

wurden (+)-**1a** und (-)-**1a** durch Flüssigkeits-Chromatographie an gequollener Triacetylcellulose^[7] unter Lichtausschluß angereichert^[8]. Ethanolische Lösungen der Enantiomere racemisieren im Dunkeln nicht.

Dagegen werden die gelben Lösungen von **1** durch Einwirkung von Tageslicht dunkelrot. **1a** reagiert schneller als **1b**. Abbildung 1 zeigt die Veränderung im UV/VIS-Spektrum am Beispiel von **1a**. Durch ¹H-NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß sich **1a** bei Bestrahlung (Sonnenlicht oder Glühbirne OSRAM HWLS 500 W) ausschließlich und vollständig in **2a**^[6] umwandelt. Auch bei längerer Bestrahlungsdauer (44 h) bleibt **2a** unverändert. **1b** verhält sich anders: Die Belichtung führt nicht nur zu **2b**^[6], sondern auch zu Folgeprodukten, die sich im Elektronenspektrum durch neue Banden bei 260, 295 und 315 nm zu erkennen geben, während die charakteristischen Banden (483 nm für **2b** und 385 nm für **1b**) bei andauernder Bestrahlung verschwinden.

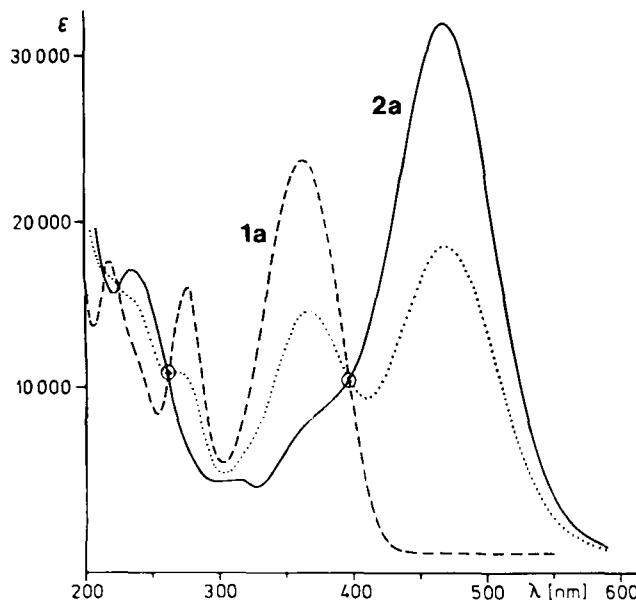


Abb. 1. Photochromie von **1a** in Acetonitril ($c = 4.9 \cdot 10^{-5}$ mol/L), Bestrahlung durch Tageslicht. (---) Start, (···) nach 1 min, (—) nach 7 min.

Nach den spektroskopischen Daten haben die bei den photochemischen Umwandlungen von **1** entstehenden und längerwellig absorbierenden Verbindungen die Heptafulvenstruktur **2**^[6, 9]. Charakteristisch für **2** sind die intensitätsstarken Banden der Nitril-Gruppen bei 2220 cm^{-1} im IR-Spektrum und die Absorptionsbande bei $\lambda = 467\text{ nm}$ für **2a** und 483 nm für **2b** im UV-Spektrum. In Einklang damit sind auch Änderungen der chiroptischen Eigenschaften. Beispielsweise verschwinden beim Stehen einer Acetonitril-Lösung von (+)-**1a** im Tageslicht im CD-Spektrum die Banden bei 220 nm ($\Delta\epsilon = +6.5\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 275 nm ($\Delta\epsilon = -6.9\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 365 nm ($\Delta\epsilon = +1.7\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[10].

Die Heptafulvene **2** wiederum sind thermolabil. **2a** ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L in CH_3CN) lagert sich im Dunkeln in 70 h bei 25°C quantitativ in **1a** um. Dieser elektrocyclische Ringschluß erfordert unter gleichen Bedingungen bei **2b** 16 h ; auch bei dieser Reaktion kann die Bildung eines Nebenprodukts mit der UV/VIS-Bande bei 315 nm beobachtet werden. Im Gegensatz zu **1b**/**2b** verläuft die chemische Oszillation zwischen **1a** und **2a** auch bei längeren Reaktionszeiten ohne Verluste. So wurde auch nach 15 maligem

Oszillieren bei Raumtemperatur keine Verminderung der Extinktionswerte gefunden.

