

Bicyclofulvene, XI¹⁾

Zur Frage der Spirokonjugation bei Spiro[cycloheptatrien-7,7'-norbornadien]

Achim Riemann^a, Reinhard W. Hoffmann *^a, Jens Spanget-Larsen^b und
Rolf Gleiter*^b

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^a,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg an der Lahn, und

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 1. März 1984

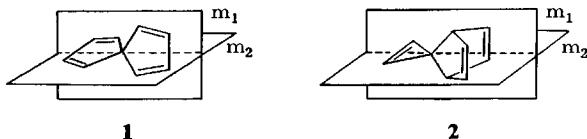
Die Titelverbindung **4** sowie die Derivate **5** und **6** wurden dargestellt. Die erste Bande im UV-Spektrum von **4** in *n*-Heptan zeigt eine hypsochrome Verschiebung um ca. 20 nm verglichen mit den Banden in **5** und **6**. Modellrechnungen mit der CNDO/S-CI-Methode zeigen, daß sowohl diese hypsochrome Verschiebung als auch die bathochromic Verschiebung der entsprechenden Bande von **2** im Vergleich zu **3** nicht auf Spirokonjugation beruht. Die Thermolyse von **4** ergibt neben Benzol Heptafulvalen (**15**) und Fulvenallen (**16**). Diese Produkte machen eine Spaltung von **4** in Benzol und Cycloheptatrienyldien (**14**) wahrscheinlich.

Bicyclofulvenes, XI¹⁾

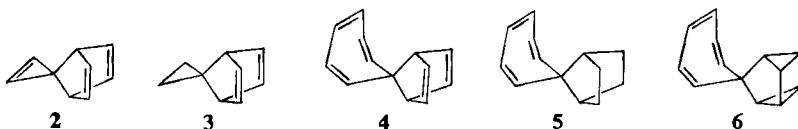
On the Question of Spiroconjugation in Spiro[cycloheptatriene-7,7'-norbornadiene]

The title compound **4** as well as the derivatives **5** and **6** have been prepared. The first band in the UV spectrum of **4** in *n*-heptane is blue-shifted by ca. 20 nm with respect to those of **5** and **6**. Model calculations with the CNDO/S-CI method indicate that this hypsochromic shift as well as the bathochromic shift of the corresponding band of **2** relative to that of **3**, cannot be explained by spiroconjugation. The thermolysis of **4** yields benzene, heptafulvalene (**15**), and fulveneallene (**16**). The latter products are probably derived from cycloheptatrienyldiene (**14**) as an intermediate.

Nach dem Konzept der Spirokonjugation²⁾ können spiranartig verknüpfte π -Teilsysteme, z.B. in **1**, miteinander in Wechselwirkung treten. Eine Wechselwirkung ist allerdings nur zwischen solchen Orbitalen der π -Teilsysteme möglich, die hinsichtlich der beiden Ebenen m_1 , m_2 die gleichen Symmetrieeigenschaften aufweisen.



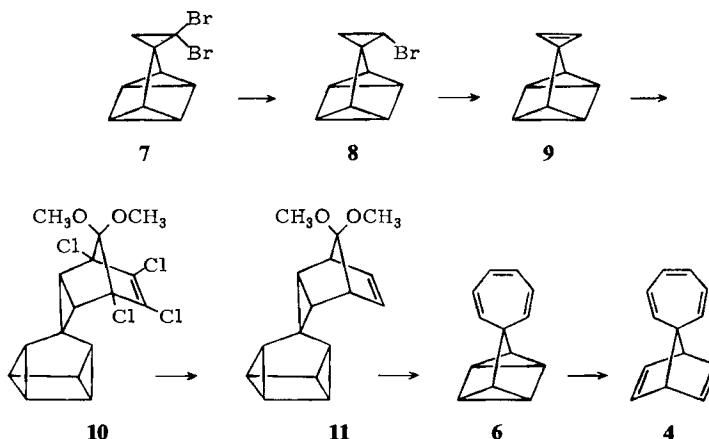
Butler und *Gupta*³⁾ haben nun vor kurzem vorgeschlagen, daß eine zur Spirokonjugation homologe Situation im Spiran **2** vorliegen könnte. Hier tritt an die Stelle eines einfachen π -Teilsystems das homokonjugierte Norbornadien-System⁴⁾. Die bathochrone Verschiebung der UV-Absorption von **2** ($\lambda_{\max} = 221$ nm) relativ zu **3** ($\lambda_{\max} = 207$ nm) wurde als ein Hinweis auf Spiro-Konjugation in **2** gedeutet³⁾.



