

## 76. Versuche zur Synthese von Nonafulvenen und von Nonaheptafulvalen<sup>1)</sup>

von Werner Rutsch<sup>2)</sup>, Alfred Frey, Markus Neuenschwander<sup>3)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Peter Engel<sup>3)</sup>

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des mineralogisch-petrographischen Instituts der  
Universität Bern, Sahlistrasse 6, CH-3012 Bern

(18.I.79)

---

### Attempted Synthesis of Nonafulvenes and of Nonaheptafulvalene

#### *Summary*

The reaction of cyclononatetraenide with  $\alpha$ -bromobenzyl acetate (**6**) as well as with 1,1-dihalodimethylether gives at  $-50^\circ$ , instead of the expected cyclononatetraenes, bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene derivatives **10d** and **16** (*Scheme 3* and *5*, respectively). It seems that in some cases the well known thermally disrotative valence isomerization of cyclononatetraenes **7** to 3a,7a-dihydroindenes **8** is much slower than the formation of bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienes of the type **10** and **16**. This type of reaction hurts the *Woodward-Hoffmann* rules.

Possible precursors of the attractive nonaheptafulvalene are prepared by reaction of acetoxy-tropylium fluoborate (**19a**) as well as of bromo-tropylium bromide (**19b**) with lithium-cyclononatetraenide (*Scheme 8*). So far, the attempted gas-phase pyrolysis of the precursors **21a** and **21b** failed to give nonaheptafulvalene (*5*).

---

**1. Einleitung.** – Die cyclisch gekreuzt konjugierten  $\pi$ -Elektronensysteme des Pentafulvens (**1**) und Nonafulvens (**3a**) stehen aufgrund ähnlicher Ladungsdichte-verteilung in enger elektronischer Beziehung. Für beide nichtalternierende Verbindungen wird ein Dipolmoment vorausgesagt, wobei Fünfring und Neunring partiell negativ geladen sind. Die enge Verwandtschaft von **1** und **3a** äussert sich nicht nur in den Grundzustandseigenschaften, sondern auch in ihrer synthetischen Zugänglichkeit. Zahlreiche Synthesen von Pentafulvenen nahmen ihren Ausgangspunkt von Cyclopentadieniden. Diese Arbeiten wurden durch die frühe Synthese des Cyclopentadienyl-Anions gefördert [3]. Auch nach der Entdeckung von Lithium-cyclononatetraenid durch *Katz* [4] und *Benson* [5] erreichten die Arbeiten auf dem Gebiet der Nonafulvene nicht die Breite der Pentafulven-Ergebnisse. Die

<sup>1)</sup> 22. Mitt. über Fulvene und Fulvalene; 21. Mitt. s. [1]. Mitt. Nr. 296b der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

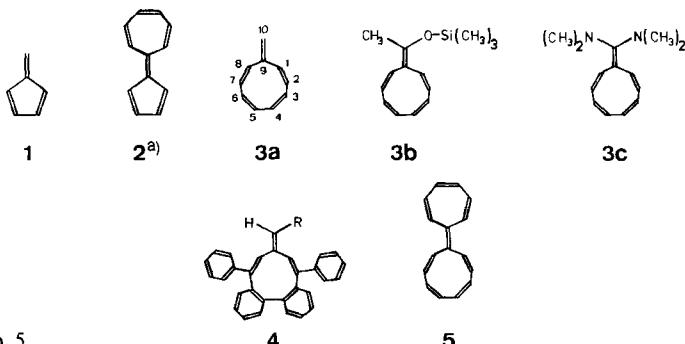
<sup>2)</sup> Teil der Dissertation [2].

<sup>3)</sup> Anfragen sind zu richten an M. N. (chemischer Teil) und P. E. (Röntgenstrukturanalyse).

beschränkte Anwendung von Cyclononatetraenid in der organischen Synthese hat zwei Ursachen: Einmal wird Cyclononatetraenid in mehreren Stufen aus Cyclooctatetraen bereitet, und zum andern gehen nichtanellierte Cyclononatetraene (und Nonafulvene) sehr leicht eine thermisch erlaubte Valenzisomerisierung zu Dihydroinden (bzw. Dihydro-benzofulvenen) ein.

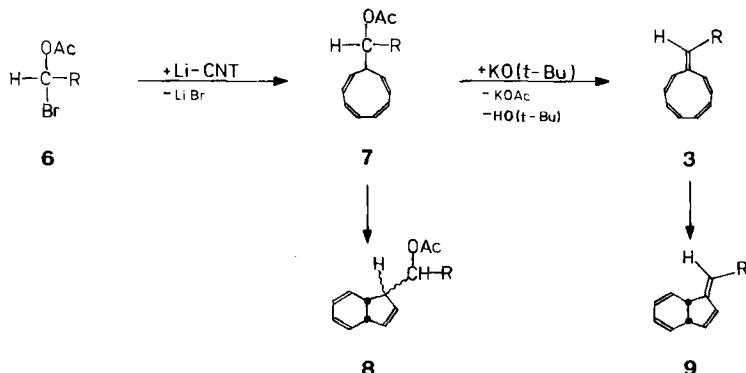
Ein erster Durchbruch auf dem Gebiet der Nonafulvene wurde von *Hafner & Tappe* [6] [7] mit der Synthese von 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (3c) erzielt. Durch Übertragung einer einfachen Pentafulvensynthese ([8-10]) gelang sodann *Neuenschwander & Frey* die Isolierung des für theoretische Untersuchungen besonders attraktiven Grundkörpers 3a [11]. Ein Nonafulven 3b mittlerer Reaktivität ist kürzlich von *Boche & Heidenrain* [12] hergestellt worden. *Rabinovitz & Gazit* synthetisierten eine Reihe von anellierten Nonafulvenen des Typs 4 [13].

Schema 1



a) Siehe Kap. 5.

Auf dem Gebiet des Nonaheptafulvalens (5) ist bisher nur wenig bekannt. *Rabinovitz & Gazit* [13] sowie *Garratt & Knapp* [14] isolierten einige hochanellierte Nonaheptafulvalene, die jedoch keine Rückschlüsse auf die Grundzustandseigenschaften des unbekannten Grundkörpers 5 erlauben. *Anastassiou et al.* [15]

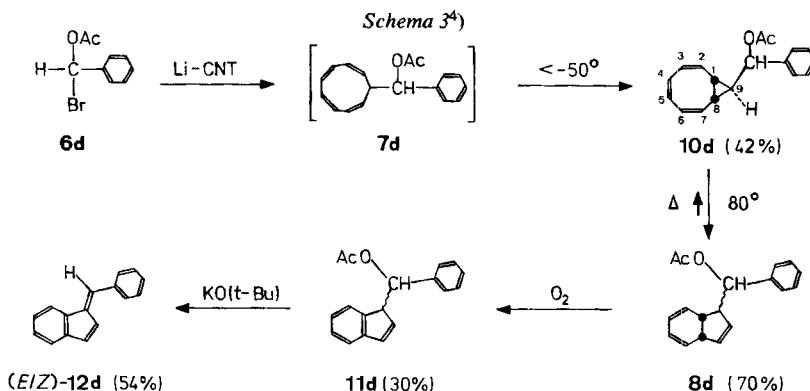
Schema 2. Syntheseplan von Nonafulvenen<sup>4)</sup>

<sup>4)</sup> CNT bedeutet Cyclononatetraen oder Cyclononatetraenid.

gelangten durch Reaktion von Cyclononatetraenid mit Tropyliumsalzen zu 9,10-Dihydro-nonaheptafulvalen, doch scheint die Dehydrierung der Verbindung nicht gelungen zu sein.

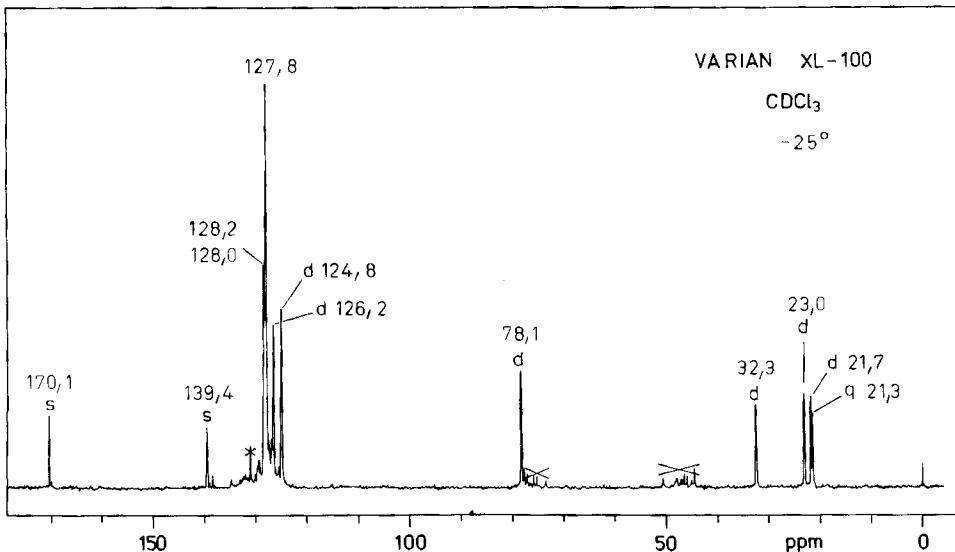
**2. Versuche zur Synthese von 10-Phenyl-nonafulven.** – 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**3c**) [6] [7] und Nonafulven (**3a**) [11] zeichnen sich durch stark unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften aus. Die Ursachen für dieses Phänomen sind unbekannt, sie dürften zumindest teilweise mit der starken Beeinflussung des  $\pi$ -Systems durch die beiden Elektronendonator-Substituenten an C(10) von **3c** im Zusammenhang stehen. Zur Klärung dieses Sachverhalts wären Verbindungen von Interesse, die – durch Variation der Substituenten an C(10) – einen sukzessiven Übergang von **3a** zu **3c** bezüglich des Einflusses auf das  $\pi$ -System ermöglichen. Der in *Schema 2* skizzierte Plan zur Herstellung solcher Verbindungen bewährte sich bereits bei der Synthese von Nonafulven (**3a**) [11], und erlaubt eine Reaktionsführung bei Temperaturen unterhalb  $-20^\circ$ . Oberhalb dieser Temperatur besteht die Gefahr einer symmetrieerlaubten Valenzisomerisierung, die sowohl bei Cyclononatetraenen ( $7 \rightarrow 8$ ) als auch bei den bekannten Nonafulvenen leicht eintritt ( $3 \rightarrow 9$ ).

Zur Synthese von 10-Phenyl-nonafulven wird nach *Schema 2* der leicht zugängliche [16] Essigsäure-(*a*-brombenzyl)ester (**6**; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Lithium-cyclononatetraenid umgesetzt. Dabei entsteht anstelle des erwarteten 9-(*a*-Acetoxybenzyl)-1,3,5,7-cyclononatetraens (**7d**) sogar unterhalb -50° *9anti*-(*a*-Acetoxybenzyl)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**10d**; *Schema 3*).



Die Struktur von **10d** wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum<sup>5)</sup> weist mit den Multipletten bei 1,02 (1 H) und 1,57 (2 H) ppm auf die Anwesenheit eines Dreirings hin. Die durch Computer-Simulierung bestätigten *trans*-Kopplungen  $J_{1,9} = J_{9,8} = 5,5$  Hz sowie die *cis*-Kopplung  $J_{1,8} = 7,8$  Hz beweisen die Konfiguration des Dreirings [17]. Das die Estergruppe tragende Methinproton absorbiert als Dublett ( $J = 8,0$  Hz) bei 5,42 ppm. Im protonenrauschentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum von **10d** liegt das Carbonyl-C-Atom bei

<sup>5)</sup> Vgl. das Spektrum der Verbindung **16** ähnlicher Konstitution, *Figur 2*.

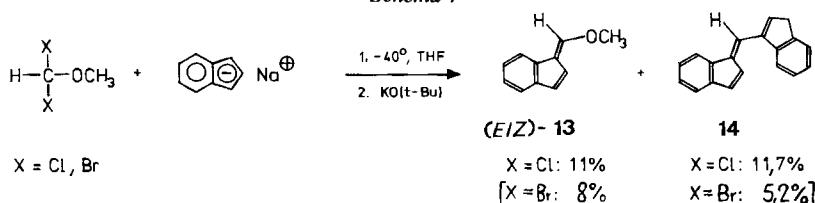
Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum von **10d**

170,1 ppm, das quartäre C-Atom des Phenylrings bei 139,4 ppm sowie C( $\alpha$ ) der Benzylgruppe bei 78,1 ppm. Die C-Atome des Dreirings absorbieren wie erwartet bei relativ kleiner Frequenz. C(1) und C(8) sind diastereotop und erzeugen Signale bei 23,0 und 21,7 ppm. Das Signal bei 32,3 ppm ist C(9) zuzuordnen, während dasjenige von  $\text{CH}_3\text{CO}$  bei 21,3 ppm liegt. Angesichts der grossen Zahl von Vinyl-C-Atomen ist der Vinylbereich zwischen 126 und 130 ppm sehr komplex.

