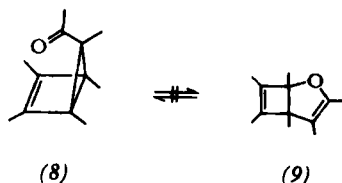


Fragmentation $m/e = 109$ (Acetyl-dimethylcyclopropenyl-Kation) übergehen (metastabiles Signal bei $m/e = 96$).

Die C=O-Valenzschwingungsbanden bei 1686 bzw. 1696 cm^{-1} für (8) bzw. (7) sind typisch für Cyclopropylketone^[11]. Aus dem NMR-Spektrum von (7) schließen wir vorläufig, daß die beiden für (8) registrierten Quartetts den Methylgruppen an C-1 und C-4 zukommen. Die durch die Behinderung der C-5=C-O-Rotation bedingte Unsymmetrie wirkt sich auf die Methylprotonen an C-2 und C-3 nicht mehr aus^[12]. Für ein Gleichgewicht $(8) \rightleftharpoons (9)$ ^[13] finden sich zwischen 30 und 120 °C keine Hinweise.



Nur mechanistisch begründet ist bisher die *endo*-Stellung der Acetylgruppe, hingegen wird die *exo*-Hydrierung von (8) zu (7) durch ein früheres Beispiel wahrscheinlich gemacht^[14].

Eingegangen am 14. Juli 1969 [Z 66]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach

Université de Lausanne, Institute de Chimie organique
2 rue de la Barre, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Dipl.-Chem. M. Klaus und Doz. Dr. H. Achenbach
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] H. Prinzbach u. W. Eberbach, Chem. Ber. 101, 4083 (1968).

[2] H. Prinzbach u. M. Klaus, Angew. Chem. 81, 289 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 276 (1969).

[3] L. A. Paquette u. G. R. Krow, Tetrahedron Letters 1968, 2139.

[4] H.-N. Junker, W. Schäfer u. H. Niedenbrück, Chem. Ber. 100, 2508 (1967).

[5] W. Schäfer, Angew. Chem. 78, 716 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 669 (1966); W. Schäfer u. H. Hellmann, Angew. Chem. 79, 566 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 518 (1967).

[6] H. Prinzbach, W. Auge u. P. Vogel, Chimia 21, 469 (1967).

[7] Vgl. auch H. Prinzbach u. E. Druckrey, Tetrahedron Letters 1968, 4285.

[8] Das unsubstituierte Bicyclo[2.1.0]penten hat in verdünnter CCl_4 -Lösung bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von ca. 2 Std.: J. I. Brauman, L. E. Ellis u. E. E. van Tamelen, J. Amer. chem. Soc. 88, 846 (1966); dieser Wert kommt wahrscheinlich unter dem Einfluß von Dimerisierungsreaktionen zustande. Für die unimolekulare Gasphasenisomerisierung wird eine Halbwertszeit von ca. 40 Std. gefunden: J. I. Brauman u. D. M. Golden, ibid. 90, 1920 (1968).

[9] H. Hart, P. M. Collins u. A. J. Waring, J. Amer. chem. Soc. 88, 1005 (1966).

[10] Vgl. R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börtzen u. H. A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965).

[11] L. J. Bellamy: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 109.