Ähnliche konjugative Wechselwirkungen sollten z. B. im Spiro[cycloheptatrien-7,7'-norbornadien] **4** vorliegen. Um diese Hypothese zu überprüfen, haben wir das Spiran **4** und die Vergleichsverbindungen **5** und **6** dargestellt. Wir berichten hier über unsere Bemühungen, Aussagen über das Ausmaß einer Spirokonjugation in **2** und **4** zu gewinnen.

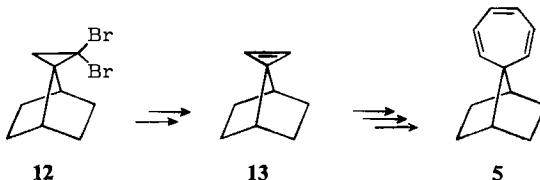
Synthese von Spiro[1,3,5-cycloheptatrien-7,7'-(2,5]norbornadien] (4)

Bei der von uns ins Auge gefaßten Synthese von **4** sollte vom Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst ausgegangen werden, so daß ein spiro-verknüpfter Cycloheptatrien-Ring aufgebaut werden mußte. Dabei griffen wir auf die Reaktionsfolge von *Battiste*⁵⁾ zurück, die wir bei der Darstellung des 7,7-Dimethylcycloheptatriens schon einmal erfolgreich benutzt hatten⁶⁾. So wurde ausgehend von der Dibrom-Verbindung **7** durch Reduktion mit Tributylzinnhydrid und Behandeln mit Kalium-*tert*-butylat das Cyclopropen **9** (73%) gewonnen. Auf gleichem Wege wurde **9** kürzlich auch von *Butler* und *Gupta*³⁾ hergestellt.



Dieser hochgespannte Kohlenwasserstoff zersetzt sich bzw. polymerisiert beim Erhitzen explosionsartig. Die Diels-Alder-Reaktion von **9** zu **10** (68%), die Enthalogenierung zu **11** (67%) mit Natrium/Ethanol und die Überführung in das Spiran **6** (84%) durch wäßrige Perchlorsäure verliefen erwartungsgemäß. Das Quadricyclan-Gerüst in **6** wurde dann mit $(Ph_3Sb)_2PdI_2$ ⁷⁾ zum Norbornadien-System isomerisiert (90%).

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß für den Cycloheptatrien-Teil in **4** ein Vergleichs- und Bezugssystem benötigt wurde. Dazu wurde **5** in analoger Weise ausgehend von der Dibrom-Verbindung **12** über das Cyclopropen **13**³⁾ dargestellt.



UV-Spektren der Verbindungen 2 – 6

UV-Daten von **2** – **6** sind in der Tabelle aufgeführt. Gegenüber dem Spektrum von **3**, das vergleichbar ist mit dem von Norbornadien⁸⁾, zeigt das Spektrum von **2** eine bathochromie Verschiebung von 14 nm. Die Deutung dieses Befundes durch *Butler* und *Gupta* wird aber nicht von unseren CNDO/S-CI⁹⁾-Rechenergebnissen unterstützt: Eine Analyse der Orbitallagen von **2** und **3** (Abb. 1) zeigt, daß Spirokonjugation in **2** vernachlässigt werden kann. Vielmehr ist die bathochromie wahrscheinlich mit einem