Strukturelle Informationen sind auch aus dem UV.-Spektrum zugänglich, da bekannt ist, dass 1,8-*cis*-verknüpfte Bicyclo[6.1.0]nonatriene bei ca. 245 nm absorbieren, während die längstwellige Bande von 1,8-*trans*-verknüpften Verbindungen bei ca. 310 nm liegt [18]: Der gemessene Wert von 246 nm bestätigt die *cis*-Arnordnung der Substituenten am Brückenkopf von **10d**.

Im Gegensatz zu 9-Alkyl-cyclononatetraenen ist 9-*anti*-( $\alpha$ -Acetoxybenzyl)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**10d**) bei Raumtemperatur während Stunden stabil. Erst bei mehrtagigem Erhitzen auf 80° lagert es sich ins valenzisomere Dihydroinden **8d** um (Schema 3). Wir vermuten, dass sich beim Erhitzen von **10d** ein Gleichgewicht mit dem Cyclononatetraen **7d** einstellt, aus welchem durch dis-

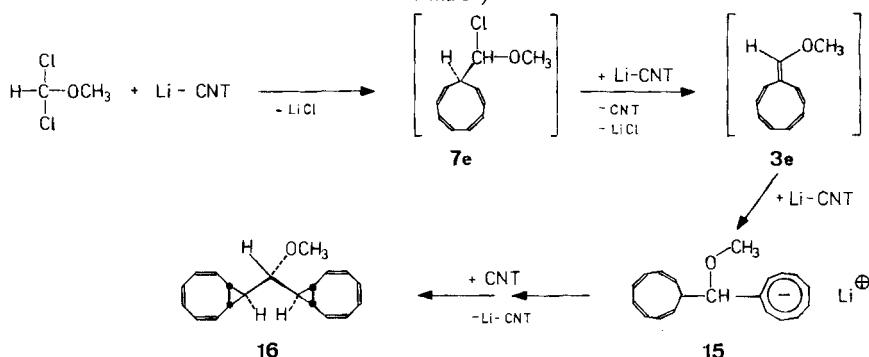
Schema 4



rotatorische elektrocyclische Reaktion des Typs  $6 \pi \rightarrow 4 \pi + 2 \sigma$  sukzessive das thermodynamisch günstige Valenzisomere **8d** gebildet wird. In Analogie zu andern Dihydroinden [11] kann **8d** durch Einblasen von Luftsauerstoff dehydriert werden ( $\rightarrow$  **11d**). Die anschliessende Eliminierung von Essigsäure mittels starken Basen [10] ergibt 6-Phenyl-1,2-benzofulven (**12d**).

**3. Versuche zur Synthese von 10-Methoxy-nonafulven (3e).** – Auch 10-Methoxy-nonafulven könnte nach *Schema 2* zugänglich sein. Allerdings entsteht bei der Reaktion von Ameisensäure-methylester mit Acetylchlorid kein 1-Acetoxy-1-brom-dimethyläther (6, R = OCH<sub>3</sub>). Als mögliche Reaktanden kommen aber 1,1-Dichlor-dimethyläther oder 1,1-Dibrom-dimethyläther [19] in Frage. In einer Modellreaktion versuchten wir zunächst, 1,1-Dichlor-dimethyläther mit Natrium-indenid<sup>6)</sup> unter Bedingungen umzusetzen, die zur Synthese von Nonafulven geeignet erschienen. Dabei zeigte sich, dass die Methode zur Synthese des bisher unbekannten 6-Methoxy-1,2-benzofulvens (**13**) dienen kann, allerdings ist die Ausbeute mit 11% schlecht; neben dem gewünschten Fulven entsteht mit ähnlicher Ausbeute 6-(3-Indenyl)-1,2-benzofulven (**14**; *Schema 4*). Das recht reaktive 6-Methoxy-1,2-benzofulven (**13**) hat also die Tendenz, Indenid an C(6) zu addieren<sup>7)</sup>. Die nachfolgende Eliminierung von Methanol führt dann zu **14**. Trotz besserer Abgangsgruppen werden ausgehend von 1,1-Dibrom-dimethyläther noch schlechtere Ausbeuten erzielt. Dafür nimmt der Anteil an unpolaren Nebenprodukten zu. Die Tatsache, dass darin neben Inden auch 1-Methylinden nachgewiesen wird, spricht dafür, dass Natriumindenid nicht nur das die Bromatome tragende C-Atom angreift, sondern auch die Methylgruppe des Äthers substituiert<sup>8)</sup>. Aufgrund dieser

*Schema 5<sup>4)</sup>*



- <sup>6)</sup> Umprotonierungsversuche zeigen, dass der  $pK_a$ -Wert von Cyclononatetraen zwischen demjenigen von Cyclopentadien und Inden ( $pK_a$  ca. 15 bzw. 20 [20]) liegt [21]. Deshalb ist die C<sub>9</sub>-Verbindung Indenid ein gutes Modell für Cyclononatetraenid: Eine Base, die zur Deprotonierung von Inden geeignet ist, kann auch Cyclononatetraen deprotonieren.
- <sup>7)</sup> Selbst bei 10fachem Überschuss an 1,1-Dichlor-dimethyläther wird nebst **13** in geringen Mengen **14** nachgewiesen.
- <sup>8)</sup> Dabei werden NaBr und Formylbromid gebildet, welches in CO und HBr zerfällt. Das gebildete HBr verbraucht Na-indenid und erhöht den Anteil der Inden-Fraktion. – Außerdem kann Indenid das zu den Bromatomen geminale Proton von 1,1-Dibrom-dimethyläther ablösen und die Bildung von Brom-methoxy-carben induzieren.

Vorversuche schien die Synthese von 10-Methoxy-nonafulven (**3e**) nach *Schema 2* nicht ausgeschlossen zu sein.

Die Umsetzung von 1,1-Dichlor-dimethyläther mit Lithium-cyclononatetraenid verläuft wie erwartet bei Temperaturen zwischen –30 und –40°. Nach schonender Aufarbeitung wird aber anstelle des erwarteten Cyclononatetraens **7e** mit 28% Ausbeute 1,1-Bis(bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9*anti*-yl)-dimethyläther (**16**) isoliert. **16** ist eine kristalline Verbindung, die in Lösung laut <sup>1</sup>H-NMR. bei Raumtemperatur während Wochen beständig ist. Seine Struktur wird durch die spektroskopischen Daten (s. unten) gestützt sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen (vgl. Kap. 4).

Ein plausibler Bildungsmechanismus von **16** ist in *Schema 5* wiedergegeben: In Analogie zu 6-Methoxy-1,2-benzofulven scheint das unter dem Einfluss von Lithium-cyclononatetraenid gebildete 10-Methoxy-nonafulven (**3e**)<sup>9</sup> in Stellung 10 sehr leicht mit Nucleophilen zu reagieren. Das dabei entstehende Anion **15** kann im Gleichgewicht mit Cyclononatetraen protoniert werden und die Valenzisomerisierung zu **16** eingehen.

Aus dem bei Hochauflösung registrierten Moleköl-Ion im Massenspektrum von **16** geht die Summenformel C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O hervor. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (Fig. 2) liegen die Signale der zwölf Vinylprotonen im Bereich von 6,2 bis 5,7 ppm. Die Methoxygruppe erzeugt ein Singulett bei 3,40 ppm, das Methinprotonen H—C—O ein Triplet bei 2,52 ppm, dessen Aufspaltung ( $J=7,4$  Hz) auf die Protonen H—C(9) und H—C(9') zurückgeht. H—C(9) und H—C(9') absorbieren als scharfes Dublett von Triplett bei 0,70 ppm. Die Aufspaltung in Triplett mit  $J=5,6$  Hz macht wahrscheinlich, dass die Dreiring-Protonen H—C(1) und H—C(8) bzw.

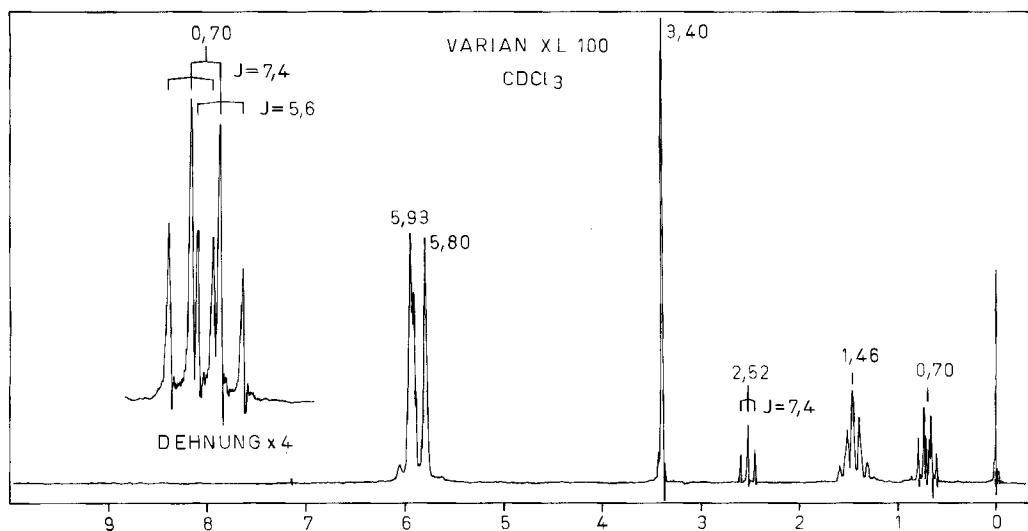


Fig. 2.  $^1H$ -NMR-Spektrum von 16

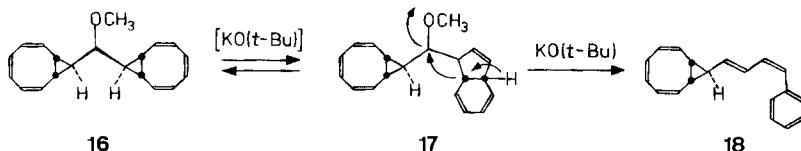
<sup>9)</sup> Dass Lithium-cyclononatetraenid zur Eliminierung von HCl aus 9-Chlormethyl-cyclononatetraenen ausreicht, haben *Hafner & Tappe* bei der Synthese von 3c gezeigt [6].

H-C(1') und H-C(8') zu H-C(9) bzw. H-C(9') *trans*-ständig angeordnet sind. Damit ist die Konfiguration der Substituenten an den Dreiringen der Bicyclen weitgehend gesichert, obwohl die *cis*-Kopplung  $J_{1,8}$  bzw.  $J_{1',8'}$  aus dem breiten Signal bei 1,46 ppm nicht zweifelsfrei hervorgeht.

Die längstwellige Bande des UV.-Spektrums zeigt an, dass **16** an den Brückenkopfatomen je *cis*-konfiguriert ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum zeigen C(1), C(8) und C(9) (bzw. C(1'), C(8') und C(9')) praktisch identische chemische Verschiebungen wie die C-Atome des Dreirings von **10**, nämlich 21,0, 23,0 und 32,5 ppm. Eine Unterscheidung der Resonanzen von C(1) und C(8) ist nicht mit Sicherheit möglich.

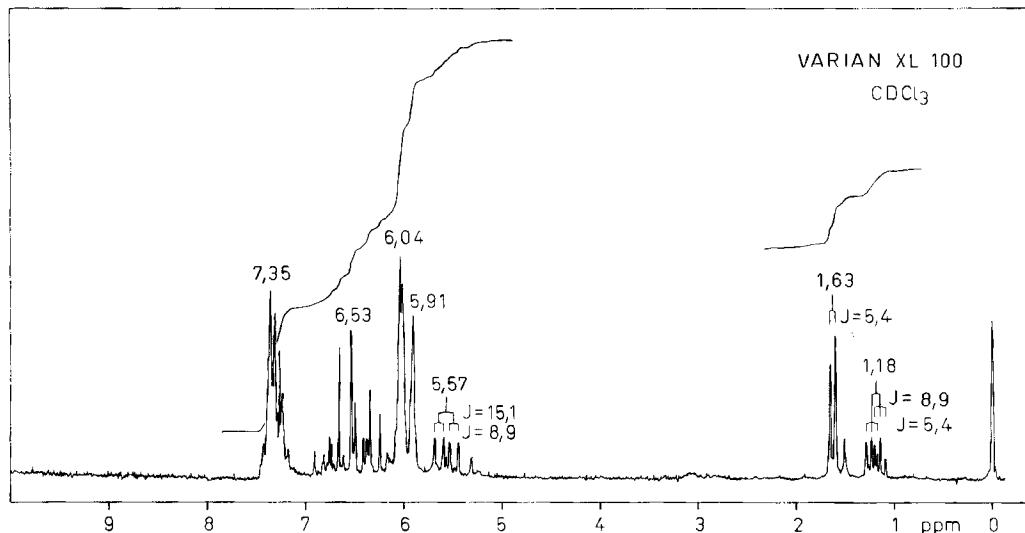
Die bisherigen Ergebnisse machen klar, dass sowohl 9-(Chlor-methoxy-methyl)-cyclononatetraen (**7e**) wie auch 10-Methoxy-nonafulven (**3e**) sehr reaktiv sein müssen, wobei nicht nur die übliche  $[6\pi \rightarrow 4\pi + 2\sigma]$ -Valenzisomerisierung eine Rolle spielt, sondern auch Cyclisierung zu Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen eintreten kann. Deshalb lag der Gedanke nahe, die Reaktion **3e**–**15** durch Verwendung eines 10fachen Überschusses an 1,1-Dichlor-dimethyläther zu unterbinden und durch Zugabe von Kalium-*t*-butylat eine rasche Umsetzung **7e**–**3e** zu erzwingen. Dabei resultiert mit 19,5% Ausbeute eine weisse kristalline Verbindung **18** (Schema 6), die mit 10-Methoxy-nonafulven (**3e**) nicht identisch ist.