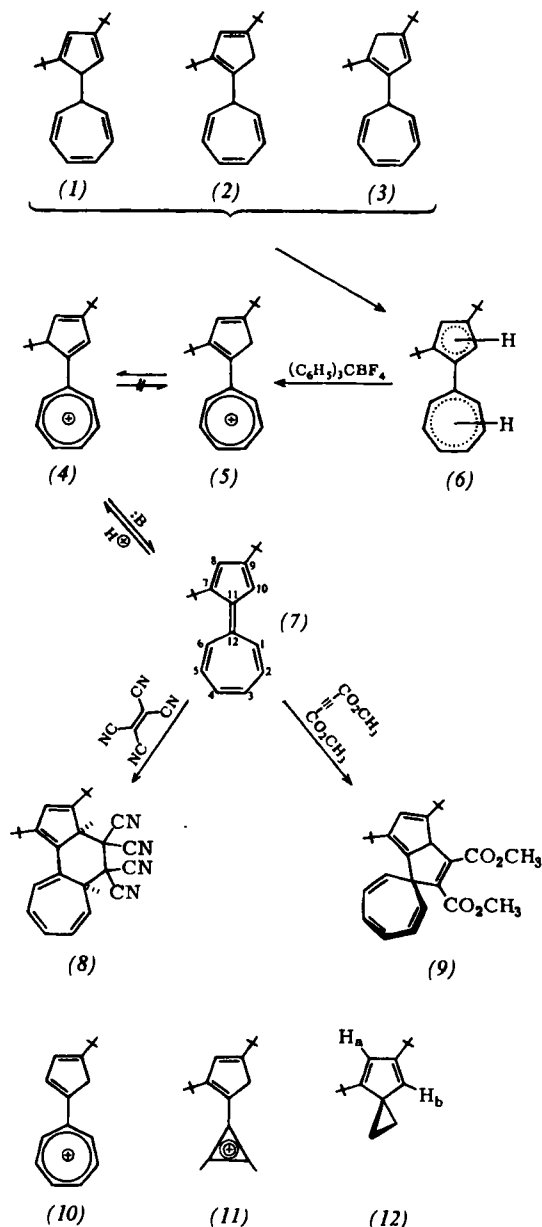
[12] Bei dieser Zuordnung liegen die Signale der Allyl-Protonen höher als die der Homoallyl-Protonen; vgl. H. Hart u. L. R. Lerner, Tetrahedron 25, 813 (1969).

[13] M. Rey u. A. S. Dreiding, Helv. chim. Acta 48, 1985 (1965); J. E. Franz, M. Dietrich u. A. Henshall, Chem. and Ind. 1966, 1177.

[14] P. G. Gassman, K. T. Mansfield u. T. J. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 90, 4746 (1968).

Bei der Umsetzung von Lithium-1,3-di-tert.-butylcyclopentadienid^[3] (0.1 mol in 200 ml wasserfreiem Äther; -50°C) mit Tropyliumbromid (0.1 mol) fällt ein Gemisch der Dihydrosesquifulvalene (1), (2) und (3) an ($K_p = 104\text{--}109^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, 70–75%)^[4]. Beim Erhitzen (165°C , 30 min) werden (1)–(3) zu dem komplexen Gemisch (6) isomerisiert, das durch mehrfache sigmatrope H-Verschiebung im fünf-^[5] und im siebengliedrigen Ring^[6] entsteht. Wie erwartet ist die Hydrideliminierung aus (6) mit Trityltetrafluoroborat^[7] (0.8 Äquivalente Tritylsalz, CH_2Cl_2 , $0\text{--}5^\circ\text{C}$) zu den Cyclopentadienyltropyliumsalzen (4) und (5) sehr rasch; das nicht-planare π -System (5) lagert sich langsam in (4) um. (4) wird in Form roter Nadeln ($F_p = 165^\circ\text{C}$) durch Ausfällen mit Äther isoliert und durch mehrstündige Extraktion mit Äther gereinigt. Entsprechend konnten wir die konjugaten Säuren (10) und (11) herstellen^[8].

Durch langsame Zugabe einer CH_2Cl_2 -Lösung von (4) in ein intensiv gerührtes Gemisch von Trimethylamin/Benzol oder Trimethylamin/ CCl_4 bei $0\text{--}5^\circ\text{C}$ wird die Base (7) freigesetzt; die mehrfache Konzentrierung auf eine maximal 10^{-2} M Lösung und erneute Zugabe von Benzol bzw. CCl_4 erbringt nach Filtration über eine Al_2O_3 -Säule (basisch, IV) reine Lösungen von (7) in diesen Solventien. (7) ist unter Licht- und Luftausschluß in ca. 10^{-2} M Lösung (0°C) mehrere Tage, kurzzeitig (NMR) auch in 10^{-1} M Lösung beständig. Wie erwartet^[2] liefert die Protonierung bevorzugt (4).



7,9-Di-tert.-butylsesquifulvalen.