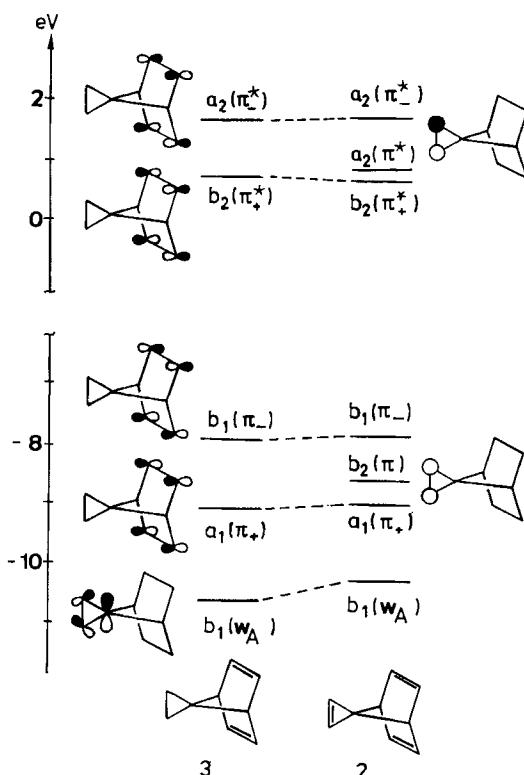


Abb. 1. Orbitallagen für **2** und **3**, berechnet nach der CNDO/S⁹⁾-Methode auf der Basis von MNDO-optimierten¹⁰⁾ Geometrien

Charge-Transfer-Übergang in **2** zu erklären; die schwache Absorption, berechnet bei 233 nm, entspricht der CT-Anregung $b_1(\pi_-) \rightarrow a_2(\pi^*)$, rotverschoben durch Wechselwirkung mit dem Cyclopropen $b_1(W_A) \rightarrow a_2(\pi^*)$ -Übergang.

Tabelle. UV-Maxima der Verbindungen **2–6**

	2	3	4	5	6
Lösungsmittel	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -Heptan	<i>n</i> -Heptan	<i>n</i> -Heptan
λ_{\max} in nm (ϵ)	221 (1090) ³⁾	207 (2200) ³⁾	240 (6350)	262 (2600)	258 (2900)
$\lambda_{\text{ber.}}^{\text{a)}}$	234 (0) 233 (0.01)	235 (0)	245 (0.09) 244 (0.02)	267 (0.10)	263 (0.09)

a) CNDO/S-Cl⁹⁾ auf der Basis von MNDO-optimierten¹⁰⁾ Geometrien; λ in nm (f).

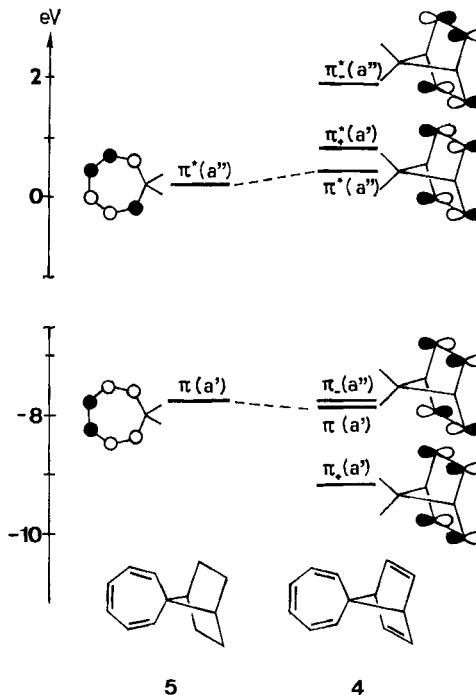


Abb. 2. Orbitallagen für **4** und **5**, berechnet nach der CNDO/S⁹⁾-Methode auf der Basis von MNDO-optimierten¹⁰⁾ Geometrien. Nur das HOMO und LUMO des Cycloheptatrien-Teils sind angedeutet

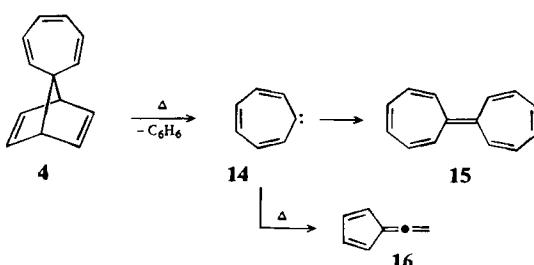
Die langwellige Absorption von **5** und **6** entspricht in Lage und Extinktion der des unsubstituierten Cycloheptatriens ($\lambda_{\max} = 261$ nm, $\epsilon = 3100$)¹¹⁾. Dagegen liegt die langwellige Absorption von **4** um rund 20 nm hypsochrom verschoben, wobei zugleich die Extinktion deutlich erhöht ist. Die Verschiebung ist wahrscheinlich nicht auf die Konformationsabhängigkeit des Cycloheptatrien-Chromophors zurückzuführen: Weil der annähernd gleichen Bindungswinkel an C-7 des Norbornadiens und des Nor-

