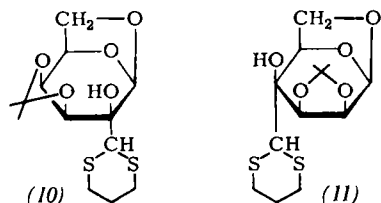


= -192°, 75%), der durch Reduktion mit LiAlH₄ in THF und anschließende saure Hydrolyse (Amberlite 120 H[®]) in das Methylglykosid der D-Hamamelose (9) (Fp=133°C, $[\alpha]_D^{20} = -149.3^\circ$, 70%)^[5] überführt werden kann. In der 1,6-Anhydro-Reihe führt die Reaktion von (3) mit der 1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden-β-D-lyxo-hexopyranos-2-ulose^[6] zum Dithian-Zucker (10) (Fp=158°C, $[\alpha]_D^{20} = +98^\circ$); mit der 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden-β-D-lyxo-hexopyranos-4-ulose^[6] erhält man den an C-4 zweigigen Zucker (11) (Fp=161°C, $[\alpha]_D^{20} = +4.5^\circ$).



Auch acyclische blockierte Aldehyd-Zucker lassen sich umsetzen, wobei Isomergemische entstehen. 2,3,4,5-Di-O-isopropyliden-D-arabinose liefert ein kristallines Gemisch der Dithian-Verbindungen von D-Glucose und D-Mannose. Hierbei wird das Produkt der D-Glucose bevorzugt gebildet und kann durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt werden.

Dithian-Derivat (4)

Zu einer frisch dargestellten Lösung von (3) aus 1.25 g (10.5 mmol) 1,3-Dithian in 10 ml THF werden bei -78°C 1.7 g (10 mmol) (2) in 10 ml THF unter Rühren getropft. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, 1 Std. gerührt, in 50 ml Eiswasser gegeben und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Nach Waschen und Trocknen (MgSO₄) wird die Chloroform-Schicht eingengt, überschüssiges 1,3-Dithian absublimiert und der Rückstand aus Essigester/Petroläther umkristallisiert. Man erhält 2.6 g (4) (89%), Fp=141°C, $[\alpha]_D^{20} = -3.0^\circ$ (c=1 in Aceton).

1,2-O-Isopropyliden-L-streptose (5)

In eine Mischung von 3.9 g (18 mmol) rotem HgO und 15 mmol BF₃-Äther in 30 ml wäßrigem THF (15% H₂O) wird unter kräftigem Rühren 1.46 g (5 mmol) (4) in 7 ml THF getropft. Nach 50 Std. Rühren bei Raumtemperatur ist die Dithian-Abspaltung beendet. Das Gemisch wird mit 15 ml H₂O und 30 ml Aceton versetzt, der Niederschlag abzentrifugiert, die Lösung auf 10 ml eingengt und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Trocknen und Einengen der Chloroform-Schicht ergibt einen Sirup, der mit wenig H₂O und Äther (5) als kristallines Hydrat liefert. Umkristallisieren aus Aceton ergibt 650 mg (5) (65%), Fp=80–82°C, $[\alpha]_D^{20} = +42.8^\circ$ (c=1.0 in Dioxan).

Eingegangen am 26. Oktober 1971 [Z 539b]

[1] D. Seebach, *Synthesis* 1969, 17; *Angew. Chem.* 81, 690 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 639 (1969).

[2] J. R. Dyer, W. E. McGonigal u. K. C. Rice, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 654 (1965).

[3] E. Vedejs u. P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* 36, 366 (1971).

[4] V. M. Parikh, u. J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.* 43, 3452 (1965).

