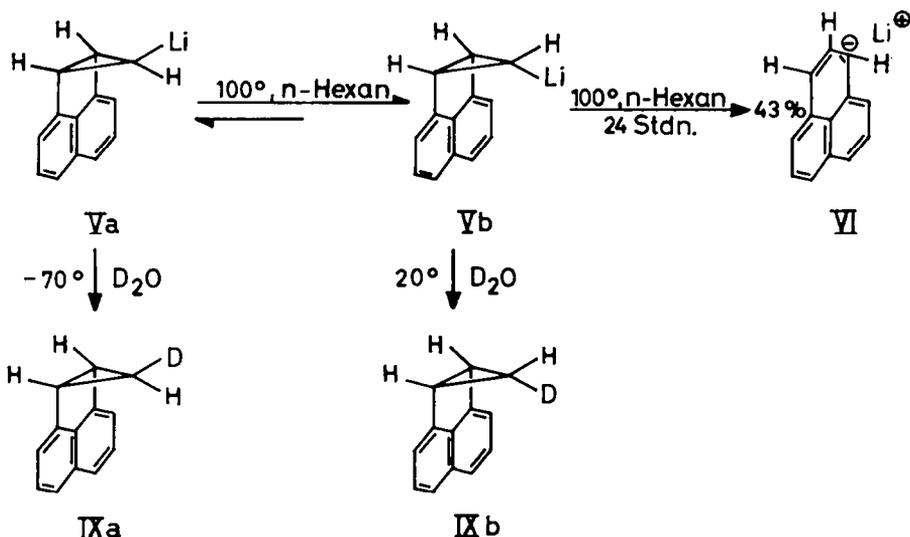
Da nach Arbeiten von Walborsky *et al.*<sup>7</sup> die Konfigurationen von Cyclopropyllithium-Verbindungen verhältnismässig stabil sind, ist es unwahrscheinlich, dass sich das Gleichgewicht zwischen *exo*-Va und *endo*-Vb schon bei Raumtemperatur mit merklicher Geschwindigkeit einstellt. Im Einklang hiermit lieferte die Deuterolyse von V in Äther-Tetrahydrofuran nach Abkühlen von +20 auf -70° ausschliesslich die 7-*exo*-Deuterium-Verbindung IXa, dagegen nach 4-stdg. Erhitzen in n-Hexan auf 100° und anschliessender Zersetzung mit D<sub>2</sub>O bei 20° 59% 7-*endo*-Deutero-IXb, dem laut NMR-Spektrum noch IXa beigemischt war.

<sup>11</sup> G. Lock und G. Gergely, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 77, 461 (1944).

<sup>12</sup> Vgl. auch<sup>7</sup>.

<sup>13</sup> S. Winstein und T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 2597 (1956); H. B. Charman, E. D. Hughes, C. Ingold und F. G. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, 1121 (1961).

Bemerkenswert ist, dass sich V bei 24-stdg. Erhitzen auf 100° in n-Hexan zu 43% Phenalenyllithium (VI)<sup>14</sup> isomerisierte, wobei 48% unumgesetztes V als Kohlenwasserstoff (V, H statt Li) zurückgewonnen werden konnte:



Demzufolge scheint das bei Raumtemperatur in Äther oder Tetrahydrofuran stabile *exo*-Va erst nach einer Stereoisomerisation zu Vb die Umlagerung einzugehen. In Vb könnte das Lithium-Kation, das in n-Hexan zum Unterschied vom ätherischen Milieu nicht komplex engagiert ist, mit den  $\pi$ -Elektronen des Naphthalin-Kerns in Wechselwirkung treten und somit die Umlagerung einleiten.

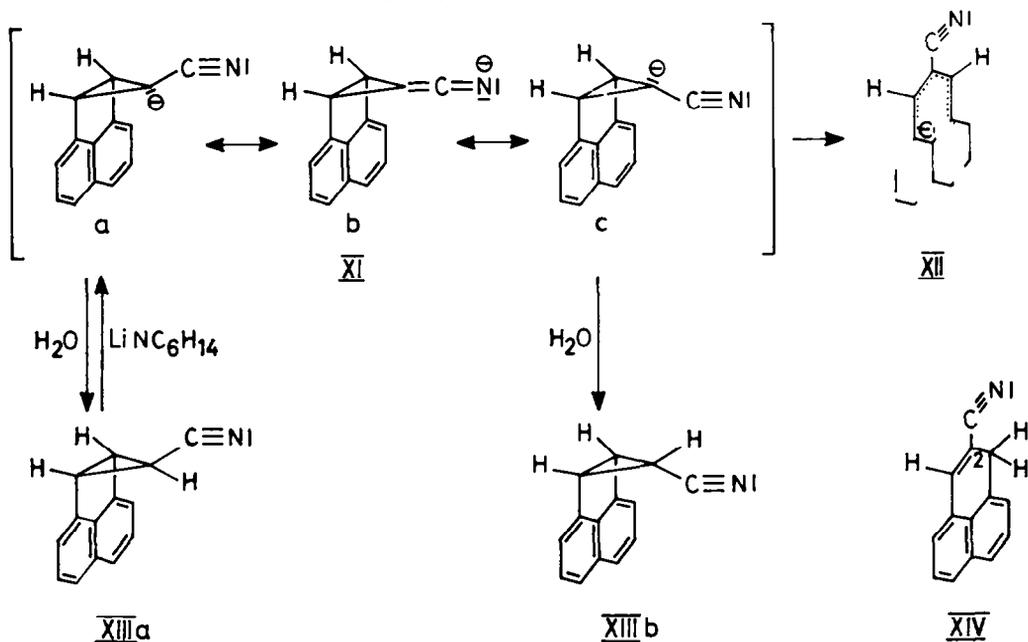
Hierfür sprechen folgende Befunde. Bei Einwirkung von Lithiumdiisopropylamid auf 7-*exo*-Cyano-cycloprop(a)acenaphthylen (XIIIa) in Tetrahydrofuran bei ca. 20° trat innerhalb von 15 Minuten eine blaue Farbe auf, die auch bei Einwirkung von Basen auf 2-Cyano-phenalen (XIV)<sup>15</sup> beobachtet wurde und die wir daher dessen Anion XII zuordnen. Die von einer Entfärbung begleitete Hydrolyse zeigte, dass sich das Anion XI, dessen freies Elektronenpaar auf Grund der Mesomerie  $a \leftrightarrow b \leftrightarrow c$  nicht mehr tetragonal fixiert ist, schon bei 20° innerhalb der kurzen Zeit zu 2% XII (als XIV UV-spektroskopisch nachgewiesen) umgewandelt hat. Ausserdem isolierte man neben 17% Ausgangsprodukt XIIIa 69% 7-*endo*-Cyano-cycloprop(a)acenaphthylen (XIIIb),<sup>16</sup> wie u.a. durch das NMR-Spektrum belegt wurde.<sup>10</sup>