Eingegangen am 8. August,
ergänzt am 8. Oktober 1984 [Z 957]

- [1] G. H. Brown in A. Weissberger: *Techniques of Chemistry*, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York 1971; J. H. Day, *Chem. Rev.* 63 (1963) 65.
- [2] Vgl. R. R. Hautala, R. B. King, C. Katal: *Solar Energy, Chemical Conversion and Storage*, Humana Press, Clifton, NJ 1979, S. 333.
- [3] Ausschnittweise vorgetragen bei der Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Osaka, August 1984; T. Knöchel, P. Kölbl, J. Daub, Abstr. S. 391.
- [4] J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer, K. M. Rapp, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] A. Bäumler, J. Daub, W. Pickl, W. Rieger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [6] **5a**: farbloser Feststoff, $F_p = 119-124^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2250, 1605, 1505\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (Hauptprodukt, 60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.20$ (m; 1 H, 8-H), 3.25 (s; 3 H, OCH_3), 3.70 (d, $J = 3.8\text{ Hz}$; 1 H, 2-H), 3.88 (s; 3 H, ArOCH_3), 4.35 (d, $J = 3.8\text{ Hz}$; 1 H, 3-H), 5.72 (dd, $J = 9.4, 4.0\text{ Hz}$; 1 H, 8-H), 6.15-6.84 (m; 4 H, 4-H bis 7-H), 7.00 und 7.73 (Aryl-H). - **5b**: **5b** - **1a**: zitronengelbe Kristalle, $F_p = 125-126^\circ\text{C}$ (MeOH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1605, 1585\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.77$ (m; 1 H, 8-H), 3.86 (s; 3 H, OCH_3), 5.81 (dd, $J = 10.3, 3.8\text{ Hz}$; 1 H, 8-H), 6.29 (m; 2 H, 4-H, 7-H), 6.44 (dd, $J = 10.5, 6.0\text{ Hz}$; 1 H, 5-H), 6.55 (m, $J = 10.5\text{ Hz}$, $J = 6.3\text{ Hz}$, $J = 0.8\text{ Hz}$; 1 H, 6-H), 6.76 (s; 1 H, 3-H), 6.99 und 7.67 (Aryl-H); UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 365$ (4.4), 275 (4.2), 220 (4.2) nm. - **1b**: gelbe Kristalle, $F_p = 145-146^\circ\text{C}$ (MeOH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1580, 1570, 1330\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.84$ (m; 1 H, 8-H), 5.83 (dd, $J = 10.3, 3.8\text{ Hz}$; 1 H, 8-H), 6.35 (m; 1 H, 7-H), 6.56 (m; 3 H, 4-H bis 6-H), 7.07 (s; 1 H, 3-H), 7.90 und 8.33 (Aryl-H); UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 385$ (4.2), 235 (4.0) nm. - **2a**: IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 2850, 2220, 1605\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.87$ (s; 3 H, OCH_3), 5.94, 6.30, 6.70 (m; 6 H, Fulven-H), 6.27 (s; 1 H, 8-H), 6.97 und 7.38 (Aryl-H); UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 467$ (4.5), 237 (4.2) nm. - **2b** wurde nicht isoliert, sondern nur in den jeweiligen Meßlösungen angereichert: IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 2220, 1710\text{ cm}^{-1}$; UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 483$ (4.1).
- [7] H. Häkli, M. Mintas, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2028.
- [8] Niederdruckchromatographie mit Ethanol (96%), (+)-**1a** hat das kleinere Retentionsvolumen.
- [9] Vergleichbare 8-Vinylheptafulvene: C. Jutz, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2050; H. Tsuruta, T. Sugiyama, T. Mukai, *Chem. Lett.* 1972, 185.
- [10] Chiroptische Eigenschaften anderer Dihydroazulene siehe T. Knöchel, W. Pickl, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 337.