bornans¹²⁾ darf man annehmen, daß auch **4** und **5** praktisch gleiche Bindungswinkel am Spirankohlenstoff aufweisen. Insofern sollte auch die Konformation des Cycloheptatrien-Ringes in **4** und **5** gleich sein. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die 400-MHz-¹H-NMR-Spektren des Cycloheptatrien-Teils von **4** und **5** im Detail übereinstimmende Aufspaltungsmuster zeigen, so daß sich die (konformationsabhängigen) Kopplungskonstanten um nicht mehr als 1 Hz unterscheiden können. Diese Befunde stimmen auch mit MNDO-Rechenergebnissen für **4** und **5** überein, nach denen der Torsionswinkel C1, C2, C3, C4 im Cycloheptatrien bei beiden Verbindungen etwa 35° beträgt.

Die in der Tabelle aufgeführten CNDO/S-CI-Rechenergebnisse zeigen aber gute Übereinstimmung mit dem Experiment. In jedem Fall entspricht die langwellige Absorption einem HOMO-LUMO-Übergang im Cycloheptatrien-System, in **4** in Kombination mit dem entsprechenden $\pi_{-}(a'') \rightarrow \pi_{+}^{*}(a')$ -Übergang des Norbornadien-Teils, was möglicherweise die erhöhte Extinktion erklären kann. Eine genauere Analyse der Orbitallagen (Abb. 2) zeigt, daß bei **4** relativ zu **5** sowohl das HOMO des Cycloheptatriens abgesenkt, als auch das LUMO angehoben ist, im Einklang mit der beobachteten hypsochromen Verschiebung des HOMO-LUMO-Überganges. Die Orbitalverschiebungen können nicht durch spiro-artige Konjugations-Effekte in **4** erklärt werden, sie scheinen eher durch geringfügig erhöhte $\sigma - \pi$ - und $\sigma^{*} - \pi^{*}$ -Wechselwirkungen in der Norbornan-Verbindung **5** hervorgerufen zu werden.

Thermolyse von Spiro[cycloheptatrien-7,7'-norbornadien] **4**

Das Spiran **4** sollte als Norbornadien-Derivat bei der Thermolyse entweder einen Retro-Diels-Alder-Zerfall erleiden oder die C-7-Brücke als Carben abspalten¹³⁾. Bei der Gasphasen-Thermolyse von **4** bei 300°C wurde letzteres beobachtet: Im Kondensat konnten ca. 80% Benzol und 38% Heptafulvalen (**15**) nachgewiesen werden. Bei dieser Reaktion sollte primär Cycloheptatrienylden (**14**) entstehen, das unter diesen Bedingungen zu **15** dimerisiert¹⁴⁾.



Führte man die Thermolyse von **4** bei 500°C aus, so entstand neben Benzol und **15** Fulvenallen (**16**) als bekanntes¹⁴⁾ Hochtemperatur-Folgeprodukt von Cycloheptatrienylden (**14**). Das Spiran **4** wird also in einheitlicher Reaktion in Benzol und **14** gespalten. Über die entsprechende Thermolyse von **2**¹⁵⁾ haben wir an anderer Stelle berichtet²²⁾.

Schlußbemerkungen

Unsere spektroskopischen Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß die Verschiebung der 1. Bande im UV-Spektrum von **2** und **4** nicht auf Spirowechselwirkung beruht. Unsere Untersuchungen bestätigen frühere Aussagen¹⁶⁾, daß zu einer meßbaren Spirowechselwirkung zwei Voraussetzungen notwendig sind:

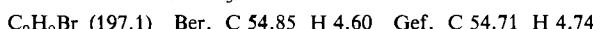
1. eine gute räumliche Wechselwirkung der π -Teilsysteme und
2. daß beide Teilsysteme nahezu gleiche Orbitalenergien haben sollten. Beide Voraussetzungen sind im Falle von **2** und **4** nicht gegeben, so daß andere Effekte dominieren.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung. Wir danken Herrn *H. D. Kurland* für seine Mitarbeit im Rahmen eines Forschungspraktikums. J. S.-L. dankt *Danmarks naturvidenskabelige Forskningsråd* für finanzielle Unterstützung. Der *Deutschen Shell Chemie GmbH* und der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für Chemikalien-spenden.