Ob die Isomerisation von V bei 100° in n-Hexan, wie hier diskutiert, ausschliesslich nach einem Carbanionen-Mechanismus über das *endo*-Lithium-Derivat Vb erfolgt oder ob radikalische Zwischenprodukte mit im Spiele sind, bleibt noch unentschieden und bedarf weiterer Untersuchungen, die noch im Gange sind. Dass eine radikalische Isomerisierung möglich ist, zeigt der folgende orientierende Versuch. Bei Einwirkung von Natrium-Kalium-Legierung auf IV trat momentan eine tiefblaue Farbe auf, die

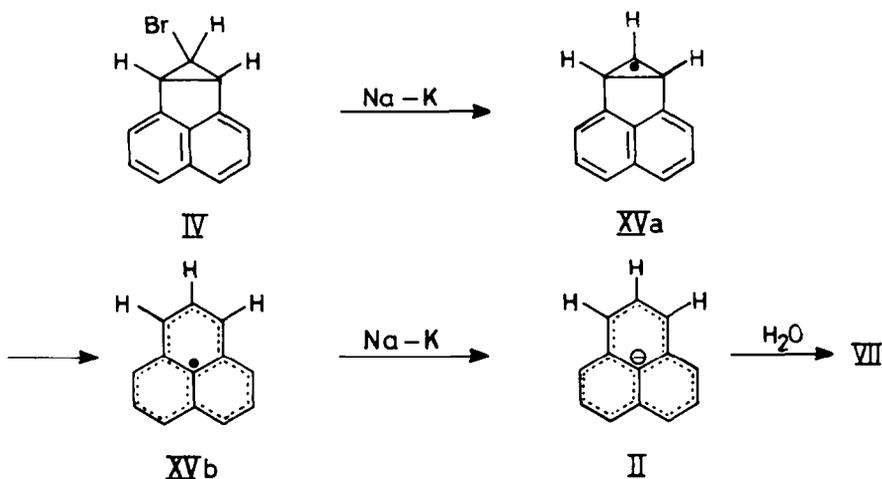
<sup>14</sup> Nach Hydrolyse und Oxydation als Phenalenon (VIII) nachgewiesen.

<sup>15</sup> In einer noch ungeklärten Reaktion entstand XIV neben XIIIa bei der Wasserabspaltung aus 7-Cycloprop(a)acenaphthylenyl-carbonsäureamid mit Phosphoroxychlorid. Die Struktur konnte durch Analyse, NMR- und durch das dem Phenalen ähnlichen, nach längeren Wellenlängen verschobenen UV-Spektrum geklärt werden.

<sup>16</sup> Eine Racemisierung opt. aktiver Cyclopropyl-cyanide durch Lithiumdiisopropylamid beobachteten H. M. Walborsky und F. M. Hornyak, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 6026 (1955); 78, 872 (1956).



offenbar dem Phenalenyl-Radikal (XVb)<sup>17</sup> zuzuschreiben ist, und die mit überschüssigem Metall langsamer in die des roten Phenalenyl-Anions (II) überging. Nach Hydrolyse erhielt man 79% reines Phenalen (VII):<sup>18</sup>

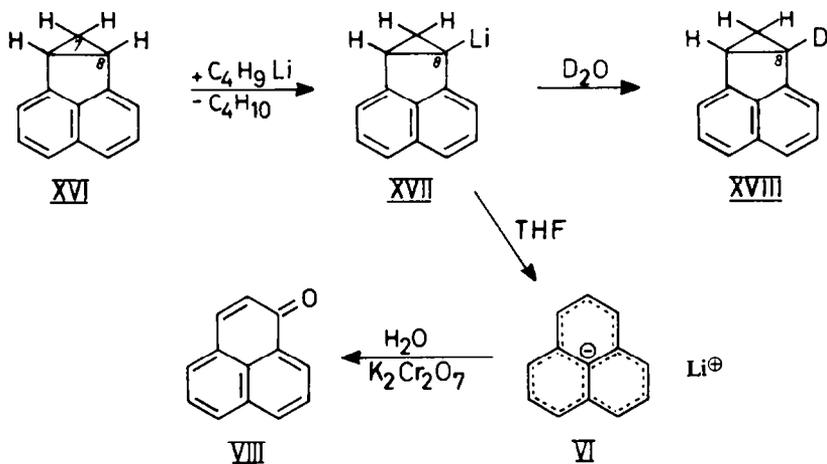


<sup>17</sup> D. H. Reid, *Tetrahedron* 3, 339 (1958); Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen konnte das Radikal XVb im ESR-Spektrum nachgewiesen werden.

<sup>18</sup> Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Frage des intermediären Auftretens von XVa bzw. XVb. Vgl. auch die Umsetzung von Chlorbicyclo(6.1.0)nonatrien mit metallischem Lithium zum Cyclononatetraenyl-Anion von T. J. Katz und P. J. Garrat, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2852 (1963) und E. A. La Lancette und R. E. Benson, *Ibid.* 85, 2853 (1963); die Valenzisomerisierung über ein Radikal wäre hier ebenfalls denkbar: E. E. van Tamelen, *Angew. Chem.* 77, 767ff (1965). Cycloprop(a)acenaphthylen liess sich sowohl thermisch bei 120° innerhalb von 6 Tagen in 24-proz. Ausbeute als auch durch 50-stdg. Bestrahlen mit UV-Licht in 7-proz. Ausbeute zu VII umlagern. Vgl. hierzu die thermischen Isomerisierungen an Cyclopropanen von W. R. Roth, *Liebigs Ann.* 671, 10 (1964); C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz und S. G. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 679 (1964).

### Umlagerung des 8-Lithium-cycloprop(a)acenaphthylens (XVII)

Eine Untersuchung des zu V isomeren 8-Lithium-Derivates XVII auf seine Umlagerungstendenz hin erschien insofern von Interesse, als in diesem Falle der Übergang zum Phenalenyllithium (VI) erschwert sein sollte, da er zwangsläufig mit einer Wasserstoff-Verschiebung verbunden ist. XVII entstand fast quantitativ bei Metallierung der aciden 8-Benzyl-Position des Cycloprop(a)acenaphthylens (XVI)<sup>8</sup> mit Butyllithium in Äther innerhalb von drei Tagen. Das stärker polare Tetrahydrofuran ermöglichte die Metallierung im gleichen Zeitraum schon unterhalb 0°. XVII blieb in Äther über Wochen unverändert und konnte über seine Reaktionsprodukte mit Deuteriumoxyd, Kohlendioxyd, Jod und Quecksilber-2-chlorid nachgewiesen werden. Überraschenderweise lagerte sich die 8-Lithium-Verbindung XVII in Tetrahydrofuran innerhalb von drei Tagen bei ca. 20° zu 15% Phenalenyllithium (VI) um, das als Phenalenon (VIII)<sup>19</sup> isoliert wurde. Bei Einwirkung von Tageslicht stieg die Ausbeute unter sonst gleichen Bedingungen auf 43%:



Die unumgelagerte 8-Lithium-Verbindung XVII wurde im Unterschied zum 7-Lithium-Derivat V vom Solvens nicht angegriffen; denn nach Deuterolyse der Ansätze isolierte man 68% bzw. 44% reines 8-Deutero-cycloprop(a)acenaphthylen (XVIII).<sup>20</sup>

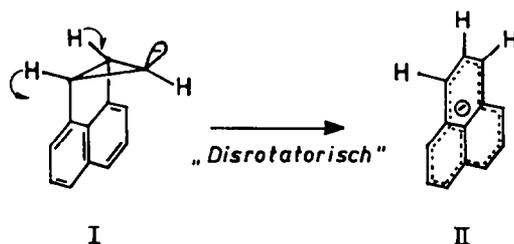
### DISKUSSION

Dass die 7-Lithium-Verbindung V nicht in ätherischen Solventien, sondern erst unter forcierten Bedingungen (in n-Hexan bei 100°), dagegen das 8-Lithium-Derivat XVII schon bei 20° in Tetrahydrofuran Phenalenyllithium (VI) bildet, bedarf einer zusätzlichen Erklärung. Die naheliegende Annahme, dass der Umlagerung von V zu 43% VI in n-Hexan eine Ummetallierung zu XVII vorausgeht, ist auszuschließen; denn XVII wurde unter sonst gleichen Bedingungen nur zu 8.5% isomerisiert; ausserdem fand man nach Deuterolyse kein XVIII.

