

Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 32¹⁾

Synthesen und Cycloadditionen von 1,2,3,4-Tetraphenyl-, 1,2:3,4-Dibenzo- und 2,3-Diphenylpentafulvalenen

*Horst Prinzbach *), Hubert Sauter, Heinz-Günther Hörster, Hans-Heinrich Limbach und Lothar Knothe*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Lehrstuhl für Organische Chemie,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg (Breisgau)

Eingegangen am 20. September 1976

Die kristallin isolierbaren 1,2,3,4-Tetraphenyl- und 1,2:3,4-Dibenzofulvalene (**9** bzw. **10**) und das nur in Lösung existenzfähige 2,3-Diphenylfulvalen (**11**) wurden hergestellt. Für die von **9** zu **11** rasch absinkende thermische Stabilität ist die zunehmend leichtere Dimerisierung durch [4 + 2]-Addition verantwortlich. In Modellreaktionen verhalten sich die Fulvalene sowohl wie Diene als auch wie Dienophile. Die Cyclopentadienylidenenorbornadienderivate **17**, **24**, **32a, b** und die Binorbornadienylidenderivate **36a, b**, **37a, b** sind über **9**, **10** bzw. über **29b**, die „maskierte“ Form von **11**, zugänglich. — An Hand der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten wird das Pentafulvalen in die Reihe der cyclisch gekreuzt-konjugierten π -Systeme **1** eingeordnet.

Cyclic Cross-Conjugated Bond Systems, 32¹⁾. — Syntheses and Cycloaddition Reactions of 1,2,3,4-Tetraphenyl-, 1,2:3,4-Dibenzo-, and 2,3-Diphenylpentafulvalene

The crystalline, isolable, 1,2,3,4-tetraphenyl- and 1,2:3,4-dibenzofulvalenes (**9** and **10**) and 2,3-diphenylfulvalene (**11**), which is stable only in solution, have been synthesized. The increasing ease of dimerisation via [4 + 2]-addition is responsible for the steeply diminishing thermal stability from **9** to **11**. In model reactions, the fulvalenes behave both as dienes and dienophiles. The cyclopentadienylidenenorbornadiene derivatives **17**, **24**, **32a, b** and the binorbornadienylidene derivatives **36a, b**, **37a, b** are accessible via **9**, **10**, and via **29b**, resp., the “masked” form of **11**. — On the basis of ¹H- and ¹³C-NMR data pentafulvalene is placed within the series of cyclic cross-conjugated π -systems **1**.

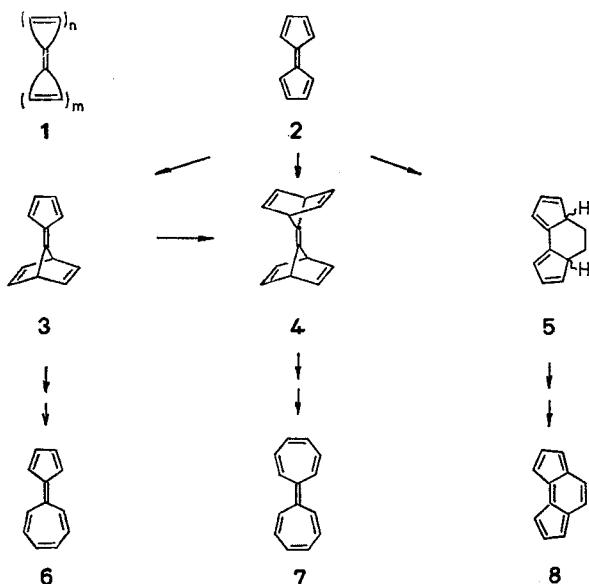
Pentafulvalen (1,1'-Bicyclopentadienyliden, **2**) hat — wie generell das cyclisch gekreuzt-konjugierte π -System des Typs **1** — vor allem im Zusammenhang mit theoretischen Arbeiten Aufmerksamkeit gefunden. Eine durch die elegante Synthese von *Doering* und *Matzner*²⁾ vermittelte, seinerzeit nicht unbedingt selbstverständliche Erkenntnis beinhaltet die außergewöhnlich geringe thermische Stabilität und sehr hohe Dimerisierungstendenz dieses Systems mit zehn π -Elektronen. Wie sich später herausstellte, teilt **2** diese Eigenschaft mit andern Vertretern der Reihe **1**. Als nach vielseitigen Syntheseanstrengungen die theoretischen Fragen beantwortet

*¹⁾ Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

¹⁾ 31. Mitteilung: *H. Sauter, B. Gallenkamp und H. Prinzbach*, Chem. Ber., **110**, 1382 (1977).