Experimenteller Teil

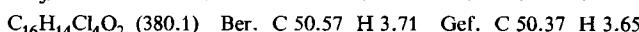
Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60, XL 100, Jeol FX 100 und Bruker WH 400. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian CFT 20, XL 100 und Bruker WH 400. – UV-Spektren: Beckman Acta III. – Gaschromatographische Reinigungen und Trennungen: Wilkens Aerograph A-90-P3, 1.5 m \times 0.63 cm-Säule mit 5% SE-30 auf Chromosorb G-AW-DMCS, 60–80 mesh, 150 ml He/min.

1. 2-Bromspiro[cyclopropan-1,3'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan] (**8**): Zu einer Lösung von 11 g (40 mmol) 2,2-Dibromspiro[cyclopropan-1,3'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan] (**7**) in 50 ml THF wurden unter Stickstoff während 30 min 11.64 g (40 mmol) Tributylzinnhydrid getropft. Nach 6 h Rühren wurde das Reaktionsgut vom Lösungsmittel befreit und i. Vak. fraktioniert: 6.7 g (85%) **8** vom Sdp. 63 °C/4 Torr (Lit.³) 50–52 °C/0.1 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 0.82–1.00 (m, 1 H), 1.26–1.44 (m, 1 H), 1.26–1.65 (m, 2 H), 1.65–1.90 (m, 4 H), 3.37 (dd, 1 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.6, 16.0, 16.2, 16.7, 18.2, 23.2 (2 C), 29.2, 37.0.



2. Spiro[cyclopropen-3,3'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan] (**9**): Zu einer Lösung von 8.95 g (45 mmol) **8** in 60 ml trockenem DMSO wurde während 40 min unter N_2 eine Lösung von 7.29 g (65 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 80 ml trockenem DMSO getropft. Nach 1 h Rühren wurde auf 1 l Eiswasser gegossen und fünfmal mit je 100 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Pentanlösung wurde mit einer aufgesetzten Kolonne auf 50 ml eingeengt und bei –10 °C aufbewahrt. Denn beim weiteren Einengen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes trat explosionsartige Zersetzung ein. Die Ausbeute an **9** wurde NMR-spektroskopisch zu 86% bestimmt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 0.62 (t, 2 H), 1.68 (d, 4 H), 7.76 (s, 2 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.6, 27.3, 34.3, 121.4.

3. 1',5',6',7'-Tetrachlor-8',8'-dimethoxyspiro[tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3,3'-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct[6]en] (**10**): Eine Lösung, die 3.26 g (28 mmol) **9** in 17 ml Pentan enthielt, wurde mit 10 g (38 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadien¹⁷⁾ 4 d unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen auskristallisierende Produkt wurde noch einmal aus Methanol umkristallisiert: Ausb. 7.24 g (68%), Schmp. 123–126 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0.88 (m, 1 H), 1.25 (m, 1 H), 1.57 (m, 2 H), 1.71 (m, 2 H), 2.34 (s, 2 H), 3.57 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.1, 17.4, 20.9, 30.0, 32.8, 47.7, 52.2, 74.9, 122.5, 128.6.



4. *8',8'-Dimethoxyspiro[tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3,3'-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct[6jen]* (11): Eine siedende Lösung von 3.50 g (9.2 mmol) **10** in 100 ml Ethanol wurde nach und nach mit 11 g (0.48 mol) Natriumstückchen versetzt. Nach beendeter Reaktion ließ man abkühlen, versetzte vorsichtig mit 50 ml Wasser und rührte in 500 ml Wasser ein. Nach viermaligem Extrahieren mit je 50 ml Petrolether (40–60 °C) wurden die Extrakte über MgSO₄ getrocknet und auf 20 ml eingeeengt. Das bei –10 °C auskristallisierte Produkt wurde noch einmal aus Petrolether umkristallisiert: Ausb. 1.5 g (67%), Schmp. 116–118 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.83 (m, 1H), 1.48 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.88–1.89 (m, 3H), 3.11 (m, 2H), 3.17 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 6.03 (t, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.3, 17.2, 20.3, 22.8, 33.1, 46.6, 48.0, 50.3, 52.4, 130.2, 132.6. $C_{16}H_{18}O_2$ (242.3) Ber. C 79.30 H 7.42 Gef. C 79.17 H 7.59