Schema 6. Möglicher Bildungsmechanismus von **18**



Das bei Hochauflösung registrierte Moleköl-Ion im Massenspektrum von **18** hat die Summenformel  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}$ , d. h. im Vergleich zu **16** ist Methanol eliminiert worden. Das UV.-Spektrum enthält eine sehr intensive längstwellige Bande bei 303 nm ( $\epsilon = 44\,800$ ), welche im Vergleich zu **16** deutlich bathochrom verschoben ist. Im IR.-Spektrum fehlt die intensive breite Bande der (C–O–C)-Streckschwingung, dafür sind im Bereich der Beugeschwingungen *trans*-konfigurierter Olefine ( $982\text{ cm}^{-1}$ ) und *cis*-konfigurierter Olefine (oder Aromaten,  $744\text{ cm}^{-1}$ ) neue Banden zu erkennen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum (Fig. 3) von **18** zeigt zunächst an, dass die Moleköl immer noch eine 9*anti*-substituierte Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Einheit enthält: sechs Vinylprotonen bei 6,04 und 5,91 ppm sowie die Signale der Dreiring-Protonen bei 1,63 ppm (2 H) und 1,18 ppm (1 H) sind typisch für dieses Strukturelement. Im Gegensatz zu **10** und **16** sind H-C(1) und H-C(8) von **18** magnetisch äquivalent und erzeugen ein verbreitetes Dublett bei 1,63 ppm. Beide Protonen stehen *trans* zu H-C(9) bei 1,18 ppm, denn die gegenseitige Kopplung beträgt 5,4 Hz. Ferner ist das Multiplett von 5 aromatischen Protonen bei 7,35 ppm erkennbar. Die übrigen Vinylprotonen absorbieren zwischen 7 und 6,2 ppm und bei 5,57 ppm. Das letztere Signal (1 H) erscheint als Dublett von Dubletten. Die kleinere Aufspal-

Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18**

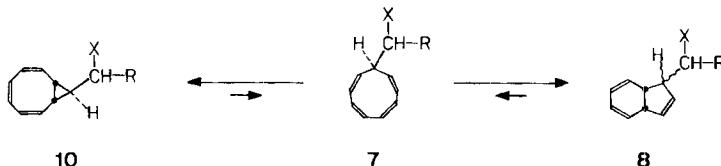
tung von 8,9 Hz ist auf die Kopplung mit H-C(9) zurückzuführen, die grössere von 15,1 Hz weist auf ein *trans*-ständiges Vinylproton hin. Die komplexen Multiplette der restlichen Vinylprotonen zwischen 7 und 6,2 ppm können bei 100 MHz nicht nach 1. Ordnung analysiert werden.

Die spektroskopischen Daten machen wahrscheinlich, dass bei der Reaktion ein 9*anti*-substituiertes Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien entstanden ist, welches in Stellung 9 einen (4'-Phenylbutadien-1'-yl)-Rest trägt. Während die C(1'), C(2')-Doppelbindung mit Sicherheit *trans*-konfiguriert ist, kann die Konfiguration der C(3'), C(4')-Doppelbindung nicht zweifelsfrei festgelegt werden. Mechanistische Überlegungen (*Schema 6*) machen wahrscheinlich, dass sie *cis*-konfiguriert ist<sup>10)</sup>.

Für die Bildung von **18** kommt der in *Schema 6* formulierte Mechanismus in Frage: Wir nehmen an, dass trotz der zunächst schonenden Bedingungen das Produkt der kinetischen Kontrolle **16** sehr leicht gebildet wird. Es scheint, dass Kalium-*t*-butylat in der Lage ist, gelegentlich ein Proton an C(9) oder C(9') von **16** abzulösen. In Analogie zu dem von Boche *et al.* eingehend untersuchten Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-ylid [21] [22] tritt darauf Ringöffnung des anionischen Bicyclus ein, die unter thermodynamischer Kontrolle zum all-*cis*-Cyclononatetraenid-System führt. Nach der Protonierung kann sich das Cyclononatetraen-System cyclisieren, wobei unter kinetischer Kontrolle wiederum **16** begünstigt ist, gelegentlich aber auch das Produkt der thermodynamischen Kontrolle **17** anfallen würde. Während aus **16** kein Methanol abgespalten werden kann, geht **17** unter Bildung von **18** eine irreversible Eliminierung von Methanol ein, welche durch den Gewinn an Delokalisierungsenergie begünstigt wird. Demnach würde

<sup>10)</sup> Nach *Schema 6* wird die Doppelbindung des Dihydroindens bei der Umlagerung nicht tangiert. Verunreinigungsspuren sprechen allerdings dafür, dass anschliessend an die Umlagerung eine allmähliche *cis/trans*-Isomerisierung einsetzt.

Schema 7



Kalium-*t*-butylat zunächst die Einstellung des Gleichgewichts  $16 \rightleftharpoons 17$  katalysieren und anschliessend die Methanol-Eliminierung aus  $17^{11})$  bewirken.

Unsere Untersuchungen machen wahrscheinlich, dass geeignete substituierte Cyclononatetraene **7** unter kinetischer Kontrolle in hoch stereoselektiver Reaktion eine Cyclisierung zu 9*anti*-substituierten Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen **10** eingehen können. Diese Reaktion ist nach den Regeln von Woodward-Hoffmann [23] symmetrie-verboten<sup>12)</sup>. Die isolierten Bicyclo[6.1.0]nonatriene **10** sind bei Raumtemperatur während Stunden stabil. Beim Erhitzen tritt allmählich Valenzisomerisierung zu den thermodynamisch günstigen Dihydroindenen **8** ein. Die bisherigen Ergebnisse erlauben keine Abschätzung der Faktoren, welche das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten  $7 \rightarrow 10$  und  $7 \rightarrow 8$  beeinflussen. Immerhin tragen die Cyclononatetraene **7** in allen Fällen, in welchen die Reaktion  $7 \rightarrow 10$  beobachtet wurde, an C(9) voluminöse Substituenten und am an C(9) haftenden C-Atom einen elektronenabziehenden Rest<sup>12)</sup>.

**4. Röntgenstrukturanalyse von 1,1-Bis(bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9*anti*-yl)-dimethyläther (16).** –  
 4.1. *Experimentelles.* **16** kristallisiert in gelblichen, nach (010) tafelig ausgebildeten Kristallen. Ein schönes Exemplar von  $0,5 \times 0,3 \times 0,4$  mm wurde für die röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt. Weissenberg-Aufnahmen um die *a*- und *b*-Achse mit der 114,6 mm Supper-Rückstrahlkamera mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54051$ ,  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54433$  Å) dienten zur Gitterkonstantenbestimmung. Die Filme wurden mit einem Pulverdiagramm von hochreinem Silizium ( $a_0 = 5,43088$  Å) geeicht. Aus 12 vermessenen Reflexen mit  $\theta > 50^\circ$  ergab die Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten der monoklinen Zelle:  $a = 6,064 \pm 0,003$ ,  $b = 21,045 \pm 0,006$ ,  $c = 13,446 \pm 0,004$  Å,  $\gamma = 106,24 \pm 0,004^\circ$ . Aufgrund der systematischen Auslösungen der Röntgenreflexe  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  und  $0k0$  mit  $k = 2n + 1$  konnte die Raumgruppe  $P2_1/c$  festgelegt werden. Für vier Formeleinheiten  $C_{20}H_{22}O$  in der Elementarzelle ergibt sich die berechnete Dichte von  $1,12 \text{ gcm}^{-3}$ . Mit dem Supper-Autodiffraktometer wurden mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter,  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54178$  Å) parallel zur *a*- und *b*-Achse die 0.-3. bzw. 0.-17. Schichtlinie aufgenommen. Insgesamt konnten die Intensitäten von 5180 Reflexen mit  $\theta < 70^\circ$  gemessen werden. Die Intensitäten erhielten Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrektur ( $\mu_{\text{CuK}} = 5,22 \text{ cm}^{-1}$ ). Nach der Methode von Hamilton, Rollet & Sparks [25] wurde für jede Schichtlinie der relative Skalenfaktor bestimmt und die äquivalenten Reflexe gemittelt. Es verblieben 3144 unabhängige Reflexe, von welchen 897 mit  $I \leq 2,58 \sigma(I)$  als nicht beobachtet vermerkt wurden.

4.2. *Strukturbestimmung.* Die korrigierten Intensitäten wurden in *E*-Werte umgerechnet, deren statistische Verteilung folgende Kennwerte ergibt:

- <sup>11)</sup> In analoger Weise könnte auch eine Valenzisomerisierung der zweiten Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-Einheit von **17** oder **18** ausgelöst werden, doch ist die Chance zur *t*-Butylatkatalysierten Umlagerung eines Rings von **16** statistisch grösser. Tatsächlich ist die Ausbeute an **18** mit 19,5% erheblich kleiner als diejenige an **16** (28%). Eine vollständige Valenzisomerisierung des zweiten Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-Rings von **17** oder **18** wird durch den Verbrauch von *t*-Butylat im Prozess **17** → **18** vermieden.
- <sup>12)</sup> Ein weiteres Beispiel, wo der thermisch symmetrie-erlaubte Prozess aus sterischen Gründen gegenüber dem symmetrie-verbotenen Prozess benachteiligt ist, haben kürzlich Prinzbach et al. [24] beschrieben.

$ E  > 1,0$	29,1	(32.0%)	$\langle  E  \rangle$	0,777	(0,798)
$ E  > 2,0$	5,5	(5,0%)	$\langle E^2 \rangle$	1,026	(1,000)
$ E  > 3,0$	0,6	(0,3%)	$\langle  E^2 - 1  \rangle$	1,069	(0,968).

Die Angaben in Klammern entsprechen den theoretischen Werten. Die direkte Phasenbestimmung wurde nach dem «Multisolution»-Verfahren von *Germain & Woolfson* [26] durchgeführt. Die verwendeten Startreflexe sind in *Tabelle 1* angegeben. Von den acht möglichen Kombinationen führt diejenige mit  $a_{4,10,8} = 0$ ,  $a_{-2,10,2} = 0$  und  $a_{2,14,6} = \pi$  auf den kleinsten Q-Werte für alle 296 E-Werte mit  $|E| \geq 1,6$ .  $Q = [\sum_{|E| \geq 1,6} |E_{\text{beob}}| - |E_{\text{ber}}|]/[\sum_{|E| \geq 1,6} |E_{\text{beob}}|]$ . Mit Hilfe der *Sayre-Gleichung* [27] konnte die Phasenbestimmung auf die 530 E-Werte mit  $|E| \geq 1,3$  ausgedehnt werden. Die damit berechnete E-Fourier-Synthese liess die vollständige Molekül klar erkennen. Die vorerst ungenauen Atomparameter und die isotropen Temperaturfaktoren wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit blockdiagonaler Matrix verfeinert. Für die Atomfaktoren wurden die tabellierten Werte von *Ibers* [28] übernommen. Aus der anschliessenden Differenz-Fourier-Synthese konnten die Wasserstoffatome bestimmt werden. Die weitere Verfeinerung erfolgte mit anisotropen Temperaturkoeffizienten für das Sauerstoff- und die Kohlenstoffatome und mit isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome. Der abschliessende Gütekoeffizient  $R = [\sum_{hkl} |F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}|]/[\sum_{hkl} |F_{\text{beob}}|]$  beträgt 11% für alle beobachteten Reflexe. Alle Berechnungen erfolgten mit den kristallographischen Programmen [29].