²⁾ *W. v. E. Doering*, in *Theoretical Organic Chemistry*, The Kekulé-Symposium, S. 35, Butterworth, London 1959; *E. A. Matzner*, *Ph. D. Thesis*, Yale University, 1968; vgl. auch *W. B. DeMore, H. O. Pritchard und N. Davidson*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5874 (1959).

waren³⁾, war es nur folgerichtig, die Verwendbarkeit dieser π -Systeme für den Aufbau neuartiger Verbindungen zu überprüfen. Diese Bemühungen bekamen durch die zwischenzeitlich formulierten Orbitalsymmetrie-Regeln für Cycloadditionen⁴⁾ einen zusätzlichen Impetus. Im Rahmen der für die Pentafulvalene anvisierten präparativen Anwendungen standen Synthesen von Cyclopentadienylidennorbornadienen (**3**) und Binorbornadienylidenen (**4**) durch [4 + 2]-Additionen sowie von katakondensierten Tricyclen des Typs **5** durch [10 + 2]-Additionen im Vordergrund.



In **3**, **4** und **5** oder geeignet substituierten Derivaten sahen wir potentielle Vorstufen für spezifisch substituierte Sesquifulvalene (**6**) und Heptafulvalene (**7**), höhere Homologe von **2**, bzw. für *as*-Indacene **8**. Der Syntheseweg zu Sesquifulvalenen und Heptafulvalenen durch Photoallylverschiebung in **3** oder **4** hatte sich nach der erfolgreichen Photoisomerisierung von vinylogen Methylennorbornadienen zu vinylogen Heptafulvenen⁵⁾ angeboten. Dabei war auf Grund der Erfahrungen mit **2** — hier konnte wegen der hohen Dimerisierungstendenz nur mit Ethylentetracarbonitril eine Cycloaddition erreicht werden — im vorhinein klar, daß die Grundgerüste **3** und **4** nicht über **2** hergestellt werden können. Für beide haben wir inzwischen andere Synthesen entwickelt ^{6,7)}. Es war deshalb zuerst zu klären, in welchem Ausmaß das Grundgerüst

³⁾ Übersicht: H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **28**, 281 (1971).

⁴⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969); M. J. S. Dewar, Angew. Chem. **83**, 859 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 761 (1971).

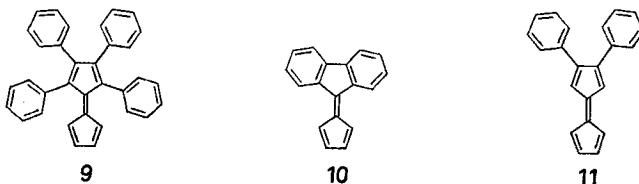
⁵⁾ H. Prinzbach, H.-J. Herr und W. Regel, Angew. Chem. **84**, 113 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 131 (1972).

⁶⁾ H. Prinzbach und H. Babsch, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁷⁾ H. Sauter, H.-G. Hörster und H. Prinzbach, Angew. Chem. **85**, 1106 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 991 (1973).

2 durch Substituenten thermisch stabilisiert werden muß, um eine Reinisolierung oder Anreicherung in Lösung oder um Cycloadditionen auch mit weniger reaktiven Partnern möglich zu machen.

Stabile, in beiden Fünfringen mehrfach substituierte Derivate von **2** sind in größerer Zahl bekannt⁸⁾. Dabei handelt es sich weitgehend um „symmetrische“ Fulvalene mit jeweils gleichem Substitutionsmuster in den beiden Teilringen, die durch reduktive Kupplung von „Ketohalogeniden“ substituierter Cyclopentadienone und durch Thermolyse oder Photolyse substituierter Diazocyclopentadiene meist bequem zugänglich, für unsere Zwecke aber nicht geeignet sind. Widersprüchlich und revisionsbedürftig waren die Angaben bezüglich der zwei einzigen „unsymmetrischen“ Pentafulvalene **9**⁹⁾ und **10**¹⁰⁾ mit jeweils einem nichtsubstituierten Einzelring. In Anlehnung an das frühere Vorgehen bei der Synthese der Calicene¹¹⁾, Sesqui fulvalene¹²⁾ und Fidecene¹³⁾ — vierfache Phenylsubstitution oder zweifache Anellierung des Fünfrings hatten stabile, für weitere Umsetzungen geeignete Verbindungen erbracht — wurden zuerst **9** und **10** und anschließend das Diphenylderivat **11** synthetisiert.