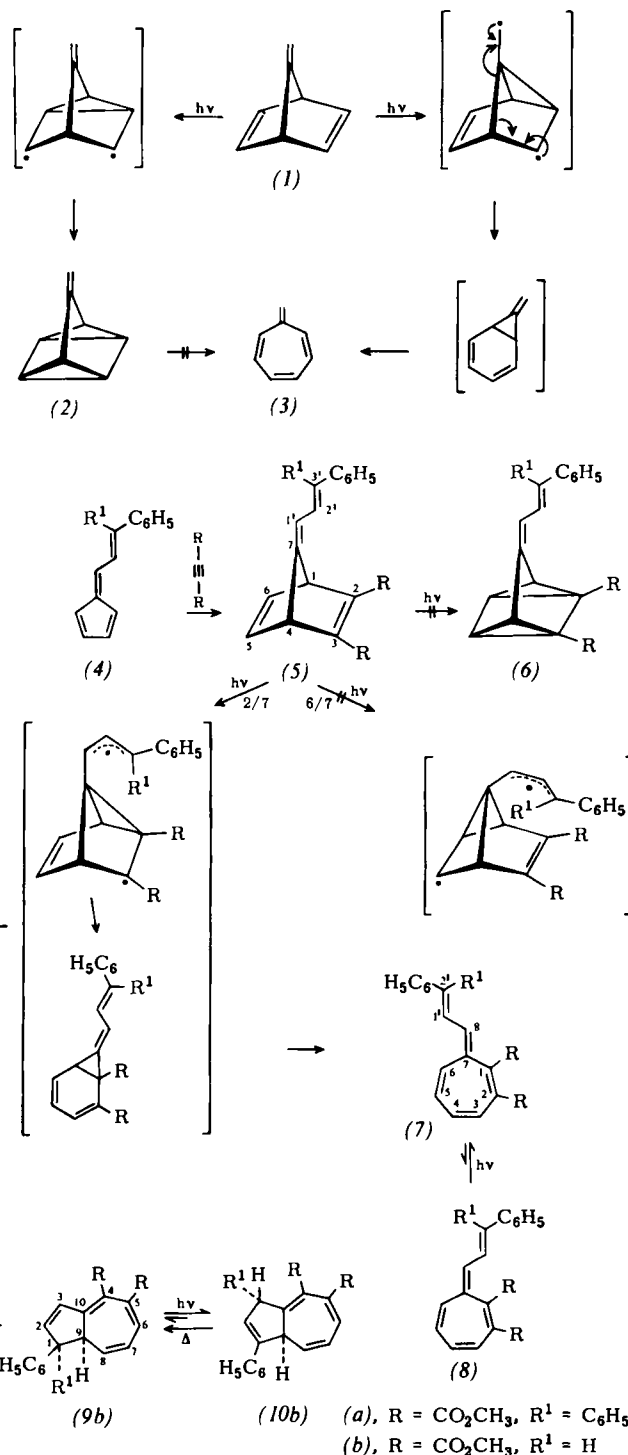
[5] J. J. K. Novák u. F. Šorm, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 30, 3303 (1965).

[6] K. Heyns, J. Weyer u. H. Paulsen, *Chem. Ber.* 100, 2317 (1967).

Vinyloge Heptafulvene aus vinylogenen Fulvenen^{[1][**]}

Von Horst Prinzbach, H.-J. Herr und Walter Regel^[*]

Nach einer zweifellos naiven Arbeitshypothese führt die selektive Lichtanregung der – nur formal unabhängigen^[2] – endo- bzw. exo-cyclischen Partialchromophore im Methylenbornadien-System (1) selektiv zu Quadricyclan- (2) bzw. Heptafulven-Derivaten (3)^[3]. Demnach sollten



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

Dr. W. Regel

Institut für makromolekulare Chemie der Universität
 78 Freiburg, Stephan-Meier-Straße 31

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

vinylloge Heptafulvene^[4] (7) durch Anregung des Butadien-Chromophors in den Propenylidennorbornadienen (5) präparativ zugänglich werden.

Wird die Lösung von 2.0 g des aus dem Fulven (4a)^[5] hergestellten (5a), [10 g (4a); 5.6 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester; 60 ml Chloroform; 50 °C; 2 Tage; 70%] in 2 l Aceton bis zum völligen Umsatz (ca. 2.5 Std.)

belichtet [−20 °C, Pyrex-Filter, Hanau-TQ-2024-2000-W-Lampe], so lassen sich 70% (7a) (blauschwarze, metallisch glänzende Prismen) und 4% (8a) isolieren [das Photogleichgewicht^[6] liegt bei 90% (7a) und 10% (8a)]. Das Quadricyclan (6a) ist nicht nachweisbar^[7].

Unter gleichen Bedingungen erhält man aus (5b) lediglich 25% (7b) (amethystfarbene Prismen) und 4% (8b) [das

Tabelle. Eigenschaften der neuen Verbindungen.