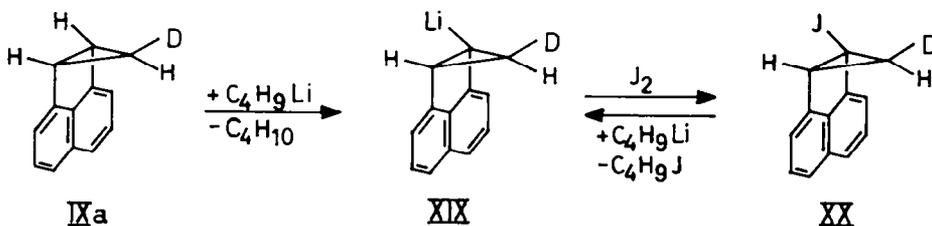
<sup>19</sup> Die Oxydation des durch Hydrolyse erhaltenen luftempfindlichen Phenalens zu VIII war notwendig, da es sich vom Ausgangsprodukt nicht anders trennen liess.

<sup>20</sup> Bekanntlich zersetzen Alkylolithium-Verbindungen Äther, während Benzylolithium in Äther stabil ist.

Nach einem kürzlich von Woodward und Hoffmann<sup>21</sup> erschienenen Beitrag zur Stereochemie electrocyclischer Reaktionen bildet ein conrotatorischer Prozess die Voraussetzung für eine anionische Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung ( $\xrightarrow{b}$ ) (S. 1). Sofern überhaupt die auf der erweiterten HMO-Methode basierenden Überlegungen auf unser System anwendbar sind—es handelt sich hier um einen Übergang zu einem neuen resonanzstabilisierten cyclischen System mit  $14\pi$ -Elektronen—sollte der starre Fünfring die Umlagerung erschweren, weil er eine conrotatorische Ringöffnung nicht zulässt.<sup>22</sup> Die unter milden Bedingungen rasch verlaufende radikalische Isomerisierung von XVa vermag die Woodward-Regel nicht zu erklären, da in dem Phenalenyl-Radikal (XVb) die Wasserstoffe ebenfalls disrotatorisch placiert werden, während die Berechnungen eine conrotatorische Ringöffnung voraussagen.



Zur Umlagerung der 8-Lithium-Verbindung XVII muss einer der beiden sterisch verschiedenen Methylenwasserstoffe vom 7- zum 8-C-Atom wandern. Um zu entscheiden, ob der *exo*- oder *endo*-Wasserstoff seinen Platz wechselt, untersuchte man die Umlagerung der deuterierten Verbindung XIX. Der Ersatz des 7-*exo*-Wasserstoffes durch Deuterium hatte keinen Einfluss auf die Ausbeute an Umlagerungsprodukt unabhängig davon, ob man zur Herstellung von XIX die direkte Metallierung von IXa oder den Umweg über 7-*exo*-Deutero-8-jodcycloprop(a)acenaphthylen (XX) wählte:



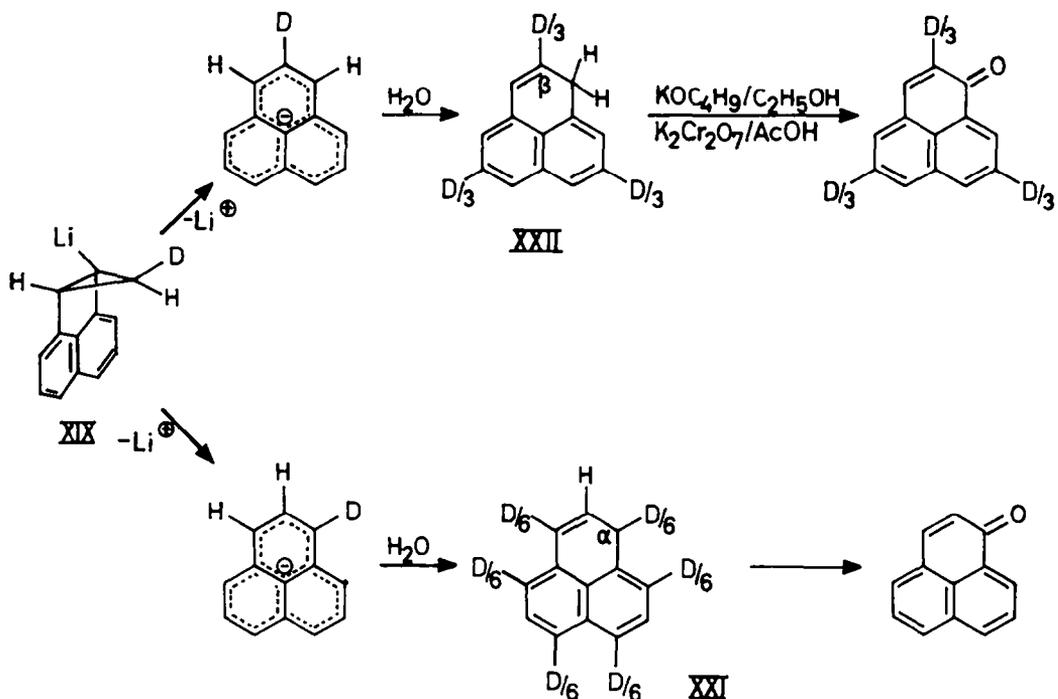
Wie das folgende Formelbild veranschaulicht, darf, wenn das 7-*exo*-Deuterium in die aciden  $\alpha$ -Stellungen des Phenalens (XXI)<sup>23</sup> gelangt, dieses nach Behandlung mit Kalium-*t*-butanolat in überschüssigem Äthanol\* kein Deuterium mehr enthalten. Wandert jedoch der 7-*endo*-Wasserstoff, so verbleibt das Deuterium an den äquivalenten, nicht aciden  $\beta$ -Positionen (XXII):

\* Wie ein Kontrollversuch zeigte, lässt sich auf diese Weise Deuterium aus den  $\alpha$ -Positionen entfernen.

<sup>21</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 395, 2046 (1965).