Hinweis auf die Existenz des ersten Phosphathioketens**

Von Rolf Appel*, Peter Fölling, Lothar Krieger, Mustafa Siray und Falk Knöchel

Die Zahl der Verbindungen mit cumulierten Doppelbindungen unter Beteiligung von λ^3 -Phosphor mit Gruppen wie $-\text{P}=\text{C}=\text{O}^{[1]}$, $-\text{P}=\text{C}=\text{N}^{[2]}$, $-\text{P}=\text{C}=\text{C}^{[3]}$ und $-\text{P}=\text{C}=\text{P}^{[3b, 4]}$ ist in jüngster Zeit sprunghaft angewachsen. Jetzt konnten erstmals Hinweise auf die Existenz einer Verbindung mit der $-\text{P}=\text{C}=\text{S}$ -Sequenz gefunden werden.

Wie bei der Synthese des ersten stabilen Phosphaketen^[1b] haben wir 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-bis(trimethylsilyl)phosphan **1** mit Thiophosgen in Dioxan umgesetzt. Auf Zusatz von Acetonitril fallen rote Kristalle aus, bei denen es sich nach Elementaranalyse, Molmassebestimmung, NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen sowie einer Röntgen-Strukturanalyse um das Dimer **3** des Phosphathioketens **2** handelt^[5] (Abb. 1) [Reaktionen (a) und (b)]. Das dabei als Zwischenprodukt angenommene **2** dimerisiert wie Ketene^[6] in einer unsymmetrischen [2 + 2]-Cycloaddition.

[*] Prof. Dr. R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, Dr. M. Siray, Dr. F. Knöchel Anorganisch-chemisches Institut der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 35. Mitteilung. - 34. Mitteilung: R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, F. Knöchel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895.

Anders verhalten sich Phosphaketene: Die Dimerisierung von *tert*-Butylphosphaketen verläuft symmetrisch an der PC-Doppelbindung^[1a], und beim stabilen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphaketen konnte bisher keine Dimerisierung, stattdessen aber eine Trimerisierung zu einem fünfgliedrigen Heterocyclus unter Eliminierung eines Moleküls CO beobachtet werden^[7].

Einen zusätzlichen Hinweis auf die intermediäre Bildung des offenbar sehr reaktiven **2** liefern Versuche, bei denen **3** in Gegenwart des Phosphans **4** bestrahlt wurde [Reaktion (c)]. Dabei bildet sich das 1,3-Diphosphapropen **5**^[8] vermutlich durch Addition von **4** an das durch Cycloreversion von **3** gebildete **2**. Die Struktur von **5** ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[8b] gesichert (Abb. 2); im

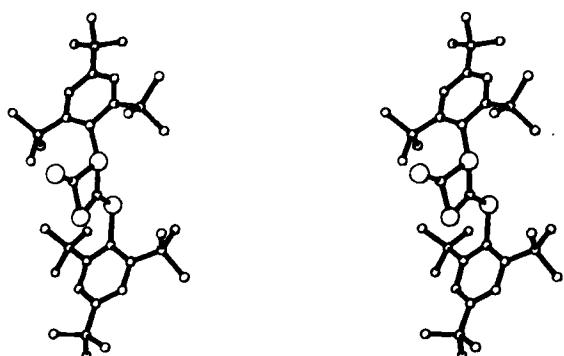


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **3** im Kristall.

Kristall und in Lösung kann eine SH/PH-Tautomerie zu einem symmetrischen Diphosphathioharnstoff ausgeschlossen werden. Neben der symmetrischen lässt sich auch die unsymmetrische Spaltung des Vierringes von 3 beobachten. Bei der in Abwesenheit des Phosphans 4 durchgeföhrten UV-Bestrahlung von 3 fällt neben Schwefelkohlenstoff das 1,3-Diphosphaallen 6^[3a,4] an [Reaktion (d)]. Analog verläuft die Spaltung von Diketen in Allen und CO₂^[9].