Tabelle 1. *Startreflexe zur direkten Phasenbestimmung*

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>	Phase $\alpha$	
2	9	1	3,26	0	Definition des Ursprungs
2	6	9	4,73	0	
3	16	3	4,30	0	
4	10	8	3,38	0, $\pi$	
-2	10	2	3,04	0, $\pi$	
2	14	6	4,10	0, $\pi$	

Tabelle 2. *Koordinaten mit Standardabweichungen und isotropen Temperaturfaktoren*

	x	y	z	$B_{\text{isotr.}}$
O	0,4633(7)	0,1094(2)	0,0193(3)	8,0
C(1)	0,3670(11)	0,0157(3)	0,2112(5)	7,3
C(2)	0,3103(12)	-0,0517(3)	0,1891(5)	8,1
C(3)	0,2863(11)	-0,0965(3)	0,2524(6)	8,4
C(4)	0,3234(12)	-0,0926(3)	0,3644(6)	9,0
C(5)	0,5157(13)	-0,0721(3)	0,4341(5)	8,7
C(6)	0,7280(12)	-0,0491(3)	0,4175(5)	8,0
C(7)	0,7598(11)	-0,0040(3)	0,3548(5)	7,4
C(8)	0,5842(10)	0,0379(3)	0,2909(4)	7,0
C(9)	0,5591(10)	0,0468(3)	0,1770(4)	6,6
C(10)	0,5421(10)	0,1116(3)	0,1291(4)	6,7
C(11)	0,2354(13)	0,0876(4)	-0,0212(5)	8,7
C(1')	0,8585(12)	0,1825(3)	0,2511(5)	7,7
C(2')	1,0935(12)	0,1698(3)	0,3202(5)	7,7
C(3')	1,2734(12)	0,2067(4)	0,3510(5)	8,3
C(4')	1,3015(13)	0,2734(3)	0,3244(6)	8,7
C(5')	1,2417(11)	0,3007(3)	0,2308(7)	9,8
C(6')	1,1460(13)	0,2754(3)	0,1287(6)	8,8
C(7')	0,9647(12)	0,2385(3)	0,0941(5)	8,0
C(8')	0,7961(11)	0,2137(3)	0,1476(5)	7,1
C(9')	0,7716(11)	0,1435(3)	0,1560(4)	6,9

4.3. Beschreibung der Kristallstruktur von **16**. Die Figuren 4 und 5 zeigen eine Aufsicht und eine Seitenansicht der Molekel. Die Atomparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt und die daraus berechneten Bindungslängen und

Tabelle 3. Bindungslängen von **16** mit Standardabweichungen

O	-C(10)	1,41(1)	C(1')-C(2')	1,49(1)
	-C(11)	1,42(1)	-C(8')	1,49(1)
C(1)-C(2)		1,47(1)	-C(9)	1,49(1)
	-C(8)	1,52(1)	C(2')-C(3')	1,31(1)
	-C(9)	1,52(1)	C(3')-C(4')	1,47(1)
C(2)-C(3)		1,30(1)	C(4')-C(5')	1,34(1)
C(3)-C(4)		1,46(1)	C(5')-C(6)	1,43(1)
C(4)-C(5)		1,35(1)	C(6')-C(7)	1,32(1)
C(5)-C(6)		1,45(1)	C(7')-C(8')	1,50(1)
C(6)-C(7)		1,32(1)	C(8')-C(9')	1,49(1)
C(7)-C(8)		1,46(1)	C(9')-C(10)	1,50(1)
C(8)-C(9)		1,51(1)		
C(9)-C(10)		1,50(1)		

Tabelle 4. Bindungswinkel (in Grad) von **16** mit Standardabweichungen

C(8)-C(1) - C(2)	123,1(4)	C(10)-O - C(11)	114,8(4)
C(9)-C(1) - C(2)	120,7(6)	C(8')-C(1')-C(2')	127,6(5)
C(9)-C(1) - C(8)	59,5(3)	C(9')-C(1')-C(2')	118,9(5)
C(1)-C(2) - C(3)	128,8(4)	C(9')-C(1')-C(8')	60,2(4)
C(2)-C(3) - C(4)	128,3(9)	C(1')-C(2')-C(3')	131,0(6)
C(3)-C(4) - C(5)	126,1(6)	C(2')-C(3')-C(4')	129,3(6)
C(4)-C(5) - C(6)	129,3(5)	C(3')-C(4')-C(5')	128,3(5)
C(5)-C(6) - C(7)	129,3(5)	C(4')-C(5')-C(6')	132,2(9)
C(6)-C(7) - C(8)	126,6(6)	C(5')-C(6')-C(7')	129,1(6)
C(7)-C(8) - C(1)	125,0(6)	C(6')-C(7')-C(8')	130,4(7)
C(7)-C(8) - C(9)	121,4(6)	C(7')-C(8')-C(1')	125,0(5)
C(1)-C(8) - C(9)	60,1(5)	C(7')-C(8')-C(9')	118,5(6)
C(8)-C(9) - C(1)	60,4(4)	C(1')-C(8')-C(9')	59,9(5)
C(8)-C(9) - C(10)	121,6(7)	C(8')-C(9')-C(1')	59,9(4)
C(1)-C(9) - C(10)	123,8(5)	C(8')-C(9')-C(10)	122,1(4)
C(9)-C(10)-O	112,2(5)	C(1')-C(9')-C(10)	122,5(4)
C(9)-C(10)-C(9')	110,9(4)		
O - C(10)-C(9')	106,6(4)		

Tabelle 5. Torsionswinkel nach IUPAC [30] (in Grad) von **16**

C(1)-C(2) - C(3) - C(4)	-4,2	C(1')-C(2')-C(3') - C(4')	-1,7
C(2)-C(3) - C(4) - C(5)	-53,8	C(2')-C(3')-C(4') - C(5')	-46,6
C(3)-C(4) - C(5) - C(6)	0,2	C(3')-C(4')-C(5') - C(6')	-3,7
C(4)-C(5) - C(6) - C(7)	52,8	C(4')-C(5')-C(6') - C(7')	50,8
C(5)-C(6) - C(7) - C(8)	5,0	C(5')-C(6')-C(7') - C(8')	3,0
C(6)-C(7) - C(8) - C(1)	-56,1	C(6')-C(7')-C(8') - C(1')	-48,7
C(7)-C(8) - C(1) - C(2)	-0,5	C(7')-C(8')-C(1') - C(2')	-0,4
C(8)-C(1) - C(2) - C(3)	57,8	C(8')-C(1')-C(2') - C(3')	48,7
C(8)-C(9) - C(10) - C(9')	75,5	C(8')-C(9')-C(10) - C(9)	-160,7
C(1)-C(9) - C(10) - C(9')	148,8	C(1')-C(9')-C(10) - C(9)	-88,3
C(9)-C(10)-O - C(11)	65,7		

Bindungswinkel in *Tabelle 3* und *4* gegeben. *Tabelle 5* enthält die Torsionswinkel.

Die beiden Bicyclen von **16** sind annähernd gleich. Sie liegen coplanar zur besten Molekelebene und können durch Spiegelung an einer dazu senkrecht stehenden Ebene durch C(10) und O ineinander übergeführt werden. Die mögliche  $C_s$ -Symmetrie wird jedoch durch die asymmetrische Stellung der Methoxygruppe gestört. Der Achterring besitzt Wannenkonformation. Die Wasserstoffatome an C(1) und C(8) stehen in *cis*-Konfiguration, das Wasserstoffatom an C(9) ist dazu *trans*-ständig angeordnet. Das Wasserstoffatom am die beiden Ringsysteme verbindenden C(10) steht *trans* zum Wasserstoffatom an C(9) bzw. C(9'). Die Doppelbindungen am Boden der Wanne, C(2)=C(3) und C(6)=C(7) bzw. C(2')=C(3') und C(6')=C(7'), sind mit einem mittleren Abstand von 1,31 Å etwas kürzer als die Doppelbindung C(4)=C(5) bzw. C(4')=C(5') von 1,34 Å. Die mittlere Bindungslänge der Einfachbindung von 1,46 Å ist deutlich kürzer als die normale C,C-Einfachbindung von 1,54 Å. Die mittlere (C-C)-Bindungslänge im Dreiring beträgt 1,51 Å. Der mittlere (C-C-C)-Bindungswinkel im Achterring von 129,0° ist wesentlich grösser als der normale  $sp^2$ -Bindungswinkel von 120°. In *Figur 6* ist die Packung der Moleküle im Kristallgitter dargestellt. Alle interatomaren Abstände sind grösser als 3,5 Å. Zwischen den Molekülen sind somit nur *Van der Waalssche* Bindungskräfte wirksam.

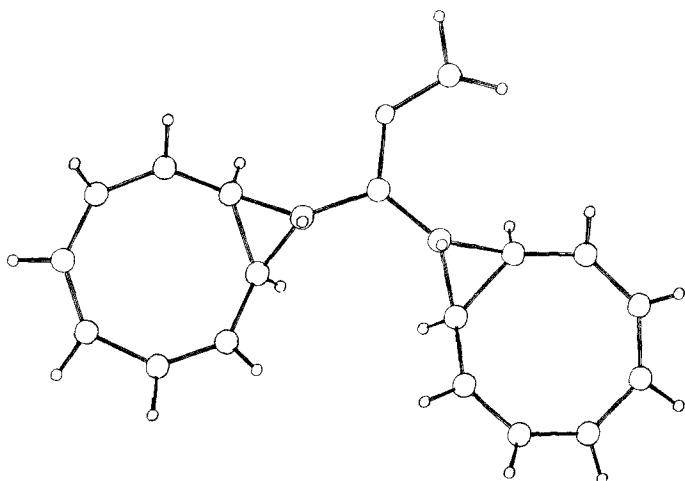


Fig. 4. Projektion der Molekel **16** auf die beste Molekelebene

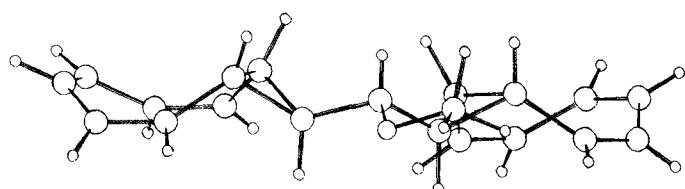


Fig. 5. Seitenansicht der Molekel **16**

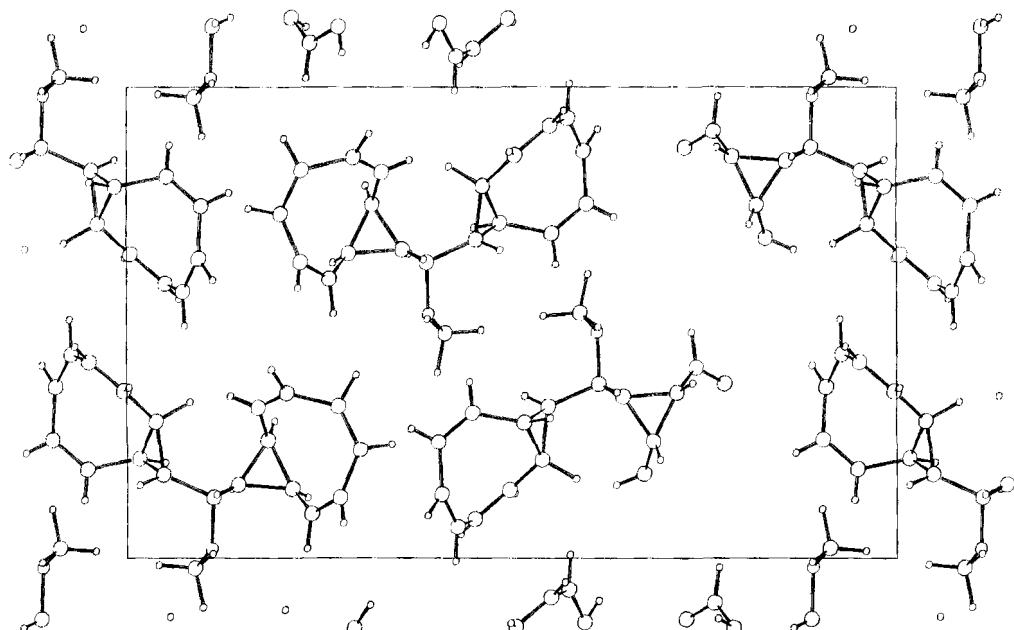
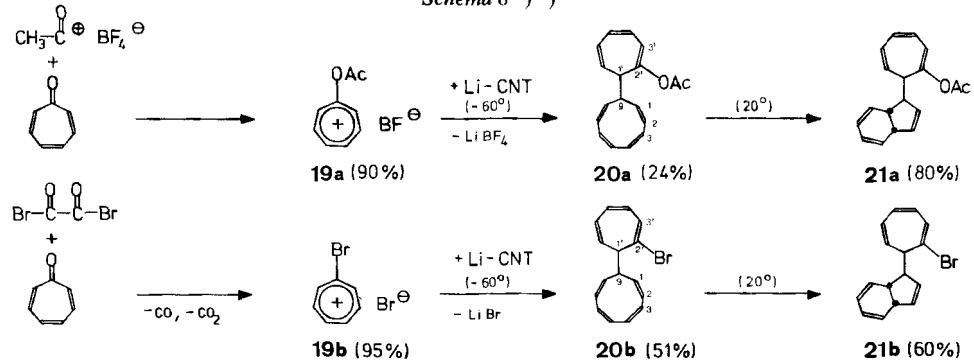


Fig. 6. Projektion der Kristallstruktur parallel zur a-Achse

**5. Versuche zur Synthese von Nonaheptafulvalen<sup>13)</sup>.** – Sesquiifulvalen (2, Schema 1) kann in einfacher Reaktion aus (Acetoxy-tropylium)-fluoroborat und

Schema 8<sup>14)15)</sup>

<sup>13)</sup> Kurzmitt.: [32].