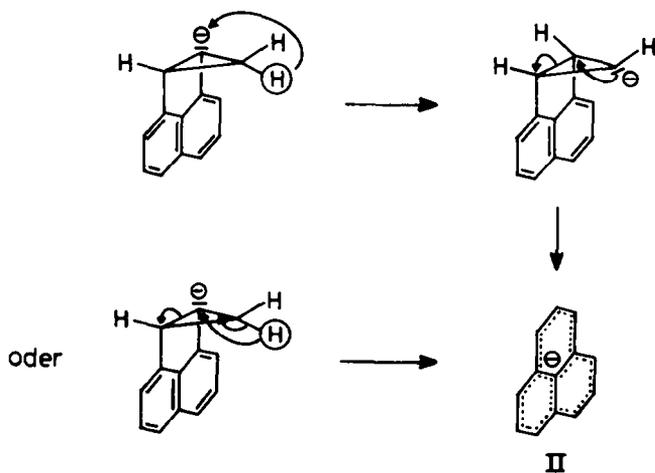
<sup>22</sup> Vgl. die durch einen ankondensierten Fünfring erschwerte Valenzisomerisierung an Cyclobuten-Derivaten: R. Criegee und Mitarbb., *Chem. Ber.* **98**, 2339 (1965).

<sup>23</sup> Vgl. hierzu M. Nakazaki, *U.S. Atomic Energy Comm. UCRL*, 3700 (1957); *Chem. Abstr.* **51**, 16392i (1957).



Das Experiment ergab eine 57-proz. Deuterium-Retention. Somit müssen zumindest 57% des *endo*-Wasserstoffs an der Umlagerung beteiligt sein. Der Anteil wird sicher höher liegen, da laut NMR-Spektrum 34% des 7-*exo*-Deuteriums am nicht umgelagerten XIX in Nebenreaktionen verlorengegangen waren.

Diese Befunde sprechen daher für eine Wanderung des 7-*endo*-Wasserstoffs entweder vor der Öffnung des Dreiringes oder synchron zur Einebnung des Drei- und Fünfringes von der dem freien Orbital entgegengesetzten Seite her. Die Energie hierzu liefert das resonanzstabilisierte Phenalenyl-Anion (II):



## EXPERIMENTELLER TEIL

(1) Reihe der 7-Cycloprop(a)acenaphthylen-Derivate<sup>34</sup>

(a) 7-*exo*-Brom-cycloprop(a)acenaphthylen (IV).<sup>35</sup> Zu der siedenden Lösung von 260 g (1.72 Mol) Acenaphthylen<sup>36</sup> in 360 ml Toluol tropfte man unter Rühren innerhalb von 90 Min. 261 g (2.29 Mol) Diazoessigester.<sup>37</sup> Nach 16-stdg. Rückflusssochen wurde das vom Solvens befreite, dunkelbraune Öl mit ca. 3 l. Aceton behandelt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Die klare Lösung wurde am Rotationsverdampfer vom Solvens befreit. Den verbleibenden 7-Cycloprop(a)acenaphthylen-carbonsäureester verseifte man durch 18-stdg. Rückflusssochen mit 800 ml 10-proz. NaOH. Das Natriumsalz kristallisierte im Kühlschrank nach zwei Tagen aus, das abgesaugt und durch Verreiben in Benzol von Verunreinigungen befreit wurde. Seine Lösung in 500 ml siedendem Wasser wurde mit Tierkohle behandelt, das Filtrat mit ca. 100 ml konz. HCl angesäuert und abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser (1:1) erhielt man 91.4 g (25 %, bez. auf Acenaphthylen) Cycloprop(a)acenaphthylenyl-carbonsäure vom Schmp. 198–200°. (Gef: C, 80.25; H, 4.89. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> entspr: C, 79.98; H, 4.79 %.)

Zur NMR-Messung wurde eine Probe mit Diazomethan verestert; farblose Nadeln vom Schmp. 99–100° (aus MeOH).

(b) Hydrobromid des 7-*exo*-Amino-cycloprop(a)acenaphthylens (III). Zu der Suspension von 128 g (0.61 Mol) 7-Cycloprop(a)acenaphthylenyl-carbonsäure in 300 ml absol. Benzol tropfte man vorsichtig unter Rühren 90.7 ml frisch über Leinöl destilliertes Thionylchlorid und kochte 2 Stdn. am Rückfluss. Nun wurde nochmals mit 44 ml Thionylchlorid versetzt und nach 90-min. Rückflusssochen am Rotationsverdampfer vom Solvens befreit. Das Säurechlorid (137 g) vom Schmp. 78–79° löste man in 660 ml absol. Aceton und tropfte hierzu unter kräftigem Rühren bei –5° innerhalb 20 Min. eine Lösung von 58.8 g (0.90 Mol) Natriumazid in 210 ml Wasser zu. Nach 20 Min. goss man auf 2.7 l. Eiswasser und extrahierte dreimal mit 300 ml Benzol. Die Benzol-Phasen wurden über Natriumsulfat vorgetrocknet, auf das halbe Volumen am Rotationsverdampfer eingeeengt und 12 Stdn. mit Sikkon (Flucka) getrocknet. Nach Verdünnen mit Benzol auf 900 ml erhitzte man ca. 5 Stdn. auf dem Wasserbad, bis die N<sub>2</sub>-Entwicklung aufhörte. Nach Befreien vom Solvens kochte man den Rückstand mit 1.7 l. 1/4 konz. Bromwasserstoffsäure unter Rühren. In der Kälte kristallisierten 150 g Hydrobromid (III) aus, das, mit Benzol gewaschen und aus 0.1N HBr umkristallisiert, 89 g (57 %) ocker gefärbte Plättchen ergab. NMR (in Trifluoressigsäure):  $\tau_X = 6.5$ ;  $\tau_A = 7.4$ ;  $J_{AX} = 2.0$  Hz.

(c) 7-*exo*-Brom-cycloprop(a)acenaphthylen (IV). Man tropfte die Aufschlammung von 30 g (115 mMol) Hydrobromid III in 450 ml Eisessig und 450 ml Wasser unter starkem Rühren zu einer Mischung von 450 g (4.4 Mol) Natriumbromid, 31.5 g (0.46 Mol) Natriumnitrit in 800 ml Wasser und 4 l. Petroläther (40°) innerhalb 1 Stde. bei 0°. Man rührte 1 Stde. bei ca. 20°, trennte die Phasen und wusch den Schlamm viermal mit 1 l. Petroläther (40°). Der Rückstand der getrockneten Petroläther-Phasen ergab nach Chromatographie an 200 g Kieselgel (Merck) mit Petroläther (40°)—Benzol (5:1) 10.4 g (37 %) 42.4 mMol IV vom Schmp. 104.5–105° (Zers. zu einer grünen Schmelze; aus MeOH). Ausbeute, bez. auf Acenaphthylen: 5%. (Gef: C, 64.01; H, 3.88; Br, 32.26; C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Br entspr: C, 63.70; H, 3.70; Br, 32.61 %.)