Synthese und Cycloadditionen^[**] [1]

Von H. Prinzbach und H. Knöfel^[*]

Wir konnten jetzt 7,9-Di-tert.-butylsesquifulvalen (7) darstellen, das sich im Gegensatz zu anderen Sesquifulvalenderivaten^[2] für $[12 + 2]$ -Cycloadditionen eignet.

Beim Zusammengeben benzolischer Lösungen von (7) und Tetracyanäthylen hellt sich die tiefrote Lösung momentan auf nach gelb. Das 1 : 1-Addukt (8) fällt aus Benzol/CCl₄ in Form blaßgelber Nadeln (Fp = 104–106 °C). Mit Acetyldicarbonsäuredimethylester reagiert (7) in siedendem Benzol (4 Std.) zum gelben 1 : 1-Addukt (9).

Die neuen Verbindungen (Tabelle) sind durch Elementaranalyse, spektroskopische Daten sowie gegenseitige Umwandlungen charakterisiert.

Aus früheren Untersuchungen^[2,9] liegen für die UV- und NMR-Daten des Sesquifulvalens (7) und der konjugaten Säure (4) brauchbare Vergleichsdaten vor. Die hypsochrome Verschiebung des längstwelligsten Maximums von (7) gegenüber dem des unsubstituierten Sesquifulvalens ($\lambda_{\text{max}} = 391$ nm, Isooctan) ist mit der verstärkten Abweichung von der planaren Anordnung vorläufig gedeutet. Eine weitgehende Lokalisierung der Doppelbindungen in (7) wird u.a. durch die Größenordnung der Kopplungskonstanten $J^{8,10}$ (2.3 Hz) angezeigt [vgl. dazu (12): $\tau = 3.80$ (H^a, D); 4.81 (H^b, D); $J^{\text{ab}} = 2.2$ Hz (in CCl₄)]^[8].

Verb.	UV λ_{max} (nm, ϵ)	NMR (τ) [a]
(4)	[b] 497 (22000) 308 (2400) 284 (6600) 234 (21350)	[d] 0.7–1.5 (H ¹ –H ⁶ , M); 2.20 (H ¹⁰ , dD); 3.03 (H ⁸ , dD); 6.00 (H ⁷ , dD); 8.70 (9 BuH, S) [e] 8.95 (9 BuH, S)
(5)		[d] 0.7–1.5 (H ¹ –H ⁶ , M); 3.20 (H ⁸ , S); 6.20 (2 H ¹⁰ , S); 8.62 (9 BuH, S); 8.70 (9 BuH, S)
(7)	[b] 376 (10500 \pm 1000)	[f] 2.9–3.4 (H ¹ , H ⁶ , M); 3.7–4.15 (H ² –H ⁵ , M); 3.85 (H ⁸ , D, $J = 2.3$); 4.11 (H ¹⁰ , D, $J = 2.3$); 8.68 (9 BuH, S); 8.87 (9 BuH, S)
(8)	[b] 330	[g] 2.99–3.16 (H ⁴ , H ⁵ , M); 3.25 (H ⁸ , D, $J = 1.0$); 3.31–3.69 (H ³ , H ⁶ , M); 4.32 (H ² , dD, $J = 9.0$ u. 7.0); 6.14 (H ¹⁰ , D, $J = 1.0$); 7.74 (H ¹ , dD, $J = 7.0$ u. ca. 1); 8.56 (9 BuH, breites S); 9.01 (9 BuH, S)
(9)	[c] 334 (Sch, 1300) 280 (7900) 232 (21950)	[f] 3.70–4.25 (H ¹ –H ⁶ , M); 3.77 (H ⁸ , D, $J = 1.6$); 5.52 (H ¹⁰ , D, $J = 1.6$); 6.28 (6 Ester-H, S); 8.77 (9 BuH, breites S); 8.95 (9 BuH, S)
(10)	[b] 500 283, 230	
(11)		[d] 3.00 (1 H, S); 6.14 (2 H, S); 7.13 (6 H, S); 8.48 (9 H, S); 8.65 (9 H, S)

[a] TMS als interner Standard, Kopplungskonstanten in Hz. Zum besseren Vergleich wird die Bezifferung von (7) beibehalten.

[b] In CH₂Cl₂. [c] In Äthanol. [d] In CF₃COOH.