<sup>14)</sup> Bei der Reaktion der Tropyliumsalze mit Lithiumcyclononatetraenid fällt, in Analogie zu (Acetoxy-cycloheptatrienyl)cyclopentadien [31], ein Isomerengemisch an. Die Isomeren unterscheiden sich in der Stellung der Acetoxygruppe bzw. des Bromatoms am Siebenring. Die <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren zeigen, dass die in Schema 8 gezeichneten 2'-Acetoxy- bzw. 2'-Brom-Isomeren weit überwiegen.

<sup>15)</sup> Aus den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der rohen Dihydroindene geht hervor, dass bei der Cyclisierung von 20 neben 21 auch in geringem Ausmass die zu 10 analogen 9*anti*(2'-X-Cycloheptatrienyl)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene gebildet werden. Signale der Dreiring-Protonen für X = Br: 1,33 (*d*, 2 H); 0,83 (*d* × *t*, *J* = 9, *J'* = 5,5 Hz, 1 H).

Natrium-cyclopentadienid mit 70% Gesamtausbeute (ausgehend von Tropon) bereitet werden [31]. Ferner ist Nonafulven (**3a**) in Erweiterung der von Schaltegger & Neuenschwander entwickelten Fulvensynthese [8–10] nach *Schema 2* aus Essigsäure-brommethyleneester und Lithium-cyclononatetraenid bei tiefer Temperatur zugänglich [11]. Die Kombination der beiden Verfahren ergibt einen an sich aussichtsreichen Syntheseplan für Nonaheptafulvalen (**5**).

In der Tat reagiert (Acetoxy-tropylium)-fluoroborat (**19a**) [31] mit Lithium-cyclononatetraenid bei tiefen Temperaturen zu einem Isomerengemisch der (Acetoxy-cycloheptatrienyl)cyclononatetraene, in welchem das in *Schema 8* wiedergegebene Isomere **20a** überwiegt<sup>15)</sup>. Mit wesentlich besserer Ausbeute gelingt auch der Umsatz von (Brom-tropylium)-bromid [33] zum Isomerengemisch der (Brom-cycloheptatrienyl)cyclononatetraene mit einem überwiegenden Anteil von **20b**. Beide Nonaheptafulvalen-Vorstufen sind hellgelbe, bei –40° recht viskose Öle, die sich in flüssiger Luft monatelang aufbewahren lassen, jedoch säureempfindlich sind<sup>16)</sup>.

Die Struktur der (Acetoxy- und Brom-cycloheptatrienyl)cyclononatetraene (**20a** bzw. **20b**) wird durch die spektroskopischen Daten sowie durch die bei 20° sehr leicht eintretende Valenzisomerisierung **20** → **21** bewiesen<sup>17)</sup>. Aus dem bei Hochauflösung registrierten Moleköl-Ion im Massenspektrum von **20b** resultiert die Summenformel C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sup>18)</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (*Fig. 7*) ist der Vinylbereich zwischen 7,2 und 5 ppm außerordentlich komplex und erlaubt selbst bei 360 MHz keine vollständige Analyse. Wie wir früher gezeigt haben [11] [32], ist das Dublett von Triplett bei 4,62 ppm für H–C(9) von 9-Alkylcyclononatetraenen charakteristisch. Die Triplet-Aufspaltung wird durch Kopplung mit H–C(1) und H–C(8) bedingt, während die Dublett-Aufspaltung von 11,5 Hz zeigt, dass H–C(1') zu H–C(9) überwiegend antiperiplanar steht. H–C(1') erscheint als Dublett von Doublett bei 2,72 ppm. Diese Aufspaltung ist nur erklärbar, wenn das Reaktionsprodukt überwiegend aus dem in *Schema 8* wiedergegebenen Isomeren **20b** besteht, in welchem das Bromatom an C(2') sitzt<sup>19)</sup>.

Die thermische Stabilität der 9-(Cycloheptatrienyl)cyclononatetraene **20a** und **20b** wird durch die Tendenz des Neunrings zur innermolekularen Cyclisierung stark reduziert. Dabei entstehen vorwiegend die Dihydroindene **21**, außerdem in geringem Ausmaße auch 9*anti*-substituierte Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene des Typs **10**<sup>15)</sup>. Die Halbwertszeiten der Cyclisierung können wegen ungünstiger <sup>1</sup>H-NMR.-Absorptionslagen nicht gemessen werden. Sie dürften in Analogie zu Acetoxymethyl-cyclononatetraen [11] in CDCl<sub>3</sub> bei 10° ca. 30 Minuten betragen.

Die Struktur der hochreaktiven Cyclononatetraene **20a** und **20b** wird durch die Spektren der stabilen Dihydroindene **21a** und **21b** gesichert<sup>17)</sup>. Bei der Valenz-

<sup>16)</sup> **20b** ist besonders polymerisationsanfällig: So bildet sich in einer CDCl<sub>3</sub>-Lösung von **20b** bei –30° bereits nach 30 Min. eine weiße Fällung.

<sup>17)</sup> Für den spektroskopischen Strukturbeweis von **20a** und **21a** vgl. [32].

<sup>18)</sup> Unter den MS.-Bedingungen tritt Cyclisierung zu **21b** ein.

<sup>19)</sup> Andernfalls wäre für H–C(1') ein Dublett von Triplett zu erwarten. Da im Bereich zwischen 4 und 1,5 ppm andere intensive Signale fehlen, dominiert im Reaktionsprodukt **20b**. Die beiden Signale bei 1,4 und 1,3 ppm sind Verunreinigungen zuzuschreiben, die sich durch Tieftemperatur-Chromatographie nicht abtrennen lassen.

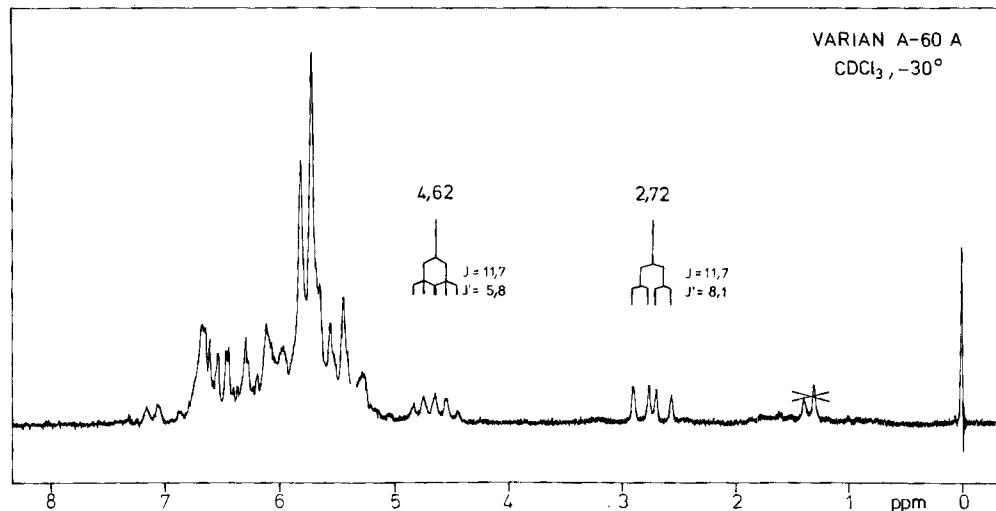


Fig. 7.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 9-(2'-Brom-cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl)cyclonona-1,3,5,7-tetraen (**20b**)

isomerisierung **20b**  $\rightarrow$  **21b** verschwindet im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wie erwartet das Signal des Neunring-Methinprotons bei 4,62 ppm. Der Bereich der Vinylprotonen von **21b** ist weiterhin sehr komplex. Im Alkylbereich liegen die komplexen Multiplette von 4 Protonen bei 3,6 ppm (1 H) und 3,2–2,6 ppm (3 H). Das IR-Spektrum ist vor allem durch zahlreiche intensive und mittlere Banden im Bereich der (C–H)-Beugeschwingungen (aus der Ebene) *cis*-konfiguierter Olefine um  $700 \text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet. Im UV.-Spektrum erzeugt das Dihydroinden-System von **21b** eine deutlich feinstrukturierte Bande bei 264 nm. Durch Überlappung mit der im ähnlichen Bereich liegenden unstrukturierten Bande des Brom-cycloheptatrien-Rests ist der  $\epsilon$ -Wert (7200) im Vergleich zu **3a,7a**-Dihydroinden erhöht. Die Hauptfragmentierung im Massenspektrum von **21b** besteht in einem Bruch der Ringverknüpfungsstelle, wobei jeder der beiden Ringe die positive Ladung übernehmen kann.

Bereits bei der Planung der Synthese von Nonaheptafulvalen (s. oben) musste mit der Möglichkeit einer Valenzisomerisierung **20**  $\rightarrow$  **21** gerechnet werden, welche die Bildung von Nonaheptafulvalen konkurrenzieren würde. Diese Reaktion bereitete uns damals aus folgenden Gründen keine allzu grossen Bedenken: a) Bei der Synthese von Sesquifulvalen (**2**) kann Essigsäure aus dem zu **20a** analogen Acetoxy-7-(cyclopentadienyl)cycloheptatrien nur mittels einer Gasphasen-Pyrolyse, also unter energischen Bedingungen, eliminiert werden [31]. b) Beim Erhitzen der im Vergleich zu Cyclononetetraenen **20** relativ stabilen **3a,7a**-Dihydroindene **21** in Gegenwart einer Base in der Gasphase auf hohe Temperaturen sollte das Gleichgewicht **20**  $\rightleftharpoons$  **21** aus Entropiegründen zugunsten des Cyclononetetraens verschoben werden können. Ferner stellt sich im Cycloheptatrienyl-Substituenten als Folge einer Reihe von [1,5]-H-Verschiebungen das Gleichgewicht mit dem Cycloheptatrienyl-Tautomeren ein, in welchem die Acetoxygruppe in Allyl-Stellung

(C(1')) steht<sup>20)</sup>. Damit wären wie bei der Synthese von Heptafulven und Sesquifulvalen [31] die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Synthese von Nonaheptafulvalen gegeben gewesen. Alle Versuche zur Thermolyse der Dihydroindene **21a** und **21b** im Temperaturbereich von 400 bis 600° sind jedoch bisher gescheitert. Ebensowenig gelangen bisher Versuche zur Eliminierung von HBr aus **20a** mittels starker Basen bzw. mittels Silbersalz und Base im Temperaturbereich von –70 bis –30°.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.517-0.76) für die Unterstützung der Arbeit.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** Reinigungsverfahren und Apparaturen bei Tieftemperatur-Reaktionen vgl. [31]. Alle Reaktionen wurden mit abs. Reagentien in abs. Lösungsmitteln und (falls nichts anderes angegeben) unter Stickstoff durchgeführt. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV. (Angabe von  $\lambda_{\text{max}}$  (log<sub>e</sub>) in nm): *Varian-Techtron* 635M; IR.: *Perkin-Elmer* 457; NMR.: *Varian A-60A*, *Bruker WP-80*, *Varian XL-100*; MS.: *Varian-Mat* CH-5-DF (70 eV, Direkteinlass). Abkürzungen: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplet, *qa* = Quadruplett, *qi* = Quintuplett, *m* = Multiplett; *vs* sehr stark, *s* stark, *m* mittel, *w* schwach, *br.* breit, *sh* Schulter; CPD = Cyclopentadienid, CNT = Cyclononatetraenid, i.V. = im Vakuum, i.HV. = im Hochvakuum (10<sup>-4</sup> Torr), THF = Tetrahydrofuran, RT. = Raumtemperatur, RV. = Rotationsverdampfer. – Smp. und Sdp. sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. Kurt Eder, Laboratoire microchimique, Rue Vermont 30, 1202 Genf.

#### 1. Lithium-cyclononatetraenid<sup>21)</sup>. – 1.1. Natriumpulver: [34].

1.2. *Dinatrium-cyclooctatetraenid*. In einem 1-l-Schmizo-Kolben<sup>22)</sup> werden 0,43 mol THF/Na-Suspension [34] in insgesamt 450 ml abs. THF vorgelegt. Unter intensivem Rühren werden bei RT, innerhalb von 20 Min. 22,6 g (217 mmol) Cyclooctatetraen zugetropft. Die Reaktion springt oft erst nach einigen Min. an, wobei sich die Lösung auf 50–60° erwärmt. Nun wird auf 40–50° gekühlt. Zu Beginn der Reaktion färbt sich die Lösung gelb, später fällt ein grüngelber Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 Min. bei 50° gerührt, dann auf –30° abgekühlt.

