

[7] S. O. Grim, W. McFarlane u. T. J. Marks, Chem. Commun. 1967, 1191.

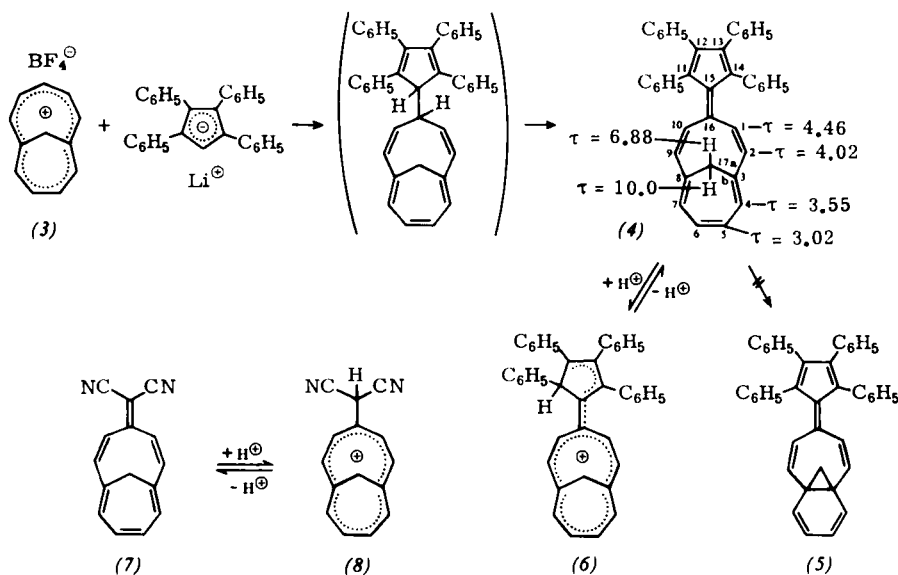
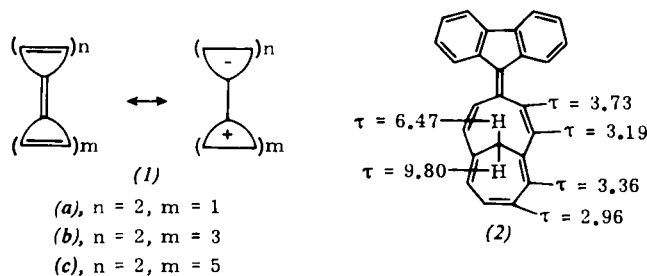
[8] H. H. Jaffé, J. phys. Chem. 58, 185 (1954); D. W. J. Cruickshank, J. chem. Soc. (London) 1961, 5486; D. W. J. Cruickshank, B. C. Webster u. D. F. Mayers, J. chem. Physics 40, 3733 (1964).

[9] J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) 1964, 3799.

11,12,13,14-Tetraphenyl-3,8-methanopentahendecafulvalen^[1]

Von H. Prinzbach und L. Knothe^[*]

Die cyclischen gekreuzt-konjugierten Bindungssysteme (1) mit potentiell zwei „aromatischen“ Teilsystemen ($m = 1, 3, 5, \dots$; $n = 2, 4, \dots$) sind sehr leicht polarisierbar, gegenüber elektrophilen und nucleophilen (wie auch radikalischen) Partnern gleichermaßen reaktionsbereit und dementsprechend instabil^[2].



Bisher konnte keiner der Grundkörper (1) isoliert werden; lediglich (1b) ließ sich in hochverdünnter Lösung darstellen^[3].

Auf einem ähnlichen Weg wie (2), das erste stabile Derivat des 6π – 10π -Systems (1c)^[4], erhielten wir jetzt die nicht-anellierte, phenyl-substituierte Verbindung (4). Bei der Umsetzung von 9,6 mmol Lithium-tetraphenylcyclopentadienid mit 8,3 mmol (3)^[5] in 100 ml Tetrahydrofuran bei -30°C entsteht ein sehr komplexes Gemisch, das nicht getrennt wurde. Es wird mit 20 mmol Chloranil in siedendem Tetrachlorkohlenstoff oxidiert und anschließend an einer Kieselsäule aufgetrennt. Eine der braunroten Zonen liefert den aus Tetrachlorkohlenstoff in feinen, rotbraunen Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff (4) ($F_p = 229$ – 232°C , Ausbeute 3–4%). Elementaranalyse, Massenspektrum^[6], die IR- und vor allem die UV-_i- und NMR-Daten bestätigen die Struktur (4).

m/e : 522 (M^+ , 100%), 523 (46%), 524 (9%), 315 (5%), 261 (M^{2+} , 3%), 121 (6%), 119 (20%), 117 (20%), 82 (5%), 38 (6%), 36 (19%), 28 (10%).

IR (KBr): $\nu = 1595, 1515, 1492, 1437, 1246, 1214\text{ cm}^{-1}$.