A) 1,2,3,4-Tetraphenylpentafulvalen (**9**)

Schreiber und Becker⁹⁾ hatten nach der Umsetzung von „Tetracyclon“ (2,3,4,5-Tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on) mit der — mittels Methylmagnesiumbromid erzeugten — Cyclopentadienyl-Grignard-Verbindung und anschließenden Dehydratisierung mit Iod ein tiefrotes kristallines Produkt isoliert und als **9** angesprochen. Wir haben bei der Nacharbeitung dieser Vorschrift aber festgestellt, daß es sich bei dieser Verbindung nicht um **9**, sondern um das 1,2,3,4-Tetraphenylfulven¹⁴⁾ gehandelt haben dürfte. Offensichtlich war das Produkt der Umsetzung mit CH₃MgBr isoliert worden. Unsere Versuche ergaben demgegenüber, daß „Tetracyclon“ annähernd

8) Übersicht: E. D. Bergmann, Chem. Rev. **68**, 41 (1968); R. West, Pure Appl. Chem., **28**, 379 (1971); R. E. Banks, M. Bridge, R. N. Haszeldine, D. W. Roberts und N. I. Tucker, J. Chem. Soc. C, **1970**, 2531; V. Mark, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 910; T. Eicher und T. Pfister, Tetrahedron Lett. **1972**, 3969.

9) E. C. Schreiber und E. I. Becker, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3354, 6125 (1954).

10) M. Ch. Courtot, Ann. Chim. **4**, 196 (1915); M. Ch. Courtot, Ann. Chim. **5**, 194 (1916); E. D. Bergmann und E. Fischer, Bull. Soc. Chim. Fr. **17**, 1084 (1950).

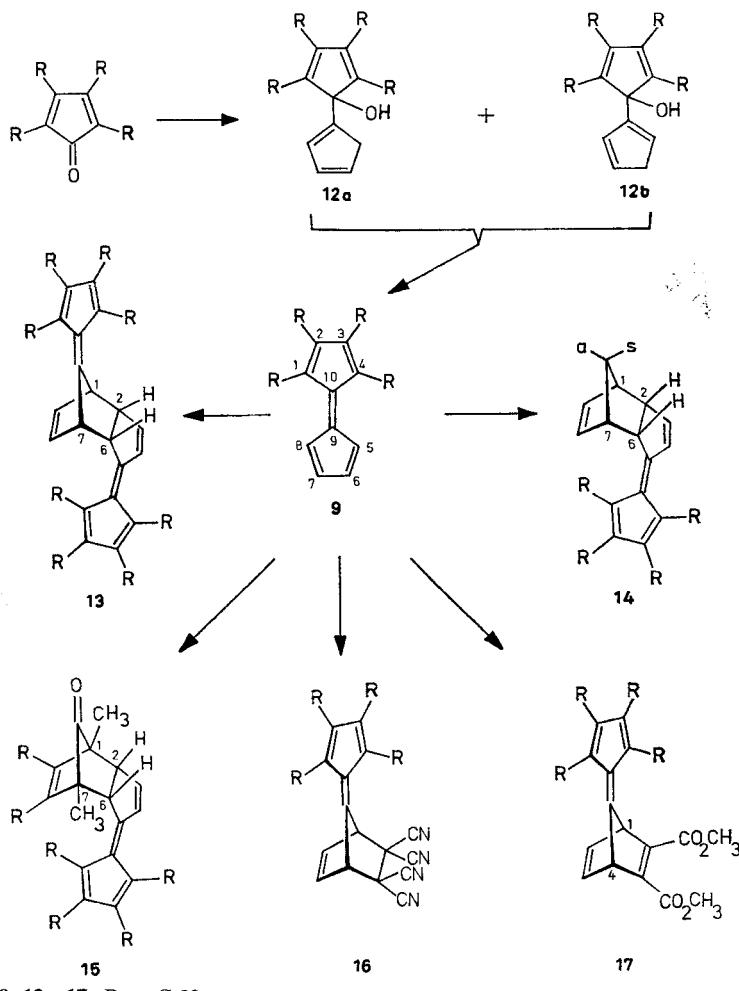
11) H. Prinzbach und U. Fischer, Helv. Chim. Acta **50**, 1669 (1967); A. S. Kende und P. T. Izzo, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1609 (1965); W. M. Jones und R. S. Pyron, J. Am. Chem. Soc. **87** 1608, 1609 (1965); E. D. Bergmann und I. Agranat, J. C. S. Chem. Commun. **1965**, 512.

12) H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe und W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. **698**, 34 (1966).

13) H. Prinzbach und L. Knothe, Angew. Chem. **79**, 620 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 632 (1967); H. Prinzbach und L. Knothe, Angew. Chem. **80**, 698 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 729 (1968).