Verb. Fp (°C) Ausbeute	UV [a] λ_{\max} (nm; ϵ)	NMR (τ) [b]										C_6H_5	$-OCH_3$	J (Hz)
		H ¹	H ³	H ⁴ (H ²)	H ⁵ (H ⁷)	H ⁶	H ⁸	H ⁹	H ^{1'}	H ^{2'}	H ^{3'}			
(5a) 159–160 70%	295 (29 500) 227 (21 100)	5.93 (M)		5.35 (M)	3.0 (M)	3.0 (M)			4.93 (D)	3.47 (D)		2.60 bis 2.93	6.26 6.31	$J_{1,2'} = 11.5$
(5b) 85%	310 (S, 18 600) 290 (34 000) 282 (S, 29 800) 234 (14 200) 227 (17 600) 221 (17 000)	5.82 (M)		5.38 (M)	3.0 (M)	3.0 (M)			4.90 (D)	3.37 (dD)	3.71 (D)	2.57 bis 2.94	6.20 6.20	$J_{1,2'} = 10.0$ $J_{2,3'} = 15.0$
(7a) 183 70% [c]	369 (27 500) 286 (10 100) 242 (16 400)		3.54 (D)	3.86 (dD)	4.07 (dD)	3.70 (D)	4.18 (D)		3.24 (D)			2.58 bis 3.14	6.39 6.50	$J_{3,4} = 12.0$ $J_{4,5} = 6.0$ $J_{5,6} = 11.0$ $J_{8,1'} = 11.2$
(7b) 108 25% [c]	358 (28 800) 286 (15 700) 234 (12 500)		3.35 (D)	4.05 (dD)	4.28 (dD)	3.88 (D)	3.62 (D)		2.91 (dD)	3.68 (D)		2.68 bis 3.14	6.43 6.68	$J_{3,4} = 12.0$; $J_{4,5} = 6.0$ $J_{5,6} = 11.0$ $J_{8,1'} = 12.0$ $J_{1,2'} = 15.0$
(8a) 4%	349 (16 200) 290 (S, 6 000) 240 (12 800)		3.52 (M)	3.68 (M)	4.10 (M)	3.91 (M)	4.15 (dD)		3.20 (D)			2.55 bis 3.12	6.28 6.35	$J_{3,4} = 11.5$; $J_{3,5} = 1.5$ $J_{3,6} = 1.0$; $J_{4,5} = 6.5$ $J_{4,6} = 1.0$; $J_{5,6} = 10.5$ $J_{6,8} = 1.5$; $J_{8,1'} = 11.8$
(8b) 4%	343 (7 300) 272 (4 800) 234 (7 000)		3.47 (M)	3.93 (M)	4.28 (M)	3.95 (M)	4.12 (M)		unter Phenyl (dD)	3.66 (D)		2.50 bis 3.12	6.52 6.58	$J_{3,4} = 11.5$; $J_{3,5} = 1.0$ $J_{4,5} = 6.0$; $J_{4,6} = 1.0$ $J_{5,6} = 10.8$; $J_{8,1'} = 12.0$ $J_{1,2'} = 15.2$
(9b) 7% [c]	306 (3 400) 254 (18 200)	6.26 (M)	2.74 (dD)	3.84 (dD)	4.17 (M)	2.60 (dD)	4.52 (dD)	7.16 (M)				2.87 bis 3.16	6.33 6.53	$J_{1,2} = 2.9$; $J_{1,9} = 3.0$ $J_{1,3} = 2.0$; $J_{2,3} = 5.5$ $J_{6,7} = 5.0$; $J_{6,8} = 1.4$ $J_{7,8} = 9.8$; $J_{7,9} = 2.0$ $J_{8,9} = 4.0$
(10b) 14% [c]	240 (8 400)		6.32 (M) 6.44 (M)	4.24 (M)	4.08 (M)	3.97 (M)	4.08 (M)	6.72 (M)				2.58 bis 2.85	6.18 6.18	
(11a) 166–168 10%	380 (39 700) 253 (S, 12 800)	5.18 (D)			4.97 (D)		3.94 (dD)	3.68 (dD)	3.34 (D)	2.48 (D)		2.51 bis 3.00	6.61 6.71	$J_{1,8} = 6.5$; $J_{5,9} = 7.0$ $J_{8,9} = 7.0$; $J_{1,2'} = 11.5$
(11b) 196–197 21%	361 (28 800) 269 (10 400)	5.23 (D)			5.02 (D)		4.00 (dD)	3.72 (dD)	3.33 (D)	2.51 (dD)	3.43 (D)	2.64 bis 3.06	6.39 6.61 6.65 6.77	$J_{1,8} = 6.5$; $J_{5,9} = 6.5$ $J_{8,9} = 6.5$ $J_{1,2'} = 11.5$ $J_{2,3'} = 15.0$
(12a) 124–127 (Zers.) 100%	330 (S, 1 700) 261 (17 300) [d]		2.82 (D)	4.27 (dD)	4.19 (dD)	4.02 (D)	5.28 (D)		3.71 (D)			2.73 bis 3.19	6.60 6.81	$J_{3,4} = 7.5$; $J_{4,5} = 11.0$ $J_{5,6} = 7.0$; $J_{8,1'} = 10.5$
(12b) 141–143 (Zers.) 100%	330 (4 300) 293 (4 700) 285 (S, 6 500) 256 (19 500) [d]		2.50 (D)		3.37–3.60 Multipletts		5.36 (D)		3.70 (dD)	3.21 (D)		2.54 bis 2.70	6.09 6.22	$J_{3,4} = 7.8$; $J_{8,1'} = 9.0$ $J_{1,2'} = 15.5$