[e] BuH = tert.-Butyl-H. [f] In CCl₄. [g] In CDCl₃.

Auch das sehr langwellige erste UV-Maximum von (4) ist durch Analogiebeispiele [vgl. (10)] gut belegt^[8,10]. Die *cis*-Konfiguration im [12+2]-Addukt (8) wird aufgrund der Woodward-Hoffmann-Regeln postuliert. Auch für die davon abweichende Additionsrichtung des Acetyldicarbonsäuredimethylesters zu (9) gibt es mehrere Analogiebeispiele^[11]. Die Hypothese, wonach der Ester wie das Tetracyanäthylen zuerst elektrophil an C-10 angreift, dann aber nicht mit C-1, sondern mit C-12 den Ring schließt, um eine sterische Kompression zwischen H-6 und der benachbarten tert.-Butylgruppe zu vermeiden, überprüfen wir am 8-tert.-Butylsesquifulvalen.

Eingegangen am 11. August 1969 [Z 88a]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. H. Knöfel
Lehrstuhl für Organische Chemie,
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 19. Mitteilung. — 18. Mitteilung: H. Prinzbach u. E. Woischnik, *Helv. chim. Acta*, im Druck.

[2] H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, *Liebigs Ann. Chem.* 698, 34 (1966); H. Prinzbach, D. Seip u. G. Englert, *ibid.* 698, 57 (1966).

[3] R. Riemenschneider, *Z. Naturforsch.* 18b, 641, 645 (1963).

[4] (2) und (3) wurden rein isoliert, (1) im Gemisch mit (2) und (3) durch NMR-Daten charakterisiert.

[5] W. R. Roth, *Tetrahedron Letters* 1964, 1009.

[6] A. P. terBorg u. H. Kloosterziel, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 84, 245 (1965).

[7] H. J. Dauben jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Pearson, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4557 (1957).

[8] H. Knöfel, Dissertation, Universität Freiburg, voraussichtlich 1970.

[9] H. Prinzbach u. W. Rosswog, *Tetrahedron Letters* 1963, 1217; C. Jutz u. F. Voithenleitner, *Chem. Ber.* 97, 1590 (1964).

[10] H. Prinzbach u. U. Fischer, unveröffentlicht.

[11] H. Prinzbach u. L. Knothe, *Tetrahedron Letters* 1969, 2093.

10,11-Dicyanpentaphenafulvalen^[**] (1)

Von H. Prinzbach und E. Woischnik^[*]

Bemühungen, die Reihe der „gemischten“ Fulvalene (Calicen, Sesquifulvalen, Fidecen^[2]) auf Kombinationen mit dem Phenaleniumkation und -anion auszudehnen, blieben lange Zeit erfolglos^[3]. Lediglich einige durch starke Acceptorreste stabilisierte^[4] sowie dimethylaminosubstituierte vinyloge „Phenafulvene“^[5] konnten rein dargestellt und charakterisiert werden.

Mit der Dicyanverbindung (4) haben wir ein stabiles, vergleichsweise einfaches Derivat mit 6 π –12 π -System herstellen können^[6].

Das bei der Umsetzung des Dicyanocyclopentadienyl-Salzes (1)^[7] mit dem Phenalenium-Salz (2)^[8] gebildete Dihydroprodukt (3) setzt sich mit (2) so rasch zu (5) und unter Abspaltung von HSB₆Cl₆ zu (4) um, daß auf eine Isolierung der Zwischenstufen (3) und (5) verzichtet wurde. Wegen der Reaktionsfreudigkeit und der gerade im Kontakt mit diversen Chromatographieträgermaterialien hohen Zersetzlichkeit von (4) wurden solche Reaktionsbedingungen gewählt, daß auf Trenn- und Reinigungsoperationen verzichtet und das Produkt aus der Reaktionslösung schon rein isoliert werden konnte. In reinem kristallinem Zustand kann (4) unter Luftausschluß einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden.

Im Einklang mit der geringen Basizität des 14,14-Dicyanphenafulvens^[4] liegt das Gleichgewicht (4) \rightleftharpoons (5) in CF₃CO₂H (ca. 5-proz. Lösung) weitgehend auf der Seite von (4) (H/D-