1.3. *9anti-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien*. Zu der unter 1.2 erhaltenen Suspension werden 55 g (0,46 mol) CHCl<sub>3</sub> so getropft, dass die Temp. –10° nicht übersteigt. Während der stark exothermen Reaktion löst sich der Niederschlag teilweise auf, und das Gemisch färbt sich braun. Nach beendeter Zugabe wird auf 20° erwärmt und bei dieser Temp. 1 Std. gerührt. Durch Zugabe von 15 ml Wasser wird NaCl ausgefällt. Die braune Lösung wird abdekantiert und der Rückstand 3mal mit je 60 ml THF extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden i.RV. (30% / 10 Torr) auf ca. 100 ml eingeengt und mit 100 ml Petroläther/Äther 1:1 versetzt, wobei weiteres NaCl ausfällt, das abzentrifugiert wird. Überschüssiges Cyclooctatetraen wird durch mehrmaliges Verdampfen i.RV. (20% / 5 Torr) mit je 50 ml abs. Benzol entfernt, bis das Destillat farblos erscheint. Der braune Rückstand wird in 2 Chargen an je 80 g Kieselgel mit Petroläther chromatographiert. Das Produkt läuft als leicht gelbgrüne, langgestreckte Zone. Je 400 ml Lösung werden eluiert und i.RV. (0% / 5 Torr) eingedampft: 21 g (63%) fast farbloses Öl, das nach einigen Tagen bei –60° kristallisiert und mehrere Jahre haltbar ist; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5529, d<sub>4</sub><sup>19</sup> = 1,099. – UV. (Äthanol): 248 (3,57). – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 5,9 (*m*, 6 H); 2,46 (*t*, *J* = 4, 1 H); 1,86 (*d*, *J* = 4, 2 H).

<sup>20)</sup> Ausführlichere Diskussion vgl. [31], S. 1103 und Schema 4.

<sup>21)</sup> Die Vorschriften von Katz & Garrett [4] wurden abgeändert und optimiert.

<sup>22)</sup> Standard-Ausrüstung für Tieftemperatur-Reaktionen: Thermometer, Tropftrichter (oder Messbürette), Rückflusskühler mit aufgesetzter N<sub>2</sub>-Überleitung (vgl. [31], Fig. 7). Änderungen sind ausdrücklich vermerkt.

1.4. *Li-CNT in THF*<sup>23)</sup>. In einem 200-ml-4-Hals-Sulfierkolben<sup>22)</sup> mit Magnetrührer werden 100 ml abs. THF vorgelegt. Durch die freibleibende Öffnung werden unter starkem N<sub>2</sub>-Gegenstrom 7,7 g (1,1 Grammatome) Li-Draht in kleinen Stücken in das vorgelegte Lösungsmittel geschnitten<sup>24)</sup>. Nach Abkühlen auf -15° werden 14,3 g (93,5 mmol) 9anti-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (vgl. 1.3) tropfenweise und unter starkem Röhren so zugegeben, dass die Temp. 0° nicht übersteigt. Während der Reaktion wechselt die Farbe der Lösung von weinrot über violett nach dunkelbraun. Nach beendet Zugabe wird auf RT. erwärmt und 2 Std. weitergeführt. Das Gemisch wird mittels N<sub>2</sub>-Überdruck über einen Teflonschlauch, an dem ein Glaswattebausch befestigt ist, in einen trockenen und mit N<sub>2</sub> gespülten 250-ml-Rundkolben filtriert. Der Rückstand wird mit 20 ml THF ausgewaschen und erneut abfiltriert.

*Gehaltsbestimmung von Li-CNT.* In ein mit N<sub>2</sub> gespültes NMR.-Röhrchen werden 20-40 mg abs. Benzol als Referenz eingewogen und unter N<sub>2</sub> mit exakt 0,4 ml Li-CNT-Lösung versetzt. Der Gehalt wird durch Mittelung von 3 NMR.-Messungen bestimmt und beträgt ca. 0,4 mmol/ml. Die Ausbeute an Li-CNT liegt bei Verwendung von Vorschrift 1.4 zwischen 40 und 60%. - <sup>1</sup>H-NMR. (THF-d<sub>8</sub>): 6,85 (scharfes *s* aller Neunring-Protonen).

1.5. *Li-CNT in Dimethyläther.* 45 ml der unter 1.4 bereiteten THF-Lösung werden in einem 250-ml-Rundkolben mit Glaswattebausch bei -20°/10<sup>-2</sup> Torr eingedampft und 2 Std. bei 100°/10<sup>-2</sup> Torr getrocknet. Das beige Pulver wird bei -78° unter N<sub>2</sub> mit 45 ml Dimethyläther versetzt, die dunkelbraune Lösung bei -60° gut verschlossen aufbewahrt. Vorsicht: *trockenes Li-CNT ist im Luftkontakt explosiv!*

## 2. Versuche zur Synthese von 10-Phenyl-nonafulven (3d). – 2.1. Essigsäure-(*α*-brombenzyl)ester (6d): [16].

2.2. 9anti-(*α*-Acetoxybenzyl)-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (10d). In einem 50-ml-Zweihalsrundkolben mit doppelwandigem gekühltem Tropftrichter (CO<sub>2</sub>-Pulver als Kühlung) mit Druckausgleich, Zweihalsaufsatz mit Tiefstemperatur-Thermometer und N<sub>2</sub>-Überleitung werden 916 mg (4 mmol) Essigsäure-(*α*-brombenzyl)ester (6d) in 2 ml Äther gelöst. Nach Abkühlen auf -50° werden über LiAlH<sub>4</sub> durch einen Teflonschlauch 15 ml Dimethyläther ins Reaktionsgefäß destilliert. Dann werden unter intensivem Röhren bei -40 bis -50° innerhalb von 45 Min. 1,1 mol-Äquiv. Li-CNT-Lösung in Dimethyläther (vgl. 1.5) zugetropft<sup>25)</sup>. Nach 1 Std. Röhren bei -40° wird i.RV. bei 60°/1 Torr auf die Hälfte eingeengt.

Zur Abtrennung der Salze wird über eine doppelwandige Chromatographiesäule filtriert, die bei einem Fassungsvermögen von ca. 60 g Kieselgel nur 15 g Kieselgel und darüber 15 g Seesand enthält. Über dem Seesand befinden sich ca. 20 ml Petroläther/Äther 1:1, in welche die eingeengte Reaktionslösung bei -40° mit N<sub>2</sub>-Überdruck durch einen Teflonschlauch aufgegeben und mit Hilfe eines Glasstabes innig mit dem Seesand vermischt wird. Dabei fallen Salze aus, und mit gekühltem (-30 bis -40°) Petroläther/Äther 1:1 wird eine rasch laufende gelbe Zone eluiert, während die braunen Verunreinigungen am Säulenansfang sitzen bleiben. Das dunkelgelbe Eluat (ca. 100 ml) wird i.RV. bei -30°/1 Torr auf ca. 5 ml eingeengt.

Die Lösung wird bei -40° mit Petroläther/Äther 9:1 an 60 g Kieselgel chromatographiert, das Eluat bei -60° aufgefangen: Auf eine erste hellgelbe Zone von Cyclononatetraen (ca. 70 ml) folgt eine zweite gelbe Zone von 10d. Beide Fraktionen werden i.RV. bei -30°/1 Torr getrennt eingedampft: 200 mg Cyclononatetraen<sup>26)</sup> (38% bez. Li-CNT) und 500 mg (43% bez. Li-CNT) 10d als bei -30° sehr zähflüssiges gelbes Öl. Lösungsmittelerückstände werden durch mehrmaliges Verdampfen mit CDCl<sub>3</sub> (für IR. und NMR.), CS<sub>2</sub> (für IR.) aber CH<sub>3</sub>CN (für UV.) entfernt. 10d wird bei -80° aufbewahrt und ist in flüssiger Luft unbeschränkt haltbar. - UV. (CH<sub>3</sub>CN, -25°)<sup>27)</sup>:

<sup>23)</sup> Li-CNT kann auch durch Deprotonierung von Cyclononatetraen mittels Butyllithium bereitet werden.

<sup>24)</sup> Auf diese Weise bleibt die Metalloberfläche glänzend und wird nicht durch Oxydation deaktiviert.

<sup>25)</sup> Die ersten Tropfen Li-CNT werden sogleich in exothermer Reaktion entfärbt. Bei Zugabe des letzten Drittels an Li-CNT färbt sich die Lösung dunkelbraun.

<sup>26)</sup> Cyclononatetraen ist bei -60° während Wochen stabil und kann zur Synthese von Li-CNT eingesetzt werden<sup>23)</sup>.

<sup>27)</sup> Abbildungen der UV.-, IR.-, NMR.- und Massenspektren vgl. [2].

210 (13300), 246 (4570). - IR. ( $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ ,  $-25^\circ$ ): 3094w-m, 3068w-m, 3038m, 3006m-s, 2984w-m, 2929w-m, 1740s, 1640w, 1495w-m, 1455w, 1370m-s, 1240s, 1212m, 1147w, 1078m, 1061m, 1022s, 985m, 970m, 953m, 782m-s, 775m, 758m, 747m, 724m, 701s, 695m-s, 640m, 620w-m, 550m. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ$ ): 7,4-7,15 (m, 5 H); 6,0-5,5 (m, 6 H); 5,42 (d,  $J=8,0$ , 1 H); 2,06 (s, 3 H); 1,75-1,4 (m, 2 H); 1,02 (2 t,  $J=8,0$ ,  $J'=5,5$ , 1 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ$ ): 170,1(s), 139,4(s), 128,2(d), 128,0(d), 127,8(d), 126,2(d), 124,7(d), 78,1(d), 32,3(d), 23,0(d), 21,7(d), 21,3(qa). - MS.: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : 266,1307, gef.  $M^+$ : 266,1309.

**2.3. 1-(*a*-Acetoxybenzyl)-*cis*-3a,7a-dihydroinden (8d).** In einem verschlossenen 50-ml-Rundkolben werden 2 g (7,5 mmol) **10d** in 20 ml abs.  $\text{CCl}_4$  unter  $\text{N}_2$  1 Woche auf  $80^\circ$  erwärmt (Trockenschrank). Die gelbe Lösung wird i.RV. bei RT./1 Torr eingedampft, der Rückstand mit ca. 5 ml Petroläther/Äther 2:1 versetzt und bei  $5^\circ$  an 60 g Kieselgel chromatographiert. Es werden 2 farblose Zonen eluiert, während gelbe Verunreinigungen am Säulenfang bleiben. Die zweite farblose Zone (ca. 20 mg) wird nicht weiter untersucht. Das Eluat der 1.Zone (ca. 150 ml) wird i.RV. bei RT./1 Torr eingedampft, der Rückstand durch Kugelrohrdestillation bei  $80/10^{-4}$  Torr von Lösungsmittelpuren befreit: 1,4 g (70%) **8d** als farbloses Harz, das bei  $-30^\circ$  unter  $\text{N}_2$  haltbar ist. - UV. ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>27</sup>: 254sh (3820), 263 (4200), 273sh (3260), 284sh (1580). - IR. ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ): 3085w, 3060w-m, 3032w-m, 1743m-s, 1372w-m, 1231m-s, 1021w-m, 968w-m, 914w, 762w-m, 729w-m, 700m. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,3-7,05 (m, 5 H); 5,9-5,2 (m, 7 H); 3,7-3,35 (m, 1 H); 3,3-2,5 (m, 2 H); 2,00 (s, 3 H)<sup>28</sup>.



**2.4. 1-(*a*-Acetoxybenzyl)inden (11d).** In einem 20-ml-Birnenkolben mit Mikrokühler werden 1,0 g (3,75 mmol) **8d** in 5 ml Äther 10 Tage unter Durchperlen von Luft bei RT. gerührt. Die braune Lösung wird bei RT./15 Torr auf ca. 3 ml eingeengt und mit Petroläther/Äther 4:1 an 50 g Kieselgel chromatographiert. **11d** wandert langsam als farblose Zone, die in 12 Fraktionen zu 12 ml aufgefangen wird, während braune Verunreinigungen am Säulenfang bleiben. Die ersten 4 Fraktionen werden verworfen, da sie laut DC. aus einem Gemisch von zwei Verbindungen bestehen. Der Rest des Eluats wird i.RV. bei RT./1 Torr eingedampft: 0,3 g (30%) **11d** als farbloses zähes Öl, das bei  $0^\circ$  unter  $\text{N}_2$  haltbar ist<sup>29</sup>. - UV. (Hexan)<sup>27</sup>: 224sh (23130), 254 (10160), 268sh (5920), 282sh (860), 288sh (564). - IR. ( $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$ ): 3062w-m, 3038w-m, 1745m-s, 1456w-m, 1367w-m, 1230s, 1210w-m, 1199w-m, 1021m, 995w-m, 939w, 871w, 799m, 761m, 742w-m, 738w-m, 713m, 699m-s. -  $^1\text{H-NMR}$ : 7,4-6,65 (m, 10 H); 6,48 und 6,10 (je 2 d,  $J=5,6$ ,  $J'=1,9$ , total 1 H); 5,87 und 5,70 (je d,  $J=7,7$  und 8,6 total 1 H); 3,97 (d  $\times$  m,  $J=8$ , 1 H); 2,09 und 1,98 (je s, total 3 H). - MS.: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : 264,1150; gef.  $M^+$ : 264,1146.