UV: λ_{max} (Cyclohexan) = 439 ($\epsilon = 22200$), 349 (24400), 256 nm (42200). λ_{max} (Nitromethan) = 445 ($\epsilon = 18900$), 371 nm (12100).

Die Symmetrieebene in (4) beweisend setzt sich das NMR-Spektrum (Abb. 1) zusammen aus dem Multipllett der zwanzig Phenylprotonen, dem A_2B_2 -System für H(4), H(5), H(6), H(7), dem AB-Quartett für H(1), H(2) und H(9), H(10) sowie dem AX-Quartett für H(17a), H(17b); die Kopplungskonstanten stimmen gut mit denen von (2) überein, die chemischen Verschiebungen aber lassen deutlich den anisotropen Einfluß der Phenylreste erkennen.

Wie erwartet werden konnte, sind vor allem die Signale von H(1), H(2), H(9), H(10) und H(17a) diamagnetisch verschoben. Andererseits weisen die von den Phenylsubstituenten entfernt angeordneten Protonen H(4), H(5), H(6), H(7) und H(17b) etwa die gleiche Resonanzanlage auf wie bei (2) und sind offensichtlich nur geringfügig stärker entschirmt als die

entsprechenden Protonen im Tropiliden ($\tau\text{ H}(2,5) = 3,88$; $\tau\text{ H}(3,4) = 3,45$, CDCl_3). Die daraus folgende Alternierung der π -Elektronendichteverteilung in (4) wird auch in der Kopplungskonstante J^{12} sichtbar, die mit 12 Hz die hohe Bindungsordnung einer weitgehend lokalisierten, olefini-

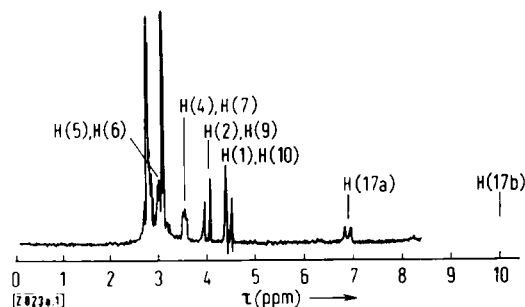


Abb. 1. NMR-Spektrum (100 MHz) von (4) in CDCl_3 . Ein Dublett mit $J = 11,0\text{ Hz}$ befindet sich bei $\tau = 10,0$.

schen C=C-Doppelbindung^[7] anzeigt. Die Größenordnung von $J_{17a17b} = 11$ Hz schließt die valenzisomere Form (5) aus^[8]. Im Gegensatz zu (2), jedoch wie das analoge Calicen-^[9] und Sesquifulvalenderivat^[10], wird (4) in CF_3CO_2H oder in Perchlorsäure/Äthanol^[**] protoniert. Daß der elektrophile Angriff des Protons bevorzugt, wenn nicht ausschließlich, in Position 11 zu (6) erfolgt, die positive Ladung auch über den arylsubstituierten fünfgliedrigen Ring delokalisiert und das Ladungsdefizit im elfgliedrigen Ring folglich vermindert ist, wird durch UV- und NMR-Messung belegt: verglichen mit der $\pi-\pi^*$ -Anregung des unsubstituierten Kations (3)^[11] ($\lambda_{max} = 423$ nm; $\epsilon = 4000$; 60% Schwefelsäure) oder der konjugaten Säure (8) des Dicyanhendecafulvens (7) ($\lambda_{max} = 426$ nm; Perchlorsäure/Äthanol^[**])^[12] ist der längstwellige Übergang in (6) ($\lambda_{max} = 610$ nm; $\epsilon = 24400$; Perchlorsäure/Äthanol^[**]) stark langwellig verschoben. Die τ -Werte der Protonen des elfgliedrigen Ringes von (6) (Multipllett zwischen $\tau = 1,6$ und $2,1$; CF_3CO_2H) sind durchschnittlich um 0,85 ppm-Einheiten größer als die τ -Werte von (3).

Eingegangen am 24. Mai 1968 [Z 823a]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach
Universität de Lausanne, Institut de Chimie Organique
2, rue de la Barre, CH-1000 Lausanne (Schweiz)
Dipl.-Chem. L. Knothe
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] XVI. Mitteilung in der Reihe Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme. — XV. Mitteilung: H. Prinzbach u. U. Fischer, *Helv. chim. Acta* 50, 1692 (1967).

[2] E. D. Bergmann, *Chem. Reviews* 68, 41 (1968).

[3] W. Rossow, Dissertation, Universität Freiburg, 1964.

[4] H. Prinzbach u. L. Knothe, *Angew. Chem.* 79, 620 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 632 (1967).

[5] W. Grinme, H. Hoffmann u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 77, 348 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 354 (1965).

[6] Wir danken Herrn Dr. H. Achenbach, Freiburg, für die Aufnahme des Massenspektrums, Herrn Dr. H. Schmid, Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg, für die 100-MHz-NMR-Aufnahmen.