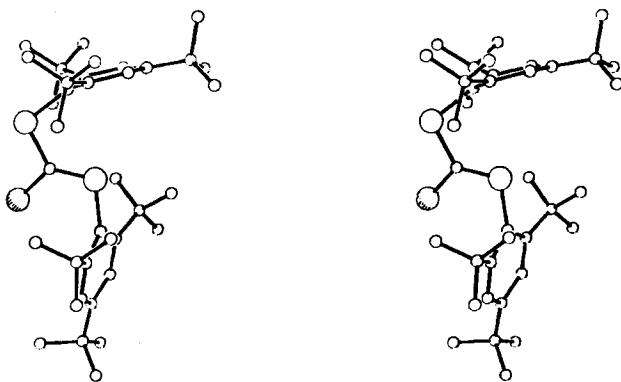
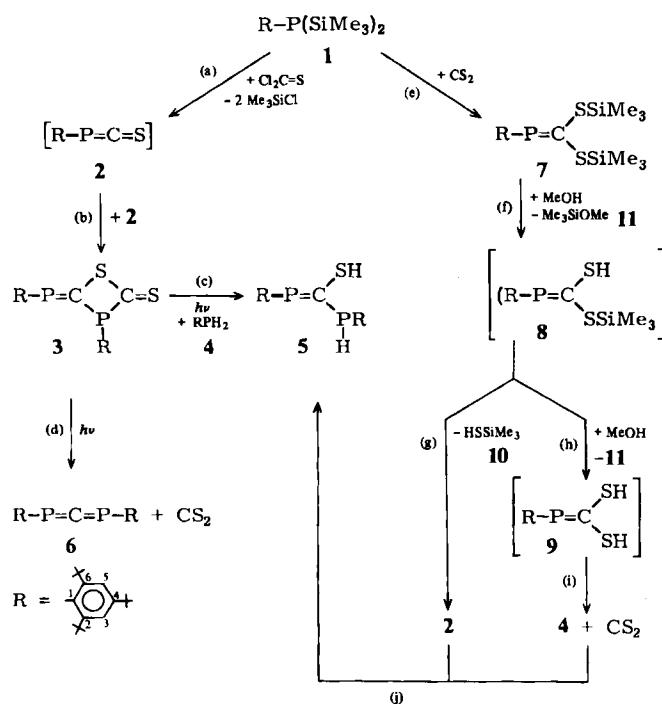


Abb. 2. Stereobild der Struktur von 5 im Kristall.

Eine unabhängige Synthese des gut isolierbaren **5** gelang durch vorsichtige Methanolyse des nach *Becker* et al.^[10] aus **1** mit Schwefelkohlenstoff erhältlichen [Bis(silylthio)methylen]phosphans **7**^[11] [Reaktion (e)]. Wir nehmen an, daß unter Abspaltung von Methoxytrimethylsilan **11** und dem Silanthiol **10** intermediär ebenfalls das Phosphathioketen **2** entsteht, mit **8** als Zwischenprodukt [Reaktionen (f) und (g)]. In den Reaktionen (h) und (i) bildet sich aus **8** durch Methanolyse das Dithiol **9**, das in das Phosphan **4** und Schwefelkohlenstoff zerfällt. **2** reagiert mit **4** zum 1,3-Diphosphapropen **5** [Reaktion (j)].

Das Phosphaallen **6** und Methoxytrimethylsilan **11** wurden durch Vergleichsproben identifiziert. Nach Weg (i) gebildeter Schwefelkohlenstoff und der bei der Hydrolyse von **10** entstehende Schwefelwasserstoff konnten mit Hilfe von Dräger-Prüfröhrchen nachgewiesen werden.

Eingegangen am 8. August,
ergänzt am 8. Oktober 1984 [Z 959]

[1] a) R. Appel, W. Paulen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2639; b) *Angew. Chem.* 95 (1983) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 785.

[2] O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4933.

[3] a) M. Yoshifushi, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809; b) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619.

[4] a) M. Yoshifushi, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689; b) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 618; *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687.