Bereitung von 7-*exo*-Lithium-cycloprop(a)acenaphthylen (Va)

(a) In Äther. Zu 1 mMol IV, gelöst in 5 ml absol. Äther, tropfte man unter N<sub>2</sub> und magnetischem Rühren bei 0° 1 mMol Butyllithium (aus Lithiumdispersion und Butylchlorid in olefinfreiem n-Pentan bereitet). Die braune Lösung färbte sich bei ca. 20° hellgelb. Nach 15 Min. kühlte man auf –70° und zersetzte mit einem Gemisch von 1 ml D<sub>2</sub>O und 5 ml THF. Man erwärmte auf 20°, wusch mit Wasser neutral und verjagte das Solvens nach Trocknen über Natriumsulfat. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Methanol 0.65 mMol (65 %) 7-*exo*-Deutero-cycloprop(a)acenaphthylen (IXa) vom Schmp. 113–116° (Mischprobe mit XVI<sup>9</sup>).

<sup>34</sup> Struktur und Konfiguration der Derivate des Cycloprop(a)acenaphthylens wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie aufgeklärt, vgl.<sup>10</sup>

<sup>35</sup> Herrn R. Schütze sei für die Durchführung der Synthese gedankt.

<sup>36</sup> Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich.

<sup>37</sup> *Organic Syntheses* Coll. Vol. IV, 424 (1963).

(b) *In THF*. Die Komponenten wurden wie oben bei  $-70^{\circ}$  in 5 ml THF vereinigt. Die braune Lösung hellte sich nach 5 Min. nach gelb auf, gleichzeitig fielen Kristalle aus. Nach Auftauen innerhalb von 130 Stdn. auf  $+15^{\circ}$  zersetzte man mit 0.4 ml  $D_2O$  und arbeitete wie oben auf. Das rohe XVI wurde mit Petroläther ( $40^{\circ}$ )/ $CCl_4$  (1:1) über Aluminiumoxyd (n. Brockmann) filtriert. Man erhielt 77% *Cycloprop(a)acenaphthylen* (XVI), das nach dem NMR-Spektrum zu 63% in 7-exo-Position deuteriert war.

#### Umsetzungen von Va

(a) *Mit Methyljodid*. Zu 10 mMol Va, bereitet aus 10 mMol iv und 20 mMol *Butyllithium* in 20 ml absol. Äther, tropfte man unter Rühren bei ca.  $20^{\circ}$  innerhalb von 10 Min. 50 mMol *Methyljodid* und schmolz das Rohr nach Abklingen der heftigen Reaktion ab. Nach 12-stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur zersetzte man mit Wasser und neutralisierte mit 1N HCl. Nach Waschen und Verjagen des getrockneten Solvens erhielt man 7.9 mMol (79%) *7-exo-Methyl-cycloprop(a)acenaphthylen* vom Schmp.  $72-73^{\circ}$  (aus MeOH). Durch Chromatographie der Mutterlauge mit Petroläther ( $40^{\circ}$ )— $CCl_4$  (1:1) an 50 g Aluminiumoxyd (n. Brockmann) konnte man die Ausbeute auf 83% d.Th. steigern. (Gef: C, 93.00; H, 6.94.  $C_{14}H_{19}$  entspr: C, 93.29; H, 6.71%.)

(b) *Mit Jod*. Zu 2 mMol Va, das aus 2 mMol IV und 4 mMol *Butyllithium* in 8.8 ml Äther bei  $0^{\circ}$  bereitet war, tropfte man bei  $0^{\circ}$  unter Rühren bis zur bleibenden Braunfärbung eine 0.35N absol. ätherische *Jod-Lösung*. Anschliessend wurde sofort mit verd. *Natriumthiosulfat-Lösung* ausgeschüttelt und das Solvens der getrockneten org. Phase verjagt. Die Chromatographie an 50 g, bei  $140^{\circ}$  aktiviertem Kieselgel (Merck) ergab mit Petroläther ( $40^{\circ}$ )—Benzol (1:3) 1.7 mMol (85% d. Th.) *7-exo-Jod-cycloprop(a)acenaphthylen* (X) vom Schmp.  $83-85^{\circ}$ . Umkristallisieren aus MeOH erhöhte den Schmp. auf  $86-87^{\circ}$ . (Gef: C, 53.34; H, 3.36.  $C_{14}H_9J$  entspr: C, 53.45; H, 3.11%.)

(c) *Mit Kohlendioxyd*. Man goss unter  $N_2$  die aus 1.22 mMol IV und 2.4 mMol *Butyllithium* in 20 ml absol. Äther erhaltene Va-Lösung auf festes  $CO_2$  und liess anschliessend 12 Stdn. stehen. Das Reaktionsprodukt wurde in 250 ml Wasser aufgenommen, mit Äther gewaschen und nach heisser Filtration über Aktivkohle mit HCl angesäuert. Die ausgefallene Säure wurde mit Äther extrahiert und aus Essigester-Ligroin umkristallisiert. Ausbeute: 0.24 mMol (20% d. Th.) *7-exo-Cycloprop(a)acenaphthylenyl-carbonsäure* vom Schmp.  $193-196^{\circ}$  (Misch-Schmp. mit authent. Material<sup>9</sup>). Zur *NMR-Aufnahme*<sup>10</sup> veresterte man mit Diazomethan.

(d) *Mit Benzophenon*. Zu 1 mMol IV, gelöst in 5 ml absol. THF, tropfte man bei  $-70^{\circ}$  1 mMol *Butyllithium* in 1.9 ml n-Pentan und rührte anschliessend 5 Min. bei  $-30^{\circ}$ . Nach Zugabe von 1 mMol *Benzophenon* schmolz man ab und schüttelte 12 Stdn. bei ca.  $20^{\circ}$ . Man zersetzte mit 2 ml Wasser, neutralisierte mit 0.1N HCl und nahm in 50 ml Äther auf. Die gewaschene und getrocknete Ätherphase hinterliess nach Verjagen des Solvens 0.65 mMol (65% d. Th.) *7-exo-Cycloprop(a)acenaphthylenyl-diphenyl-carbinol* vom Schmp.  $152-153^{\circ}$  (aus MeOH). Umkristallisieren aus 3 ml Petroläther ( $60-70^{\circ}$ ), dem in der Siedehitze bis zur vollständigen Lösung der Kristalle Benzol zugesetzt war, erhöhte den Schmp. auf  $153-154^{\circ}$ . (Gef: C, 89.84; H, 5.79.  $C_{26}H_{20}O$  entspr: C, 89.62; H, 5.79%.)