[7] H. Günther, *Tetrahedron Letters* 1967, 2967.

[8] R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel u. J. Hudec, *Tetrahedron Suppl.* 7, 355 (1966).

[9] H. Prinzbach u. U. Fischer, *Helv. chim. Acta* 50, 1669 (1967).

[10] H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, *Liebigs Ann. Chem.* 698, 34 (1966).

[**] 4 Gewichtsteile wäßrige Perchlorsäure (70%), 6 Teile Äthanol.

[11] W. Grinme, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel u. J. P. Weber, *Helv. chim. Acta* 51, 225 (1968).

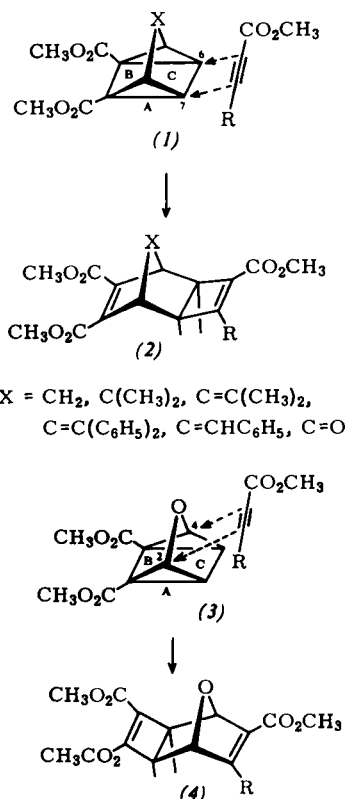
[12] B. Schnellbacher, Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das höhere Lehramt, Universität Freiburg, 1967.

Cycloadditionen an Derivate des 3-Azaquadracyclans (Bis-homopyrrols)^[1]

Von H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing und H. Achenbach^[*]

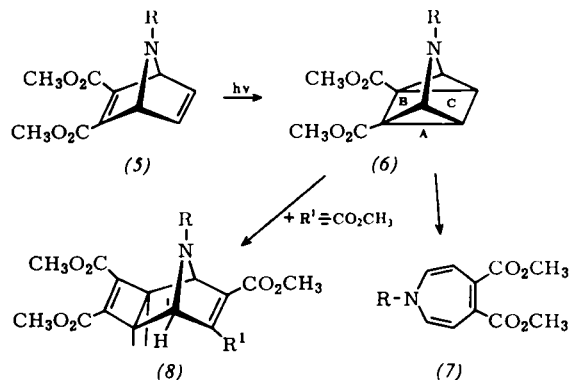
Die isocyclischen Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-Derivate (1) addieren in der Regel dienophile Partner in den Positionen 6 und 7 zu den *exo*-Tricyclen (2) unter Spaltung der Cyclopropanbindungen A^[2]. Demgegenüber dirigiert der Brückensauerstoff in den 3-Oxa-Systemen (3) die gleichen Dienophile in die Positionen 2 und 4, wobei selektiv die Bindungen B unter Bildung von (4) gebrochen werden^[3].

Wie (1) und (3) zeigen auch die 3-Azaquadracyclane (6)^[4] — die aus Pyrrolen über (5)^[5,6] zugänglich sind — Dienqualitäten. Wegen der schon bei geringer thermischer Aktivierung ablaufenden Valenzisomerisierung zu den Azepinen (7) werden indes gute Ergebnisse nur bei raschem Angebot an sehr reaktionsfreudigen Partnern erreicht. Acetylendicarbon-



säure-dimethylester oder Propiolsäure-methylester geben mit (6a) bis (6d) Ausbeuten an (8a) bis (8d) von 50–70%.

Hierzu wird (6) mit dem 10- bis 20-fachen Überschuß an Dienophil 24 bis 48 Std. bei –15 bis –30 °C gehalten. Das



(a), R = SO₂C₆H₄CH₃, R¹ = CO₂CH₃

(b), R = SO₂C₆H₄CH₃, R¹ = H

(c), R = COCH₃, R¹ = CO₂CH₃

(d), R = COCH₃, R¹ = H

gleichzeitig gebildete Azepin (7) läßt sich durch Chromatographie an Kieselgel (CH₂Cl₂) sauber abtrennen. (8a)–(8d) werden durch Kristallisation aus CH₂Cl₂ isoliert.

Elementaranalyse, Massenspektren, UV-, IR- und vor allem NMR-Daten (Tabelle 1) bestätigen die Strukturen (8). Die bei den Substraten (1) und (3) beobachtete Parallelität zwischen Pyrolyseverlauf und Additionsrichtung^[7] gilt demnach auch für das Aza-Gerüst (6).

Bei äquimolaren Ansätzen von (6) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Propiolsäure-methylester vermag

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. R. Fuchs und Dr. R. Kitzing
Universität de Lausanne, Institut de Chimie Organique
2, rue de la Barre, CH-1000 Lausanne (Schweiz)
Doz. Dr. H. Achenbach
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21