[5] a) 3: Zers. bei 160°C, MS (70 eV): m/z 640 (0.4%, M^+), Molmasse berechnet: 640, gefunden: 622 (Dampfdruck). - ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.203 MHz, CDCl_3 , Standard 85proz. H_3PO_4): δ = +68.9 (d, ${}^2\text{J}(\text{PP})$ = 60.9 Hz, $\text{C}-\text{P}(\text{Aryl})-\text{C}$), +228.6 (d, ${}^2\text{J}(\text{PP})$ = 60.9 Hz, $\text{C}=\text{P}(\text{Aryl})$). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22.628 MHz, CDCl_3): δ = 31.1 – 38.9 (tBu), 122.1 – 158.3 (aromat.), 171.7 (dd, $J(\text{PC})$ = 24.1, $J(\text{PC})$ = 73.2 Hz; $\text{P}=\text{C}-\text{P}$), 239.8 (dd, $J(\text{PC})$ = 31.5, ${}^3\text{J}(\text{PC})$ = 18.3 Hz; $\text{C}=\text{S}$). Röntgen-Strukturdaten von 3: P_1 , a = 1061.3(3), b = 1105.3(3), c = 1733.8(4) pm, α = 101.15(2), β = 97.77(2), γ = 96.96(2) $^\circ$, V = 1954.1 \cdot 10^6 pm 3 , ρ_{er} = 1.09 g/cm 3 , Z = 2. Direkte Methoden (SHELXL-XT), 3753 Reflexe, R = 0.065. Geometrie: Der Vierring ist um 18° um die CC-Diagonale geknickt, die Alkylgruppen sind um 79° und 80° gegen den Vierring verdreht; Winkel an P und S im Ring 84 bzw. 86°, an beiden C 94°, Abstände [pm]: SC 178/179, PC 181/181, exocyclic: $\text{C}=\text{S}$ 160, $\text{C}=\text{P}$ 167; Winkel an P 99°. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51026, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] Beilstein E III/IV, 17, 4297, Springer, Berlin 1975.

[7] R. Appel, W. Paulen, unveröffentlicht.

[8] a) 5: Zers. 130°C, MS (70 eV): m/z 598 (M^+ , 0.07%), 541 ($M^+ - t\text{Bu}$, 0.55), 277 (Aryl PH^+ , 71), 264 ($M^+ - \text{ArylPh-}t\text{Bu}$, 48), 57 ($t\text{Bu}^+$, 100). - IR (KBr): 2520 (SH), 2420 cm $^{-1}$ (PH). - ${}^{31}\text{P}$ -NMR (32.19 MHz, C_6H_6 , Standard 85proz. H_3PO_4): δ = -47.1 (dd, ${}^2\text{J}(\text{PP})$ = 235, $J(\text{PH})$ = 232 Hz; $\text{P}=\text{C}-\text{P}$), 240.9 (d, ${}^2\text{J}(\text{PP})$ = 235, ${}^3\text{J}(\text{PH})$ = 22 Hz; $\text{P}=\text{C}-\text{P}$). - ${}^1\text{H}$ -NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.25 (s, $s\text{-}t\text{Bu}$), 1.35 (s, $s\text{-}t\text{Bu}$), 1.50 (s, $s\text{-}t\text{Bu}$), 2.75 (d, ${}^3\text{J}(\text{PH})$ = 8 Hz, SH), 6.00 (dd, $J(\text{PH})$ = 235, ${}^3\text{J}(\text{PH})$ = 22 Hz; PH), 7.35

(s, Aryl). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 31\text{--}38$ ($t\text{Bu}$), 121–156 (aromat.), 175.5 (dd, $J(\text{PC}) = 71.7$, $J(\text{PC}) = 50.0$ Hz; $\text{P}=\text{C}-\text{P}$). – b) Röntgen-Strukturdaten von **5**: P_2/c , $a = 1060.1(2)$, $b = 1021.7(2)$, $c = 3463.6(9)$ pm, $\beta = 92.29(2)$ °, $V = 3748.8 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.06$ g/cm 3 , $Z = 4$. Direkte Methoden (SHELXTL), 4736 Reflexe, $R = 0.059$ ($R_{\text{w}} = 0.048$). Geometrie: SCP_2 -Einheit planar und um 81 und 82° gegen die Arylgruppen verdreht, Abstände [pm]: SC 176, PC 185, $\text{P}=\text{C}$ 168. Winkel[°]: $\text{R}-\text{P}=\text{C}$ 102, $\text{C}-\text{P}(\text{R})\text{H}$ 100. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung siehe [5b].

[9] J. T. Fitzpatrick, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2236.