(e) *Mit Quecksilber-2-chlorid*. 10 mMol Va in 30 ml Äther liess man bei ca.  $20^{\circ}$  unter Rühren in eine Lösung von 10 mMol  $HgCl_2$  in 50 ml absol. Äther innerhalb von 10 Min. entropfen. Der Niederschlag wurde mit wenig Wasser, Methanol und Äther gewaschen. Rohausbeute: 7.5 mMol (75% d.Th.) *7-exo-Cycloprop(a)acenaphthylenyl-quecksilber-2-chlorid*, das zur weiteren Reinigung aus Toluol umkristallisiert wurde. (Gef: C, 38.83; H, 2.31.  $C_{13}H_9HgCl$  entspr: C, 38.91; H, 2.26%.)  
*Versuche zur Umlagerung von 7-Lithium-cycloprop(a)acenaphthylen* (V)

(a) *In THF*. Va wurde, wie oben beschrieben, aus 1 mMol IV und 1 mMol *Butyllithium* in 5 ml absol. THF bereitet. Beim Auftauen auf  $0^{\circ}$  gingen die gelben Kristalle in Lösung. Man bewahrte 36 Stdn. bei  $0^{\circ}$  und anschliessend drei Tage bei ca.  $20^{\circ}$  auf und zersetzte danach mit 2 ml  $D_2O$ . Nach Zugabe von 100 ml Petroläther ( $40^{\circ}$ ) neutralisierte man mit 0.1N HCl und verjagte das Solvens der getrockneten petroläther. Phase. Der Rückstand wurde in 4 ml mit  $Na_2Cr_2O_7$  gesättigtem Eisessig 10 Min. geschüttelt, in 100 ml Wasser und 100 ml Petroläther ( $40^{\circ}$ ) aufgenommen und nach Neutralisation mit verd. KOH über Glaswatte filtriert. Den Rückstand der petroläther. Phase chromatographierte man an 100 g Aluminiumoxyd (n. Brockmann). Petroläther ( $40^{\circ}$ )— $CCl_4$  (1:1) eluierte 0.73 mMol (73%) XVI vom Schmp.  $113-115^{\circ}$  (aus MeOH, Mischprobe mit authent. Material<sup>9</sup>), Methylenechlorid eluierte 4 mg eines gelben Öles, das in 10 ml Cyclohexan gelöst, im UV-Spektrum keine Absorptionen des Phenalenons zwischen 240 bis 260  $m\mu$  zeigte.

Das zurückgewonnene XVI wurde in einer Halbmikro-C-H-Apparatur verbrannt. Das IR-Spektrum des Wassers (25  $\mu$  CaF<sub>2</sub>-Küvette) zeigte keine Bande zwischen 4.5 und 3.5  $\mu$  (D-O-Bande).<sup>28</sup> Im Kontrollversuch konnte im Wasser D<sub>2</sub>O noch zu 0.5% nachgewiesen werden.

Ein weiterer *Kontrollversuch* ergab, dass *Phenalen* (VII)<sup>9</sup> mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Essigsäure quantitativ nach der oben beschriebenen Methode oxydiert wird. XVI wurde hierbei nicht angegriffen.

(b) *In n-Hexan*. 1 mMol IV wurde zusammen mit 5 ml olefinfreiem n-Hexan und 2 mMol Butyllithium in 1 ml n-Hexan (Degussa) unter N<sub>2</sub> in einem zugeschmolzenen Schlenkrohr 210 Min. auf 100° erwärmt. Der an der Glaswand sich abscheidende gelbe Niederschlag färbte sich schmutzig braun. Man arbeitete wie oben auf und erhielt 59% 7-*endo-Deutero-cycloprop(a)acenaphthylen* (IXb), das nach dem NMR-Spektrum noch mit *exo*-Verbindung IXa verunreinigt war (unaufgelöstes Signal bei  $\tau = 8.6$ ) und bei 112–114° schmolz (Mischprobe, aus Methanol) und 32% *Phenalenon* (VIII) vom Schmp. 151–153° (Mischprobe,<sup>11</sup> aus Ligroin). 24-stdg. Erhitzen auf 100° erhöhte die Ausbeute an VIII auf 43% d.Th.

#### Umlagerung von 7-*exo*-Brom-cycloprop(a)acenaphthylen (IV) mit Natrium-Kalium-Legierung

Unter Xylol (N<sub>2</sub>) verschmolz man 2 g Kalium und 1 g Natrium. 43.1 mg der Legierung verbrauchten nach Zersetzung mit Äthanol 1.21 mMol 0.1N HCl (gegen Phenolphthalein). Zu 96.3 mg (2.7 mMol Alkalimetall) unter N<sub>2</sub> gewogenem Natrium-Kalium gab man 2 ml THF und 1.36 mMol IV. Nach Abschmelzen und kurzem Schütteln färbte sich der Inhalt blau<sup>29</sup> und nach ca. 1 Min. über grün nach rot. Nach 12-stdg. Schütteln zersetzte man mit Wasser, gab 50 ml Petroläther (40°) hinzu und wusch neutral. Der Rückstand wurde über 5 g bei 140° im Hochvakuum von O<sub>2</sub> befreit und anschließend mit N<sub>2</sub> beladenem Kieselgel mit Petroläther (40°)-CCl<sub>4</sub> (1:1) filtriert. Am Rotationsverdampfer vom Solvens befreit, erhielt man 79% reines *Phenalen* (VII) vom Schmp. 81.4–84° (Mischprobe mit authent. Material<sup>9</sup>).

#### Versuche mit 7-Cyano-cycloprop(a)acenaphthylen (XIII)

(a) 7-Cycloprop(a)acenaphthylenyl-carbonsäureamid. 47 mMol 7-*exo*-Cycloprop(a)acenaphthylenyl-carbonsäure<sup>6</sup> wurden mit 50 ml frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid 30 Min. am Rückfluss erhitzt. Die Lösung liess man innerhalb 1 Stde. unter kräftigem Rühren zu 500 ml konz. Ammoniak bei 0° zutropfen. Das Amid wurde abgesaugt, gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 67% d.Th. 7-Cycloprop(a)acenaphthylenyl-carbonsäureamid vom Schmp. 250°. (Gef: C, 80.08; H, 5.35. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO entspr: C, 80.36; H, 5.30%.)

(b) *Umsetzung mit Phosphoroxychlorid*. 24 mMol des Amids erwärmte man mit 25 ml POCl<sub>3</sub> 30 Min. auf 80° und entfernte anschließend die flüchtigen Bestandteile bei 1 Torr. Der in Benzol aufgenommene Rückstand wurde mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutral gewaschen und über eine 7 × 20-cm-Säule (Aluminiumoxyd n. Brockmann) mit Benzol chromatographiert. Durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan erhielt man aus dem Eluat 7.6 mMol (32%) 7-*exo*-Cyano-cycloprop(a)acenaphthylen (XIIIa) vom Schmp. 141–142° in Form von glänzenden Plättchen;  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  2200/cm (—C≡N|);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} = 287 \text{ m } \mu$ ;  $\epsilon = 980$ ; 299 m  $\mu$ ;  $\epsilon = 1270$ ; 312 m  $\mu$ ,  $\epsilon = 850$ . (Gef: C, 88.02; H, 4.88; N, 7.06. C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N entspr: C, 87.93; H, 4.74; N, 7.33%), und 1.0 mMol (4.1%) 2-Cyano-phenalen (XIV) vom Schmp. 132–133° (gelbe Nadeln, die in Cyclohexan etwas leichter als XIIIa löslich sind;  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  2200/cm (—C≡N|);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{O}_2\text{N}_2} = 330 \text{ m } \mu$ ;  $\epsilon = 187$ ;  $\lambda = 347 \text{ m } \mu$ ,  $\epsilon = 268$ ;  $\lambda = 363 \text{ m } \mu$ ,  $\epsilon = 283$ . (Gef: C, 88.06; H, 4.68. C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N entspr: C, 87.93; H, 4.74%.)

Das NMR-Spektrum zeigte ein Multiplett bei  $\tau = 2.05$ –2.74 für sechs arom. Protonen, ein Triplett bei  $\tau = 4.11$  und ein Dublett bei  $\tau = 5.82$  im Verhältnis 1:2, J<sub>AB</sub> = 2.5 Hz. Bei Einwirkung von Kalium-*t*-butanolat in Dimethylsulfoxyd oder Lithium-diisopropylamid in Äther auf XIV trat sofort eine tiefblaue Farbe auf.