5. *Spiro[1,3,5-cycloheptatrien-7,3'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan]* (6): Eine Lösung von 500 mg (2.06 mmol) **11** in 5 ml Chloroform wurde 30 min mit 2 ml 35proz. wäßriger Perchlorsäure durchgerührt. Die organische Phase wurde dann zweimal mit Wasser und einmal mit gesätt. Na₂CO₃-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch Chromatographie mit Methylenchlorid an einer 20-cm-Kieselgelsäule gereinigt. Ausb. 290 mg (84%), farblose Kristalle vom Schmp. 36 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.45 (t, 2H), 1.61 (d, 4H), 5.67 (d, 2H), 6.32 (m, 2H), 6.55 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.8, 32.7, 52.8, 126.5, 130.5, 130.6. – UV (*n*-Heptan): λ_{max} 258 nm (ε = 2640), 209 (10720). $C_{13}H_{12}$ (168.2) Ber. C 92.81 H 7.19 6: Gef. C 92.51 H 7.13
4: Gef. C 92.56 H 7.30

6. *Spiro[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7,7'-{1,3,5}cycloheptatrien]* (4): Eine Lösung von 200 mg (1.2 mmol) **6** in 2 ml Chloroform wurde mit 65 mg (Ph₃Sb)₂PdI₂¹⁸) 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 50 °C/0.1 Torr an einen Kühlfinger destilliert: 180 mg (90%) **4** als farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.28 (m, 2H), 5.62 (d, 2H), 6.17 (m, 2H), 6.61 (m, 2H), 6.68 (t, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 54.3, 88.4, 123.9, 129.3, 131.2, 143.2. – UV (*n*-Heptan): λ_{max} 240 nm (ε = 6350), 206 (10610).

7. *2'-Bromspiro[bicyclo[2.2.1]heptan-7,1'-cyclopropan]*: Aus 5.2 g (19 mmol) 2'-Dibromspiro-[bicyclo[2.2.1]heptan-7,1'-cyclopropan] (**12**) wie unter 1.: 50% farblose Flüssigkeit vom Sdp. 38–40 °C/1 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): breites m von δ = 0.8–2.0, schwach erkennbares Signal bei 2.7–3.2, vgl. Lit.³⁾.

8. *Spiro[bicyclo[2.2.1]heptan-7,3'-cyclopropen]* (**13**): 3.74 g (19 mmol) 2'-Bromspiro[bicyclo[2.2.1]heptan-7,1'-cyclopropan] wurden wie unter 2. beschrieben umgesetzt und die Lösung des Produktes in Pentan gleich weiter verwendet.

9. *1',5',6',7'-Tetrachlor-8',8'-dimethoxyspiro[bicyclo[2.2.1]heptan-7,3'-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct[6jen]]*: Aus **13** wie unter 3.: ca. 60% farblose Kristalle vom Schmp. 62 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.16 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.38 (m, 1H), 1.60 (m, 4H), 1.88 (s, 2H), 2.13 (m, 1H), 3.51 (s, 3H), 3.62 (s, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.0, 30.0, 33.6, 46.4, 51.4, 52.0, 74.7, 122.2, 128.2.

$C_{16}H_{18}Cl_4O_2$ (384.2) Ber. C 50.03 H 4.72 Gef. C 49.96 H 4.63

10. *8',8'-Dimethoxyspiro[bicyclo[2.2.1]heptan-7,3'-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct[6jen]]*: 1.78 g (4.6 mmol) vorstehender Spiroverbindung wurden wie unter 4. beschrieben umgesetzt: Da das Produkt nicht spontan kristallisierte, wurde das Rohprodukt mit Methylenchlorid über eine 20-cm-Kieselgelsäule chromatographiert: 36% farblose Kristalle vom Schmp. 35 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.06 (m, 2H), 1.18 (m, 2H), 1.22 (m, 1H), 1.35 (m, 2H), 1.52 (m, 4H), 2.55 (m, 1H), 2.93 (m, 2H), 3.11 (s, 3H), 3.24 (s, 3H), 5.84 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.5, 27.4, 29.4, 34.9, 46.1, 46.2, 50.1, 52.1, 130.0, 131.4.

11. *Spiro[bicyclo[2.2.1]heptan-7,7'-{1,3,5}cycloheptatrien]* (**5**): Das unter 10. erhaltene Produkt wurde unmittelbar wie unter 5. beschrieben umgesetzt. 70% farblose Flüssigkeit nach gas-chromatographischer Reinigung. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12$ (d, 4H), 1.70 (m, 4H), 1.80 (m, 2H), 5.42 (d, 2H), 6.22 (m, 2H), 6.57 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.0$, 39.4, 55.5, 125.2, 127.0, 129.8. – UV (*n*-Heptan): λ_{\max} 262 nm ($\epsilon = 2930$), 211 (9910).