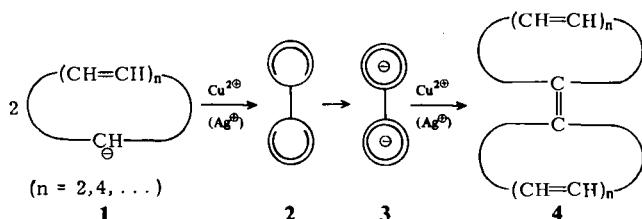
[10] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 463 (1980) 144.

[11] 7: $^{11}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.19 MHz, C_6D_6): $\delta = 249.1$. – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (13.549 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.92$ (s, SSiMe_3), 17.85 (d, $^3J(\text{PSi}) = 10.7$ Hz, SSiMe_3). – ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.58$ (s, SiMe_3), 0.80 (s, SiMe_3), 1.60 (s, $p\text{-tBu}$), 1.82 (s, $o\text{-tBu}$), 7.72 (s, Aryl). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.7$ (d, $^4J(\text{PC}) = 5.1$ Hz, SSiMe_3), 2.7 (s, SSiMe_3), 31.4 (s, $\text{C}-(\text{Me})_3$), 32.6 (d, $^4J(\text{PC}) = 6.9$ Hz, $\text{C}-\text{CH}_3$), 34.9 (s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 37.9 (s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 121.7 (s, C3), 139.4 (d, $J(\text{PC}) = 60.8$ Hz, C1), 150.3 (s, C4), 153.0 (d, $^2J(\text{PC}) = 1.7$ Hz, C2), 168.5 (d, $J(\text{PC}) = 69.7$ Hz, $\text{P}=\text{C}$).

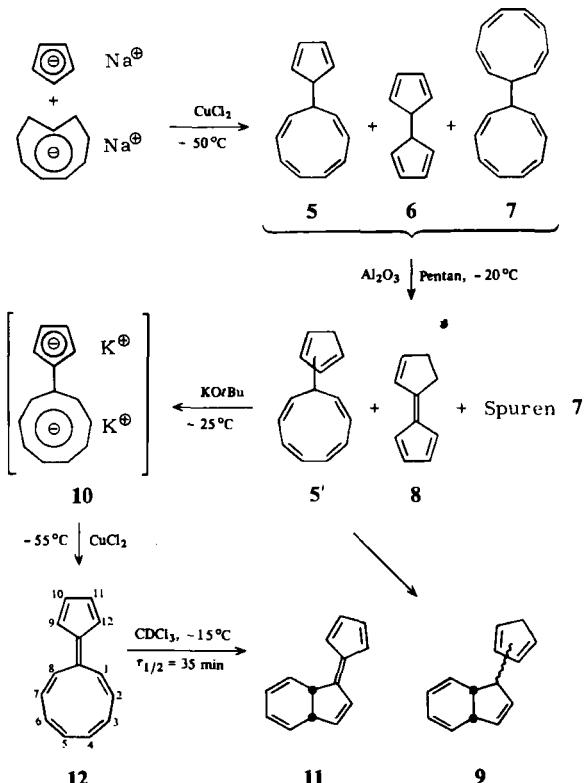
Nonapentafulvalen durch oxidative Kupplung von Cyclononatetraenid und Cyclopentadienid**

Von André Escher und Markus Neuenschwander*

Pentafulvalene^[1] sind nach Doering durch Umsetzung von Cyclopentadieniden mit Iod, Deprotonierung und nachfolgende Oxidation mit O_2 zugänglich^[2], doch ist die Luftoxidation oft problematisch. Wir berichteten kürzlich über die oxidative Kupplung von Hückel-Anionen **1** mit Ag^+ - oder Cu^{II} -Salzen^[3]. Die fast quantitativ gebildeten Dihydrofulvalene **2** werden nach der Deprotonierung zu **3** erneut mit Ag^+ oder Cu^{II} umgesetzt. Nach diesem Verfahren konnte das reaktive Pentafulvalen **4** ($n = 2$)^[2] angereichert und NMR-spektroskopisch untersucht werden^[3]. Die Methode ist neuerdings auch zur Synthese des 2,5-Di-*tert*-butylcyclopenta[*a*]pentalenid-Ions herangezogen worden^[4]. Wir beschreiben im folgenden die erste Synthese von Nonapentafulvalen **12** (9-(2,4-Cyclopentadienyliden)-1,3,5,7-cyclononatetraen)^[1].