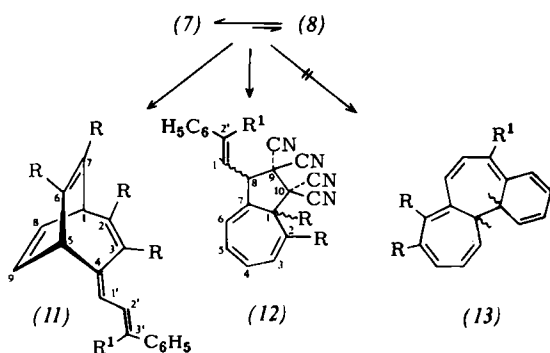
[a] In Acetonitril. [c] Aceton-sensibilisiert. [d] Eventuell zum Teil dissoziiert.

[b] (5a) in $CDCl_3$, 60 MHz; (5b) in CCl_4 , 60 MHz; (7a) und (10b) in CCl_4 , 220 MHz; (7b), (11a), (11b), (12a) in C_6D_6 , 220 MHz; (8a) in CCl_4 , 100 MHz; (8b) in C_6D_6 , 100 MHz; (9b) in C_6D_6 , 60 MHz; (12b) in $CDCl_3$, 220 MHz. – Bei den 220-MHz-Spektren beträgt die Fehlergrenze der Kopplungskonstanten ± 0.5 Hz.

Photogleichgewicht^[6] liegt bei 87% (7b) und 13% (8b)]. Daneben werden chromatographisch (SiO₂, Benzol) 20% eines Gemisches der Dihydroazulene (9b) und (10b) (1:2) gewonnen, wobei (10b) aus (9b) hervorgeht und beim Erhitzen dieses quantitativ zurückliefert. Wie Kontrollversuche belegen, entsteht (9b) nicht aus (7b) oder (8b); auf welcher Vorstufe der Ringschluß erfolgt, ist indes noch ungewiß^[9].

Bei den direkten Belichtungen von (5a) und (5b) (CH₃CN; ansonsten gleiche Bedingungen) werden nur die Produkte (7a) und (8a) bzw. (7b) und (8b) mit geringfügig differierenden relativen Anteilen erhalten^[11]. Auch hier treten die zu (7) und (9) isomeren Folgeprodukte des durch 6/7-Überbrückung in (5) entstehenden Diradikals nicht in nachweisbaren Mengen auf.

Die Strukturen (5), (7), (8), (9) und (10) sind durch Elementaranalyse und die zum Teil typischen spektralen Daten (Tabelle) charakterisiert; zusätzlich wurden sie durch Additionsreaktionen oder Oxidation zu den entsprechenden Azulenen^[10] bestätigt. (7a) und (7b) setzen sich mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester erst in einem Temperaturbereich um, in welchem deren thermische Isomerisierung^[10] bereits sehr rasch ist; für die deshalb nur in mäßigen Ausbeuten isolierten Addukte wurden die aus einer [4+2]-Addition resultierenden Strukturen (11a) bzw. (11b) spektroskopisch gesichert. Tetracyanäthylen wird bei 20 °C rasch und praktisch quantitativ zu den [8+2]-Addukten (12a) bzw. (12b) addiert^[12]. Die sterisch nicht unplausibel erscheinende [_x2_s+_x10_s]-Addition an die *s-cis*-Konformationen zu Heptalen-Derivaten findet nicht statt. Auch eine weitere, an die Synthese der vinylogenen Heptafulvene geknüpfte Erwartung wurde nicht erfüllt: Unter mehrfach variierten Bedingungen läßt sich keine photochemische Cyclisierung zu anellierten Heptalen-Derivaten [z. B. (13)] erreichen.



Eingegangen am 5. November 1971 [Z 540a]

[1] Photochemische Umwandlungen, 46. Mitteilung. – 45. Mitteilung: W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 54, 2571 (1971).

[2] H. D. Martin u. D. Forster, *Angew. Chem.* 84, 65 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 54 (1972).