### 2.5. 6-Phenyl-1,2-benzofulven (12d): [10].

#### 3. Versuche zur Synthese von 10-Methoxy-nonafulven (3e). - 3.1. Na-indenid: [10].

3.2. 1,1-Dihalogen-dimethyläther. 1,1-Dichlor-dimethyläther (*purum*) von Fluka. - 1,1-Dibrom-dimethyläther: [19].

3.3. 6-Methoxy-1,2-benzofulven (13)<sup>30</sup>. In einem 100-ml-Drehalsrundkolben<sup>22</sup>) mit Messbürette mit Druckausgleich werden 1,38 g (12 mmol) 1,1-Dichlor-dimethyläther in 30 ml abs. THF vorgelegt und mit  $\text{CO}_2$ /Cellosolve auf  $-40^\circ$  gekühlt. Es wird aus der Messbürette unter intensivem Rühren (Magnetrührer) innerhalb von 45 Min. bei  $-30$  bis  $-40^\circ$  mit 12 mmol Na-indenid in 20 ml abs. THF versetzt. Die braunviolette Lösung wird 1 Std. bei  $-30^\circ$  gehalten, dann in 5 Portionen mit total 1,35 g (12 mmol) Kalium-*t*-butylat-Pulver versetzt. Nach 1 weiteren Std. bei  $-30^\circ$  wird nach 2,2 bei  $-40^\circ$  mit Petroläther/Äther 1:1 über 15 g Kieselgel und 15 g Seesand filtriert. Das ein-

<sup>28)</sup> Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt weitere schwache Signale einer isomeren Verbindung an.

<sup>29)</sup> **11d** kann weder durch Kristallisation noch durch HV.-Destillation gereinigt werden. Ausbeute und Konzentration der Lösungen wurde deshalb NMR.-spektroskopisch mit  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  als Referenz bestimmt.

<sup>30)</sup> Da die Synthese auf 10-Methoxy-nonafulven (3e) übertragen werden sollte, wurde bei tiefen Temp. gearbeitet. Anstelle von 1,1-Dichlor-dimethyläther wurde auch 1,1-Dibrom-dimethyläther verwendet.

gedampfte dunkelgelbe Eluat wird in 5 ml Petroläther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5:1 gelöst und bei -30° mit Petroläther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an 50 g Kieselgel chromatographiert. Kurz hinter der Front wandert eine indenhaltige farblose Zone (500 mg), danach eine hellgelbe Zone von **14**, gefolgt von rot-orangem **13**. Die farbigen Zonen werden bei 0° aufgefangen. Das Eluat der rotorangen Zone (ca. 200 ml) wird i.RV. eingedampft, der orange Rückstand durch Kugelrohrdestillation bei 75°/10<sup>-3</sup> Torr gereinigt: 210 mg (11%) **13** als blassgelbes Öl, das sich an der Luft langsam rot färbt. **13** ist bei -60° unter N<sub>2</sub> wochenlang haltbar. Die analoge Synthese, ausgehend von 1,1-Dibrom-dimethyläther, liefert 150 mg (7,9%) **13**. - UV. (CH<sub>3</sub>CN)<sup>27</sup>: 226sh, (21680), 270 (24510), 310sh (8730), 320 (9870), 335sh (7440), Ausläufer bis 420. - IR. (CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>): 3062w-m, 3010w-m, 2928w-m, 2840w-m, 1712w-m, 1654s, 1451w-m, 1388w-m, 1363w-m, 1315w-m, 1243s, 1183w-m, 1154w-m, 1139m, 1109w-m, 1070m, 1048m-s, 1019w-m, 983w-m, 962w-m, 861w-m, 787w-m, 755m-s, 750m-s, 728m, 719w-m. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,6-6,45 (mehrere m, 7 H); 3,84 und 3,81 (je s, total 3 H). - MS.: ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O: 158,0732; gef. M<sup>+</sup>: 158,0731.

**3.4. 6-(3-Indenyl)-1,2-benzofulven (14).** Das Eluat der hellgelben Zone (s. 3.3) wird i.RV. bei 0°/1 Torr eingedampft, der Rückstand bei 25° in 10 ml Petroläther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 14:1 gelöst und bei -30° kristallisiert. Die Mutterlauge wird invers filtriert, der Rückstand i.HV. bei 0°/10<sup>-4</sup> Torr getrocknet und bei -60° unter N<sub>2</sub> aufbewahrt: 170 mg (11,7%) **14** als blassgelbe Nadeln mit Smp. 66-67°. Die analoge Synthese, ausgehend von 1,1-Dibrom-dimethyläther, liefert 76 mg (5,2%) **14**. - UV. (Cyclohexan)<sup>27</sup>: 206 (31330), 263 (38750), 346 (15110), 360sh (13970), 382sh (5570), Ausläufer bis 470. - IR. (CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>): 3068w-m, 3018w-m, 1450m, 1392w-m, 1344w-m, 1014w-m, 969w-m, 881w-m, 791w-m, 768m-s, 753s, 722m, 718w-m, 709w-m. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,8-7,1 (mehrere m, 9 H); 6,97 (s, 2 H); 6,79 (schmales m, 1 H); 3,56 (m, 2 H).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub> (242,30) Ber. C 94,18 H 5,82% Gef. C 94,28 H 5,78%

**3.5. 1,1-Bis-(cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9anti-yl)-dimethyläther (16).** In einem 50-ml-Zweihalsrundkolben<sup>22</sup>) mit Zweihalsaufsatz und Messbürette mit Druckausgleich werden 690 mg (6 mmol) 1,1-Dichlordimethyläther in 15 ml abs. THF vorgelegt und auf -40° gekühlt. Aus der Messbürette werden bei -30 bis -40° unter intensivem Rühren (Magnetrührer) innerhalb von 30 Min. 5 mmol Li-CNT in THF (vgl. 1.4) zugegeben<sup>25</sup>). Nach 3-4 Std. bei -30° wird bei -30° nach 2,2 mit Petroläther/Äther 1:1 über 15 g Kieselgel und 15 g Seesand filtriert. Das Eluat wird bei -70° aufgefangen, bei -30°/1 Torr eingedampft, der Rückstand in 5 ml Petroläther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther 25:5:1 gelöst und mit demselben Lösungsmittelgemisch bei -30° an 50 g Kieselgel chromatographiert. Kurz hinter der Front läuft eine hellgelbe Zone von Cyclononatetraen, welche bei -70° aufgefangen und i.RV. bei -30°/1 Torr eingedampft wird: 235 mg (40%) gelbes Öl<sup>26</sup>). Dahinter folgt eine scharf begrenzte dunkelgelbe Zone (200 mg<sup>31</sup>). Zuletzt wird eine farblose bis blassgelbe Zone von **16** eluiert. Das Eluat wird i.RV. bei RT./1 Torr<sup>32</sup>) eingedampft und der Rückstand aus CHCl<sub>3</sub> (2 ml)/Petroläther bei -30 bis -60° kristallisiert: 195 mg (28%) **16** in Form blassgelber Blättchen, die bei RT. wochenlang, bei -60° jahrelang haltbar sind; Smp. 55-56°. - UV. (CH<sub>3</sub>CN): 205 (32770), 245 (11990), Ausläufer der breiten Bande bis 315. - IR. (CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>): 2999s, 2972m, 2918m, 2900w-m, 2815m, 1635w-m, 1610w-m, 1462w-m, 1448w-m, 1325w-m, 1260w-m, 1227w-m, 1218w-m, 1189m, 1147w-m, 1126m, 1090m-s, 1063m, 1040w-m, 1025w-m, 986w-m, 975w-m, 810w-m, 778m-s, 769m, 691s, 632m-s. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 5,93 (m, 8 H); 5,80 (br. s, 4 H); 3,40 (s, 3 H); 2,52 (t, J = 7,4, 1 H); 1,46 (m, 4 H); 0,70 (2 t, J = 7,4, J' = 5,6, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 128,5(d), 127,8(d), 127,7(d), 125,0(d), 124,8(d), 86,1(d), 56,5(qa), 32,5(d), 23,0(d), 21,0(d). - MS.: ber. für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O: 278,1671; gef. M<sup>+</sup>: 278,1669.

**3.6. (1E,3Z)-1-(cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9anti-yl)-4-phenyl-1,3-butadien (18).** In einem 100-ml-Dreihalsrundkolben<sup>22</sup>) mit gekühltem Tropftrichter mit Druckausgleich werden 5,75 g (50 mmol) 1,1-Dichlor-dimethyläther in 15 ml frisch über LiAlH<sub>4</sub> destilliertem Dimethyläther bei -50° vorgelegt.

<sup>31)</sup> Die Zone enthält mindestens 3 Substanzen, die man weder trennen noch analysieren konnte. Die NMR-, IR- und Massenspektren liefern keine Hinweise dafür, dass 10-Methoxy-nonafulven (**3e**) oder dessen Vorstufe **7e** enthalten ist.

<sup>32)</sup> Aufarbeitung bei -30° ergibt dieselben Resultate.

Innerhalb von 30 Min. werden unter intensivem Rühren (Magnetrührer) bei  $-40$  bis  $-50^\circ$  5 mmol Li-CNT in Dimethyläther (vgl. 1.5) zugetropft<sup>25)</sup>. Die dunkelgelbe Lösung wird 10 Min. bei  $-40^\circ$  gerührt und i.RV. bei  $-70^\circ/1$  Torr eingedampft. Überschüssiger 1,1-Dichlor-dimethyläther wird i.HV. bei  $-40/10^{-4}$  Torr unter Röhren mit dem Magnetrührer abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird bei  $-50^\circ$  in 20 ml abs. Dimethyläther gelöst, unter intensivem Rühren mit 5 Portionen von total 560 mg (5 mmol) Kalium-*t*-butylat versetzt und innerhalb von 40 Min. von  $-50^\circ$  auf  $-25^\circ$  erwärmt. Es wird 1 Std. bei  $-25^\circ$  gerührt, sodann nach 2.2 bei  $-30^\circ$  über Seesand und Kieselgel filtriert. Das hellgelbe Filtrat wird i.RV. bei  $0^\circ/1$  Torr eingedampft, der Rückstand in 5 ml Petroläther/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$  25:5:1 gelöst und mit diesem Lösungsmittelgemisch bei  $-5^\circ$  an 60 g Kieselgel chromatographiert. Das Eluat wird bei  $0^\circ$  in Fraktionen von 30 ml aufgefangen. Der farblose Rückstand der am raschesten laufenden Zone, 120 mg (19,5% bez. Li-CNT) **18**, wird 2mal aus Petroläther/Äther 1:1 bei  $-30^\circ$  umkristallisiert: 75 mg (12,2%) **18** als farblose Nadeln, die bei  $-60^\circ$  einige Wochen haltbar sind; Smp. 78–81°.  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen von **18** sind in flüssiger Luft aufzubewahren, da bei  $-60^\circ$  allmählich Zersetzung eintritt. – UV. ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>27)</sup>: 226 (19060), 233sh (18000), 240sh (13760), 295sh (43410), 303 (44820), 322sh (28940), Ausläufer von 350–450. – IR. ( $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$ ): 3072w-*m*, 3056w-*m*, 3002*m-s*, 2962w-*m*, 1855*w*, 1635w-*m*, 1447w-*m*, 1233w-*m*, 1070w-*m*, 1055w-*m*, 1035m-*s*, 982s, 978m-*s*, 800*m*, 769*m*, 744m-*s*, 691s, 635*m*. –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,5–7,1 (*m*, 5 oder 6 H); 6,9–6,2 (mehrere *m*, 2 oder 3 H); 6,04 (*m*, 4 H); 5,91 (br. *s*, 2 H); 5,57 (2 *d*,  $J=15,1$ ,  $J'=8,9$ , 1 H); 1,63 (*d*,  $J=5,4$ , 2 H); 1,18 (2 *t*,  $J=8,9$ ,  $J'=5,4$ , 1 H); – MS.: ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}$ : 246,1408; gef.  $M^+$ : 246,1408.



Die nachfolgenden Fraktionen der Chromatographie enthalten laut DC. viele unbekannte Substanzen und werden verworfen.