Werden je 1 mmol Na-Cyclopentadienid (Na-CPD) und *cis,cis,cis,trans*-Na-Cyclononatetraenid (Na-CNT)^[5] in 10 mL Tetrahydrofuran (THF) bei -50°C mit 2.2 mmol CuCl_2 umgesetzt, so entsteht ein Gemisch der Dihydrofulvalene **5**, **6** und **7**^[6,3] im Verhältnis 5:4:1 (Berechnung aus NMR und GC, Ausbeute 85%). Werden dagegen 5 mmol Na-CPD und 1 mmol Na-CNT mit 6.6 mmol CuCl_2 in THF gekuppelt, so enthält das Produktgemisch neben **5** und **6** (Verhältnis 1:4) nur noch Spuren von **7**. Zur Tautomerisierung $5 \rightleftharpoons 5'$ und $6 \rightarrow 8$ wird das Gemisch bei -20°C mit Aluminiumoxid (basisch I) behandelt. Bei der



Chromatographie an Silicagel (Pentan, -20°C) lassen sich die tautomeren **9**-(Cyclopentadienyl)-1,3,5,7-cyclononatetraene **5'** vom langsamer wandernden roten Dihydrofulvalen **8**^[7,3] trennen (70% Ausbeute bezogen auf CNT). Die Struktur von **5'** wird durch die spektroskopischen Daten sowie die bei 20°C rasche Cyclisierung $5' \rightarrow 9$ belegt.

Zur Synthese von **12** wird **5'** in THF bei -25°C mit Kalium-*tert*-butoxid deprotoniert, wobei das farblose Dikaliumumsalz **10** ausfällt. Erneute Umsetzung mit CuCl_2 bei -55°C ergibt eine rote Suspension, die durch Filtration (Silicagel, Pentan) und Einengen bei -50°C aufgearbeitet wird; Ausbeute an **12** ca. 30% bezogen auf **5'**. – Nonapentafulvalen **12** ist ein roter Kohlenwasserstoff, der bei -50°C kristallisiert, jedoch so reaktiv ist, daß eine Umkristallisation bisher noch nicht gelungen ist. Bei -15°C cyclisiert **12** in CDCl_3 laut NMR-Spektrum mit einer Halbwertszeit von ca. 35 min zu **11**. Somit ist **12** sogar noch reaktiver als Nonafulven^[8].

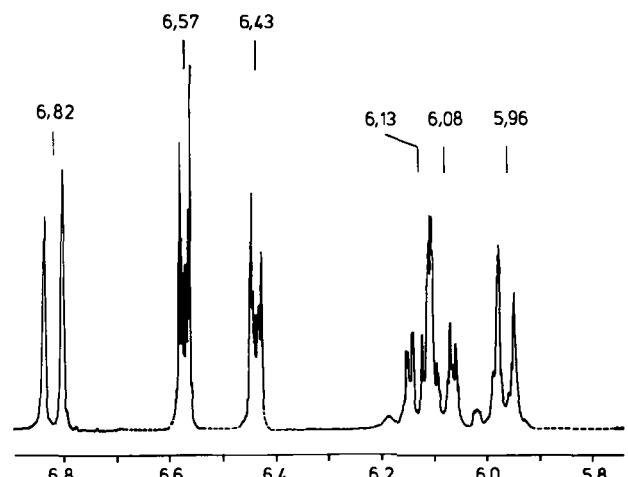


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **12** (360 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -40°C ; δ -Werte). Unterbrechungen in der Nähe von $\delta = 5.85$, 6.4, 6.5 und 6.65: Das Original-Spektrum enthält die Signale von 9% **11**.

[*] Prof. Dr. M. Neuenschwander, Dipl.-Chem. A. Escher
Institut für Organische Chemie der Universität
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)

[**] Fulvene, Fulvalene, 41. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.402-0.82) sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, unterstützt. Die Hochfeld-NMR-Spektren verdanken wir Dr. T. Jenny, Organisch-chemisches Institut, Universität Fribourg (Schweiz). – 40. Mitteilung: [3].