12. *Thermolyse von 4*: Ca. 50 mg **4** wurden bei 10^{-3} Torr während 3 h durch ein auf 300°C geheiztes Quarzrohr von 1.2 cm Ø und 20 cm Länge destilliert. Am Ende der Heizzone wurden die Produkte auf einen -196°C kalten Kühlfinger gedampft, von dem das Kondensat beim Auf-tauen in ein NMR-Rohr abtropfen konnte. Während der Thermolyse schieden sich am Ausgang der Heizzone dunkelviolette Kristalle ab, die aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ ¹⁹⁾ und des UV-Spektrums²⁰⁾ als Heptafulvalen (**15**) identifiziert wurden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der auf dem Kühlfinger kondensierten Flüssigkeit zeigte, daß sie nur aus Benzol und Heptafulvalen bestand.

Bei einer analog ausgeführten Thermolyse von 38 mg **4** bei 500°C enthielt das auf dem Kühl-finger aufgefangene Kondensat laut $^1\text{H-NMR}$ 82% Benzol, 15% Fulvenallen (**16**)²¹⁾ und 15% Heptafulvalen (**15**).

- 1) 10. Mitteil.: *W. Massa, M. Birkhahn, B. Landmann und R. W. Hoffmann*, Chem. Ber. **116**, 404 (1983).
- 2) *H. E. Simmons und T. Fukunaga*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5208 (1967); *R. Hoffmann, A. Imamura und G. D. Zeiss*, ebenda **89**, 5215 (1967); *H. Dürr und R. Gleiter*, Angew. Chem. **90**, 591 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 559 (1978).
- 3) *D. N. Butler und I. Gupta*, Can. J. Chem. **60**, 415 (1982).
- 4) *R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 706 (1970).
- 5) *M. A. Battiste*, Chem. Ind. (London) **1961**, 550; vgl. *S. C. Clarke und B. L. Johnson*, Tetrahedron Lett. **1967**, 617; *M. A. Battiste, C. L. Deyrup, R. E. Pincock und J. Haywood-Farmer*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1954 (1967).
- 6) *R. W. Hoffmann und F. Frickel*, Synthesis **1975**, 444; für eine andere Darstellung *M. Christl und E. Brunn*, zitiert in Chem. Ber. **116**, 1850 (1983).
- 7) *H. Babsch, H. Fritz und H. Prinzbach*, Tetrahedron Lett. **1975**, 4677.
- 8) *C. F. Wilcox jr., S. Winstein und W. G. McMillan*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5450 (1960); *C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig*, ebenda **83**, 4258 (1963).
- 9) *H. Del Bene und H. H. Jaffé*, J. Chem. Phys. **48**, 1807 (1968); *H. Baumann*, QCPE **10**, 333 (1977).
- 10) *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977); *P. Bischof und G. Friedrich*, J. Comp. Chem. **3**, 486 (1982).
- 11) DMS UV-Atlas, Bd. 1, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1966.
- 12) *C. Altona und M. Sundaralingam*, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1806 (1972), und dort zitierte Daten.
- 13) *R. W. Hoffmann, A. Riemann und B. Mayer*, Chem. Ber. **118** (1985), im Druck.
- 14) *R. W. Hoffmann, I. H. Loof und C. Wentrup*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1198; dort weitere Literatur.
- 15) *A. Riemann*, Dissertation, Univ. Marburg 1982.
- 16) *P. Bischof, R. Gleiter, H. Dürr, B. Ruge und P. Herbst*, Chem. Ber. **109**, 1412 (1976).
- 17) *P. G. Gassman und J. L. Marshall*, Organic Synthesis, Coll. Vol. **5**, 424.
- 18) *P. Senise und F. Levi*, Anal. Chim. Acta **30**, 422 (1964).
- 19) *D. J. Bertelli, C. Golino und D. L. Dreyer*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3329 (1964).
- 20) *W. M. Jones und C. L. Ennis*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6391 (1969).
- 21) *P. Schissel, M. E. Kent, D. J. McAdoo und E. Hedaya*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2147 (1970).
- 22) *H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann und R. W. Hoffmann*, Angew. Chem. **96**, 596 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 641 (1984).