(c) *Umlagerung von XIIIa*. Zu 1 mMol Diisopropylamin in 10 ml absol. THF tropfte man bei –70° unter Rühren 1 mMol Methyllithium in 0.88 ml Äther und liess innerhalb von 15 Min. auf 20° auftauen. Hierzu gab man 1 mMol XIIIa und zersetzte die zunächst dunkle, dann langsam blau werdende Lösung nach 15 Min. mit verd. Essigsäure, wobei sich die Lösung zu orange aufhellte. In Äther aufgenommen und neutral gewaschen, chromatographierte man nach Verjagen des getrockneten Solvens den Rückstand (195 mg) an 200 g Aluminiumoxyd (n. Brockmann). Benzol

<sup>28</sup> V. Thornton und F. E. Condon, *Analyt. Chem.* **22**, 690 (1950).

<sup>29</sup> Die blaue Farbe verschwand nicht bei Wasserzugabe.

eluierte 0.17 mMol (17% d.Th.) *Ausgangsprodukt* vom Schmp. 130–132°, das laut UV-Spektrum mit 2% 2-Cyanophenalen (XIV) (bez. auf eingesetztes XIIIa) verunreinigt war, und Methylenchlorid 0.69 mMol (69% d.Th.) 7-endo-Cyano-cycloprop(a)acenaphthylen (XIIIb) vom Schmp. 177° (aus Cyclohexan-Benzol (10:1);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}^+}$  = 285 m  $\mu$ ,  $\epsilon$  = 1960; 296 m  $\mu$ ,  $\epsilon$  = 2480; 310 m  $\mu$ ,  $\epsilon$  = 1580). (Gef: C, 87.81; H, 4.89; N, 7.51. C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N entspr: C, 87.93; H, 4.74; N, 7.33%.)

## (2) Reihe der 8-Cycloprop(a)acenaphthylen-Derivate<sup>24</sup>

*Cycloprop(a)acenaphthylen* (XVI).<sup>30</sup> Die Lösung von 60 mMol *Bischlormethyl-zink* in 150 ml Äther wurde unter N<sub>2</sub> bei 13 Torr auf 75 ml eingengt. Nach Zugabe von 117 mMol *Acenaphthylen*<sup>26</sup> in 50 ml absol. Äther bei -10° rührte man auf dem Wasserbad bei 20° 1 Stde. Nach Zusatz von weiteren 60 mMol *Bischlormethyl-zink* engte man auf ca. 50 ml ein. Nach 24 stdg. Rühren bei 20° und anschließendem Rückflussskochen (ca. 2 Std.) fiel beim Erkalten XVI aus, das in 200 ml Äther gelöst wurde. Nach Hydrolyse und Neutralisation mit 1N HCl gegen Methylorange wurde die gewaschene und getrocknete Ätherphase auf 100 ml eingengt. Bei 0° kristallisierten 45 mMol XVI (38%, bez. auf *Acenaphthylen*) aus. Durch Einengen der Mutterlauge erhielt man weitere 25 mMol (21%) unreines XVI. Die vereinigten Fraktionen schmolzen nach Umkristallisieren aus 40 ml Äther (-70°) bei 113–114° (57 mMol; 49%) und konnten durch dreimaliges fraktioniertes Umkristallisieren aus Äther bei -70° und anschließend aus Methanol von den letzten Spuren Ausgangsmaterial befreit werden; Schmp. 115–116°. (Gef: C, 93.87; H, 6.18. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub> entspr: C, 93.94; H, 6.06%; Mol.-Gew. Gef: 163.8 (Osmometer, Benzol). Ber: 166.2.)

## Bereitung von 8-Lithium-cycloprop(a)acenaphthylen (XVII)

(a) In Äther. 2 mMol XVI, gelöst in 10 ml absol. Äther, wurden bei 0° mit 10 mMol *Butyllithium* in 5.4 ml Äther versetzt. Nach 4-tägigem Aufbewahren bei ca. 20° erhielt man eine braune Lösung, die mit D<sub>2</sub>O zersetzt, nach üblicher Aufarbeitung 89% 8-Deutero-cycloprop(a)acenaphthylen (XVIII)<sup>24</sup> vom Schmp. 113–114° (Mischprobe mit undeutertem Produkt) ergab.

(b) In Tetrahydrofuran. Die Komponenten wurden wie oben bei -70° vereinigt (man verwendete *Butyllithium* in n-Pentan) und innerhalb 4 Tagen auf ca. -10° erwärmt. Die Aufarbeitung mit D<sub>2</sub>O ergab in quantitativer Ausbeute 8-Deutero-cycloprop(a)acenaphthylen (XVIII).

## Umsetzungen von XVII

(a) Mit Jod. Zu 2 mMol in Äther bereitetem XVII tropfte man unter magnetischem Rühren bei -30° bis zur bleibenden Braunfärbung eine 0.34M ätherische Jod-Lösung und entfernte nach Neutralisation mit 0.1N HCl den Jodüberschuss mit 0.1N *Natriumthiosulfat*-Lösung. Der Rückstand der gewaschenen und über Sikkon (Flucka) getrockneten Ätherphase ergab nach Chromatographie an 50 g bei 140° getrocknetem Kieselgel mit Petroläther (40°)-CCl<sub>4</sub> (1:1) 244 mg eines gelben Öles, das nach Behandeln mit Methanol bei -70° kristallisierte. Ausbeute: 0.49 mMol (25% d.Th) 8-Jod-cycloprop(a)acenaphthylen vom Schmp. 55–55.5° (gelbe Kristalle, aus absol. MeOH bei -70°). (Gef: C, 53.26; H, 3.18. C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>J entspr: C, 53.45; H, 3.11%.)

Zum Halogen-Metall-Austausch löste man 0.5 mMol der 8-Jod-Verbindung in 2 ml absol. THF und versetzte bei -70° mit 1 mMol *Butyllithium* in 1.5 ml n-Pentan. Nach 15 Min. fielen aus der gelben Lösung gelbe Kristalle aus. Nach Zersetzen mit 2 ml D<sub>2</sub>O bei -30° und nach Zugabe von 50 ml Äther ergab die übliche Aufarbeitung 72% 8-Deutero-cycloprop(a)acenaphthylen (XVIII) vom Schmp. 113–114° (Mischprobe mit undeutertem Verbindung).

(b) Mit Kohlendioxyd. Zu dem aus 1 mMol 8-Jod-Derivat in 5 ml absol. THF bereitetem XVII gab man bei -70° *Trockeneis*. Nach Auftauen verdünnte man mit 20 ml absol. Äther und säuerte mit 1N HCl an. Die ausgefallene Carbonsäure wurde mit Äther extrahiert und nach Verjagen des Solvens über KOH getrocknet. Aus der rohen Säure (74% d.Th.) vom Schmp. 152–155° erhielt man durch Umkristallisieren aus Benzol-Cyclohexan 0.37 mMol (37% d.Th.) 8-Cycloprop(a)acenaphthyl-enyl-carbonsäure vom Schmp. 164–165° (Zers. zu einer grünen Schmelze). (Gef: C, 80.14; H, 4.71. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> entspr: C, 79.98; H, 4.79%.) Zur NMR-Spektroskopie wurde mit Diazomethan verestert.<sup>10</sup>

(c) Mit Quecksilber-2-chlorid.<sup>31</sup> Die in Äther aus XVI und *Butyllithium* bereitete XVII-Lösung

<sup>30</sup> Man arbeitete nach der Standardvorschrift von G. Wittig und F. Wingler, *Liebigs Ann.* **656**, 18 (1962).