[3] H. Prinzbach u. J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* 53, 2201 (1970); H. Prinzbach u. M. Thyges, *Chem. Ber.* 104, 2489 (1971); G. Kaupp, *Angew. Chem.* 83, 361 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 340 (1971).

[4] D. J. Bertelli, C. Golino u. D. L. Dreyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3329 (1964).

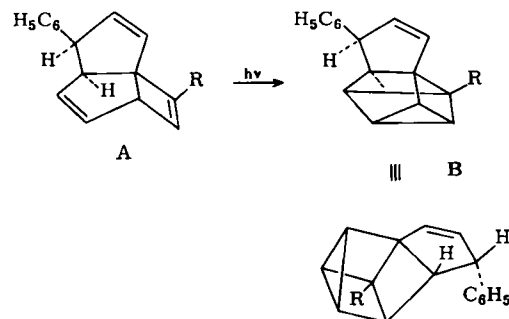
[5] J. Thiele u. H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem.* 348, 9 (1906).

[6] Hanovia-450-W-Hg-Hochdruckbrenner, CH₃CN, Pyrexfilter.

[7] Eine quantitative Isomerisierung von (6a) zu (5a) [8] und/oder (7a) ist wenig wahrscheinlich.

[8] G. Kaupp u. H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 52 (1969).

[9] Zwischenprodukte der Struktur A können ausgeschlossen werden. Wir haben A (R = CO₂CH₃) auf anderem Wege synthetisiert [10]; es



liefert sowohl bei direkter als auch bei sensibilisierter Belichtung ziemlich einheitlich das Homoprismen-Derivat B.

[10] H. Prinzbach u. H.-J. Herr, *Angew. Chem.* 84, 117 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Heft 2 (1972).

[11] Vgl. das unterschiedliche Ergebnis im Falle der anellierten Methylennorbornadiene: W. Eberbach, P. Würsch u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 53, 1235 (1970). Nach jüngsten Befunden verläuft die Isomerisierung ausschließlich über eine primäre Bindungsbildung im Norbornadien-Gerüst (W. Mehnert, Staatsarbeit, Universität Freiburg 1971).

[12] W. v. E. Doering u. D. W. Wiley, *Tetrahedron* 11, 183 (1960); M. Oda u. Y. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 213, 1920 (1970).

Sesquifulvalene aus Dihydrofulvalenen^{[1][**]}

Von Horst Prinzbach und Hubert Sauter^[*]

Geeignet substituierte Sesquifulvalene haben als Polypartnere bei der Synthese σ -überbrückter Annulene präparative Bedeutung erlangt^[1]. Mit der an der Photoisomerisierung vinyloger Methylennorbornadiene in vinyloge Heptafulvene^[3] orientierten Darstellung des 1,2-Bis(methoxycarbonyl)-8,9-diphenyl-sesquifulvalens (8) haben wir einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsklasse erschlossen.

Die Kondensation des Hydroxy-diphenylcyclopentenons (3)^[4] mit Cyclopentadien unter Standardbedingungen^[5] liefert in 70% Ausbeute das Dihydrofulvalen (4). Nach schonender Dehydratisierung über Al₂O₃ erhält man 2,3-Diphenyl-fulvalen (1) rein in Lösung^[6]; die Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an (1) ergibt jedoch wegen der raschen Dimerisierung des Fulvalens^[7] sowie wegen der Bildung von 1:2-Addukten keine ausreichende Ausbeute an Cyclopentadienylden-norbornadien (2). Demgegenüber setzt sich (4) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in einer Gesamtausbeute von mindestens 90% zu einem Gemisch (ca. 1:1) der Addukte (5) und (6) um; letztere können chromatographisch [Al₂O₃, basisch, deaktiviert mit 10% H₂O (Woelm), Benzol/CH₂Cl₂ (1:1)] getrennt werden. Die säurekatalysierte Dehydratisierung zu dem in gelben Kristallen isolierten (2) verläuft mit 60–70%.

Nach bisherigen Befunden weicht das elektronisch angeregte Polyen (2) dem Übergang in (8) zum Teil in Nebenreaktionen aus. Während die direkte Belichtung (Äther, Pyrex-Filter, Hanau-Q-81-Hg-Hochdruckbrenner) neben höhermolekularen Produkten nur Spuren an (8) erbringt, können bei der sensibilisierten Reaktion (Aceton) immerhin noch ca. 10% (8) isoliert werden. Fast quantitativ ist dagegen die Umlagerung von (5) und (6), entweder ein-

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

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