#### 4. Versuche zur Synthese von Nonaheptafulvalen-Vorstufen. – 4.1. Acetyl-fluoroborat: [35] [31].

##### 4.2. (Acetoxy-tropylium)-fluoroborat (19a): [31].

4.3. 9-(2'-Acetoxy-cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl)cyclonona-1,3,5,7-tetraen (**20a**)<sup>14)</sup>. Der blassgelbe Niederschlag von ca. 2,65 g (ca. 11,2 mmol) **19a** wird in der zur Synthese verwendeten Vierhalsfritte ([31], S. 1113) in 15 ml vorgekühltem abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und bei  $-78$  bis  $-60^\circ$  unter starkem Rühren aus einem gekühlten Tropftrichter (ca.  $-40^\circ$ ) mit einer Suspension von 11,3 mmol Li-CNT in 45 ml Dimethyläther (vgl. 1.5) versetzt<sup>25)</sup>. Das Gemisch wird 1 Std. bei  $-78^\circ$  gerührt (Magnetrührer), sodann mit  $\text{N}_2$  über einen Teflonschlauch in einen vorgekühlten 250-ml-Rundkolben gedrückt und i.RV. bei  $-78$  bis  $-35^\circ/1$  Torr eingedampft. Der braune, etwas zähe Rückstand wird mit 5 ml vorgekühltem Äther versetzt und mit Äther über eine bei  $-30$  bis  $-25^\circ$  gehaltene, mit 40 g Kieselgel und 5 g Seesand halbgefüllte Säule chromatographiert. **20a** läuft als gelbe Zone, während braune Verunreinigungen am Säulenansang bleiben. Das gelborange Eluat (ca. 180 ml) wird bei  $-78^\circ$  aufgefangen und i.RV. bei  $-40$  bis  $-25^\circ$  eingedampft. Unter gleichen Bedingungen, aber an 80 g Kieselgel und mit Petroläther/Äther 9:1, wird nochmals chromatographiert, wobei der Rückstand der 1. Chromatographie als Zweiphasengemisch aufgetragen wird, da er bei  $-30^\circ$  im Lösungsmittelgemisch unvollständig löslich ist. Eine erste gelbe Zone (Cyclononatetraen) wird verworfen. Sobald die zweite gelbe Zone die Säulenmitte erreicht hat, wird mit Petroläther/Äther 3,5:1 eluiert. Eindampfen i.RV. bei  $-30^\circ/1$  Torr und 2maliges Verdampfen mit inertem Lösungsmittel ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , Hexan) ergibt 0,7 g (24%) **20a** als gelbes harziges Öl, das in flüssiger Luft aufbewahrt wird. –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ$ )<sup>17,33)</sup>: 6,8–4,8 (mehrere *m*, 13 H); 4,43 ( $d \times t$ ,  $J=11,5$ ,  $J'=6,0,6$  H)<sup>34)</sup>; 2,53 ( $d \times d$ ,  $J=11,5$ ,  $J'=8,0,6$  H)<sup>34)</sup>; 2,22 und 2,18 (je *s*, total 3 H).

<sup>33)</sup> **20a** und **20b** sind sehr reaktiv und gehen bei  $0^\circ$  rasche Valenzisomerisierung zu **21** ein. Deshalb wurde nur das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum registriert.

<sup>34)</sup> Die beiden Signale stammen von H–C(9) und H–C(1') der in Schema 8 gezeichneten Isomeren **20a** und **20b**. Da noch andere Isomere in kleiner Menge vorhanden sind, entsprechen die Integramme je weniger als einem Proton.

**4.4. *1-(2'-Acetoxy-cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl)-3a,7a-dihydroinden (21a)***<sup>14)</sup>. 0,3 g (1,12 mmol) **20a** werden unter N<sub>2</sub> bei -20° in 2 ml Äther gelöst und 3 Std. bei RT. stehengelassen. Die blassgelbe Lösung wird bei 0° an 40 g Kieselgel mit Petroläther/Äther 5:1 chromatographiert. Sobald die fast farblose Zone das Säulenende erreicht hat, werden unter N<sub>2</sub> ca. 130 ml Eluat aufgefangen und i.RV. bei 20°/1 Torr eingedampft. Der blassgelbe Rückstand wird i.HV. bei 95–105°/10<sup>-4</sup> Torr destilliert: 0,24 g (80%) **21a** als hellgelbes, etwas zähes Öl, das bei -60° aufbewahrt wird. – UV. (Hexan): 258sh (6370), 264 (7030), 272sh (6700), 283sh (4850), Ausläufer bis 330. – IR. (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>)<sup>17)</sup>: 3050w-m, 3025m, 2840w, 1758s, 1363m-s, 1198vs, 1156m-s, 1105s, 1004w-m, 910w-m, 772w-m, 713m-s, 696m-s. – <sup>1</sup>H-NMR.<sup>17)</sup> (CDCl<sub>3</sub>, 37°): 6,8–5,2 (mehrere m, 11 H); 3,65 (m, ca. 1 H); 2,8 (m, ca. 2 H); 2,4 (m, ca. 1 H); 2,17, 2,14 und 2,11 (je s, total 3 H). – MS.: ber. für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: 266,1307; gef. M<sup>+</sup>: 266,1309.

#### 4.5. (*Bromtropylium*)-bromid (**19b**): [33].

**4.6. 9-(2'-Brom-cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl)cyclonona-1,3,5,7-tetraen (20b)**<sup>14)</sup>. In einem 100-ml-Dreihals-Rundkolben<sup>22)</sup> wird eine Aufschämmung von 2,04 g (8,14 mmol) **19b** in 20 ml abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -75 bis -60° innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von 8,25 mmol Li-CNT in THF (vgl. 1.4) versetzt<sup>25)</sup>. Es wird 1 Std. bei -25 bis -30° gerührt, i.RV. bei -30°/1 Torr auf ca. 1/6 eingeengt und bei -30° an 160 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch Akt. I) mit Äther/Petroläther 1:1 chromatographiert. Sobald die gelbe Front das Säulenende erreicht, werden bei -78° 180 ml braungelbe Lösung aufgefangen. Da die Auf trennung laut DC. unvollständig ist, wird i.RV. bei -30°/1 Torr auf ca. 3 ml eingeengt und nochmals bei -30° an 160 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Akt. I) mit Petroläther/Äther 9:1 chromatographiert: Auf eine hellgelbe, rasch wandernde Zone (Cyclononatetraen) folgt eine dunkelgelbe Zone (**20b**), während dunkelgelbe Verunreinigungen nicht eluiert werden. Das Eluat von **20b** (ca. 250 ml) wird i.RV. bei -40 bis -25°/1 Torr eingedampft: 1,21 g (51%) **20b** als gelbes, bei -40° viskoses Öl, das in flüssigem N<sub>2</sub> monatelang haltbar ist. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, -30°): 7,3–5,0 (mehrere m, 13 H); 4,62 (d×t, J = 11,5, J' = 6, 0,7 H)<sup>34)</sup>; 2,72 (d×d, J = 11,5, J' = 8, 0,7 H)<sup>33)</sup><sup>34)</sup>.

**4.7. *1-(2'-Brom-cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl)-3a,7a-dihydroinden (21b)***<sup>14)</sup>. 0,35 g (1,22 mmol) **20b** werden in 8 ml Petroläther unter N<sub>2</sub> 4 Std. bei RT. stehengelassen. Dabei fällt oft ein weißer Niederschlag aus. Nach Filtration wird die hellgelbe Lösung i.RV. bei 20°/1 Torr auf ca. 2 ml eingeengt und bei -10° an 80 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Akt. I) mit Petroläther/Äther 9:1 chromatographiert. Das farblose Eluat (ca. 150 ml) wird i.RV. bei RT/1 Torr eingedampft: 0,21 g (60%) **21b** als farbloses Öl, welches unter N<sub>2</sub> bei -60° aufbewahrt wird<sup>35)</sup>. – UV. (Hexan): 257sh (6600), 264 (7220), 271,5sh (6500), 283sh (4120), Ausläufer bis 330. – IR. (CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>): 3050w-m, 3035m, 2850w-m, 1588w-m, 1396w, 960w-m, 948w-m, 873m, 778m, 768m, 747w-m, 739w-m, 726s, 710m, 695m-s, 685w-m. – <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>/CCl<sub>4</sub>, 25°)<sup>15)</sup>: 7,1–4,9 (mehrere m, ca. 11 H); 3,8–3,4 (m, 1 H); 3,2–2,5 (mehrere m, ca. 3 H). – MS.: ber. für C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br: 286,1721; gef. M<sup>+</sup>: 286,1720.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Neuenschwander, W. Rutsch & P. Engel*, Tetrahedron Letters 1979, 233.
- [2] *W. Rutsch*, Dissertation, Bern 1978.
- [3] *J. Thiele*, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 69 (1901).
- [4] *T.J. Katz & P.J. Garratt*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2852 (1963); *idem*, ibid. 86, 5194 (1964).
- [5] *E.A. LaLancette & R.E. Benson*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2853 (1963); *idem*, ibid. 87, 1941 (1965).
- [6] *K. Hafner & H. Tappe*, Angew. Chem. 81, 564 (1969).

<sup>35)</sup> **21b** kann nicht durch Destillation gereinigt werden: Bei 90–110°/10<sup>-3</sup> Torr tritt nach DC. und <sup>1</sup>H-NMR. Umlagerung und Aromatisierung ein.

- [7] K. Hafner, in 'Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity', The Jerusalem Symposium in Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem 1971, S. 256.
- [8] H. Schaltegger, M. Neuenschwander & D. Meuche, *Helv.* **48**, 955 (1965); H. Schaltegger, H. Brändli & M. Neuenschwander, *Chimia* **20**, 246 (1966).
- [9] R. Kyburz, H. Schaltegger & M. Neuenschwander, *Helv.* **54**, 1037 (1971).
- [10] M. Neuenschwander & R. Iseli, *Helv.* **60**, 1061 (1977); M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.-P. Fahrni, H. Lehmann & J.-P. Ruder, *Helv.* **60**, 1073 (1977).
- [11] M. Neuenschwander & A. Frey, *Chimia* **28**, 117, 119 (1974); *ibid.* **29**, 212 (1975).
- [12] G. Boche & F. Heidenrain, *Angew. Chem.* **90**, 290 (1978).
- [13] M. Rabinovitz & A. Gazit, *Tetrahedron Letters* **1972**, 721; *idem*, *J. chem. Res.* **1978**, S. 438, M. 5151.
- [14] P.J. Garratt & K.A. Knapp, *Chem. Commun.* **1971**, 1084.
- [15] A.G. Anastassiou, E. Reichmanis & R.C. Griffith, *Chem. Commun.* **1972**, 913.
- [16] P. Bigler, H. Mühle & M. Neuenschwander, *Synthesis* **1978**, 593; M. Neuenschwander, P. Bigler, K. Christen, R. Iseli, R. Kyburz & H. Mühle, *Helv.* **61**, 2047 (1978).
- [17] A.G. Anastassiou & R.C. Griffith, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 2379 (1971).
- [18] S. Winstein, G. Moshuk, R. Rieke & M. Oligaruso, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 2624 (1973).
- [19] H. Gross & U. Karsch, *J. prakt. Chem.* **29**, 315 (1965).
- [20] H.F. Ebel, «Die Azidität der CH-Säuren», Georg Thieme, Stuttgart 1969.
- [21] G. Boche, H. Böhme & D. Martens, *Angew. Chem.* **81**, 565 (1969).
- [22] G. Boche, D. Martens & W. Danzer, *Angew. Chem.* **81**, 1003 (1969); G. Boche, H. Weber, D. Martens & A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **111**, 2480 (1978).
- [23] R.B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969).
- [24] H. Prinzbach, H. Babsch & D. Hunkler, *Tetrahedron Letters* **1978**, 649.
- [25] W.C. Hamilton, J.S. Rollet & R.A. Sparks, *Acta crystallogr.* **B18**, 129 (1965).
- [26] G. Germain & M.M. Woolfson, *Acta crystallogr.* **B24**, 91 (1968).
- [27] D. Sayre, *Acta crystallogr.* **5**, 60 (1952).
- [28] K. Lonsdale, 'International tables for X-ray crystallography', Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1965.
- [29] P. Engel, «Kristallographische Programme 1975, ein neues Programmsystem in PL/I», *Z. Kristallogr.* **142**, 456 (1975).
- [30] IUPAC-IUB, Commission on Biochemical Nomenclature, *J. Mol. Biol.* **52**, 1 (1970).
- [31] W.K. Schenk, R. Kyburz & M. Neuenschwander, *Helv.* **58**, 1099 (1975).
- [32] M. Neuenschwander & A. Frey, *Chimia* **31**, 333 (1977).
- [33] B. Föhlisch, P. Bürgle & D. Krockenberger, *Chem. Ber.* **101**, 2717 (1968).
- [34] H. Schaltegger, *Helv.* **45**, 1368 (1962).
- [35] F. Seel, *Z. allg. anorg. Chem.* **250**, 331 (1943); *idem*, *ibid.* **252**, 29 (1944).