<sup>31</sup> Bearbeitet von W. Dietrich, Univ. Heidelberg (1965).

(2mMol) wurde analog zu (e) S.10 mit *Quecksilber-2-chlorid* umgesetzt. Ausbeute: 62% 8,8'-*Di-cycloprop(a)acenaphthylenyl-quecksilber* vom Schmp. 184–186° (Zers.). (Gef: C, 58·62; H, 3·49. C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>Hg entspr: C, 58·81; H, 3·42%.)

#### *Umlagerung von 8-Lithium-cycloprop(a)acenaphthylen (XVII)*

(a) *In THF.* Das durch 24-stdg. Einwirken von 2·3 mMol *Butyllithium* (in 0·7 ml Pentan) auf 0·5 mMol XVI in 2 ml THF bei 0° bereitete XVII liess man im abgeschmolzenen Rohr drei Tage bei Raumtemperatur im Tageslicht stehen. Die übliche oxydative Aufarbeitung nach Zersetzung mit 2 ml D<sub>2</sub>O erbrachte 44% d.Th. 8-*Deutero-cycloprop(a)acenaphthylen* (XVIII) vom Schmp. 114–116° (aus MeOH, Mischprobe) und 43% *Phenalenon* (VIII) vom Schmp. 151–152° (aus Ligroin; Mischprobe). Ein analog im Dunkeln durchgeführter Ansatz lieferte 68% d.Th. XVIII und 15% VIII.

(b) *In n-Hexan.* Der analog zur Umlagerung des 7-Lithium-cycloprop(a)acenaphthylens (V) in n-Hexan, jedoch ausgehend von 8-*Jod-cycloprop(a)acenaphthylen*, durchgeführte Ansatz ergab 81% XVIII und 8·5% VIII (beide durch Misch-Schmp. und NMR<sup>10</sup> identifiziert).

#### (3) *Reihe der deuterierten Verbindungen*

(a) *Deuteriertes Phenalen.* Zu 2·5 mMol *Phenalen* (VII)<sup>9</sup> in 10 ml absol. Äther tropfte man unter N<sub>2</sub> bei 20° 2·9 mMol *Methylithium* in 2·3 ml Äther und entfärbte die rote Lösung nach 15-minüt. Rühren mit einer 2·5N D<sub>2</sub>O-Lösung in THF. Man tropfte bis zur beginnenden Rotfärbung *Methylithium* zu und danach weitere 2·9 mMol *Methylithium*. Zur Vervollständigung der Deuterierung wurde dieser Vorgang insgesamt viermal durchgeführt. Zuletzt zersetzte man mit 2 ml D<sub>2</sub>O, nahm in Petroläther (40°) auf und chromatographierte den Rückstand der gewaschenen und getrockneten Petroläther-Phase über 5 g bei 140° im Hochvakuum von Sauerstoff befreitem und anschliessend mit Stickstoff beladenem Silikagel. Aus dem Petroläther (40°)-CCl<sub>4</sub> (1:1)-Eluat kristallisierten nach Verjagen des Solvens im N<sub>2</sub>-Strom 1·3 mMol (51% d.Th.) *Deuterophenalen* vom Schmp. 80·5–82° (Mischprobe mit Ausgangsmaterial). Die übliche Oxydation mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig ergab nach Chromatographie an 200 g Aluminiumoxyd (n. Brockmann) mit Methylchlorid quantitativ *Phenalenon* vom Schmp. 150–153° (aus Ligroin; Mischprobe mit undeutertem Produkt, das laut Massenspektrum aus 8·6% undeutertem, 26·7% mono-, 35·1% di-, 22·3% tri- und 7·3% tetradeutertem *Phenalenon* bestand (mittlerer Deuterium-Gehalt: 1·93 D/Molekül). Da bei der Oxydation 2/7 Deuterium verlorengingen, enthielt das Deuterophenalen 2·7 D/Molekül.

*Deuterium-Wasserstoff-Austausch.* 0·45 mMol deuteriertes *Phenalen* wurden in 4 ml einer Lösung von 700 mg 50-proz. *Kalium-t-butanolat* in Äthanol unter N<sub>2</sub> 48 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Die Aufarbeitung und Oxydation nach Zersetzen mit Wasser erfolgte wie oben beschrieben. Ausbeute: 0·32 mMol (71% d.Th.) *Phenalenon* vom Schmp. 148–151° (aus Ligroin), das laut Massenspektrum nur noch 4·2% Deuterium, bez. auf unbehandeltes *Phenalenon*, enthielt.

(b) *Umlagerung des 7-exo-Deutero-8-lithium-cycloprop(a)acenaphthylens (XIX).* In zwei getrennten Ansätzen wurden 0·21 mMol 7-*exo-Deutero-8-jod-cycloprop(a)acenaphthylen* (XX) (wie S.12 beschrieben, aus IXa, *Butyllithium* und *Jod* hergestellt) und 7-*H-8-Jod-cycloprop(a)acenaphthylen* in 2 ml absol. THF mit 0·32 mMol *Butyllithium* in 0·4 ml Pentan bei –70° umgesetzt. Das abgeschmolzene Rohr verwahrte man 24 Stdn. bei 0° und 6 Tage bei 20° im Tageslicht auf. Die übliche oxydative Aufarbeitung ergab aus beiden Ansätzen je 0·072 mMol (34% d.Th.) *Phenalenon* vom Schmp. 145–148° (Mischprobe nach Umkristallisieren aus Ligroin) neben 57% *Cycloprop(a)acenaphthylen*.

Zur massenspektroskopischen Untersuchung des deuterierten *Phenalenons* lagerte man nach der Vorschrift auf S.13 1·32 mMol 7-*exo-Deutero-cycloprop(a)acenaphthylen* (IXa) mit 4·2 mMol *Butyllithium* in 4 ml THF im Dunkeln um. Nach Zersetzung mit 2 ml Wasser wurde in 50 ml Petroläther (40°) aufgenommen und nach Trocknen das Solvens im N<sub>2</sub>-Strom verjagt. Den Rückstand behandelte man wie oben mit 500 mg *Kalium-t-butanolat* (50-proz.) in 4 ml EtOH und erhielt nach der üblichen Aufarbeitung 0·8 mMol (65% d.Th.) zu 66% laut NMR-Spektrum in 7-Stellung deuteriertes *Cycloprop(a)acenaphthylen* vom Schmp. 114–115° (aus Methanol) und 0·21 mMol (16% d.Th.) *Phenalenon* vom Schmp. 148–150° (Mischprobe), das laut Massenspektrum zu 57% monodeutert war.