14) E. D. Bergmann und Y. Hirschberg, Bull. Soc. Chim. Fr. **17**, 1091 (1950).

quantitativ mit dem Cyclopentadienylmagnesiumbromid¹⁵⁾ zu einem Alkoholgemisch reagiert. Laut ¹H-NMR-Analyse (zwei CH₂-Multipletts bei $\tau = 6.97$ und 7.29) handelt es sich dabei um **12a** und **b** (im Verhältnis ca. 60:40). Während unter Säurekatalyse nur höhermolekulare Zersetzungprodukte anfallen, gelingt die Dehydratisierung des Gemisches **12a**, **b** mit ethanolischem Kaliumhydroxid-Lösung bei 20°C möglicherweise über einen El-cb-Mechanismus. Das in glänzenden violetten Nadeln kristallisierende, mit 67- bis 70 proz. Ausbeute isolierte Fulvalen **9** ist im kristallinen



9, 12–17: R = C₆H₅

¹⁵⁾ E. D. Bergmann, G. Berthier, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, S. Pinchas, B. Pullman und A. Pullman, Bull. Soc. Chim. Fr. **18**, 661 (1951); Li-Verbindungen sind wegen der dominierenden 1,4-Addition an derartige Cyclopentadienone weniger günstig¹⁶⁾.

¹⁶⁾ M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli und E. I. Becker, Chem. Rev. **65**, 261 (1965); A. K. Yousef und M. A. Ogliaruso, J. Org. Chem. **37**, 2601 (1972).

Zustand und unter Luftabschluß monatelang haltbar; auch in relativ konzentrierter Lösung (ca. 0.1 M) bleibt es bei 20°C mehrere Stunden unverändert; erst ab 80°C wird die Dimerisierung meßbar rasch.

Das UV-Spektrum von **9** (Abbildung 1) ähnelt dem des Grundgerüstes **2**²⁾ mit dem Unterschied, daß die vergleichbaren Elektronenübergänge bathochrom verschoben sind [490 ($\epsilon = 460$), 360 nm (21500) gegenüber 416 (260), 314 nm (47000)] und keine Schwingungsfeinstruktur („loose-bolt“-Effekt der Phenylreste¹⁷⁾) aufweisen. Für den AA'BB'-Teil der vier olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 2) wurden rechnerisch die Kopplungskonstanten von $J_{5,6} = J_{7,8} = 5.56$ Hz, $J_{5,7} = J_{6,8} = 1.32$ Hz, $J_{5,8} = J_{6,7} = 2.10$ Hz ermittelt. Mit $\tau = 3.82$ und 4.39 sind die beiden Signale z. B. gegenüber denen von **10** und **11** um ca. 1 bzw. 0.5 ppm nach höherem Feld verschoben. Damit ist auch die Zuordnung des höheren Zweigs zu 5-H, 8-H eindeutig. Einen diamagnetischen Effekt dieser Größenordnung der aus der Ebene verdrillten Phenylreste an C-1, C-4 hatten wir z. B. auch im Falle der Tetraphenyl-derivate des Calicens¹¹⁾, Sesquifulvalens¹²⁾ und Fidecens¹³⁾ gesehen. Auf einige spektrale Details werden wir weiter unten noch einmal zurückkommen.

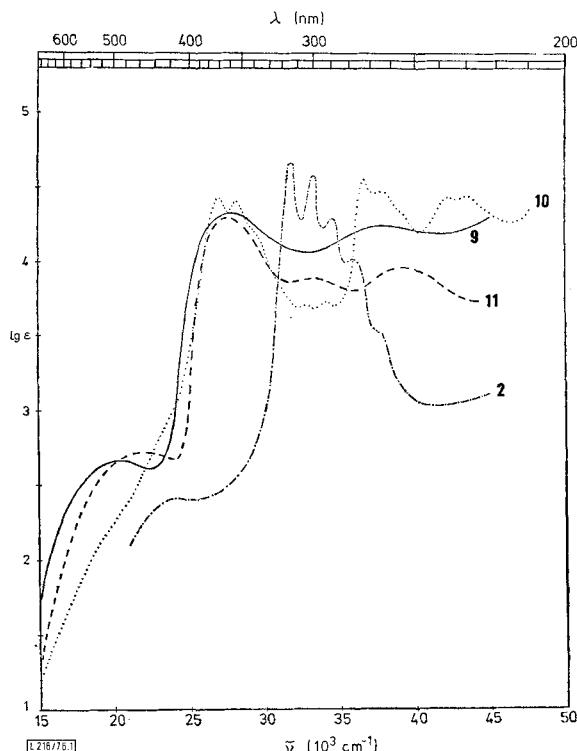


Abbildung 1. Elektronenspektren der Fulvalene **2** (in Pentan), **9** (in Isooctan), **10** (in Isooctan) und **11** (in Pentan)

¹⁷⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische Organische Chemie, 4. Aufl. S. 304, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

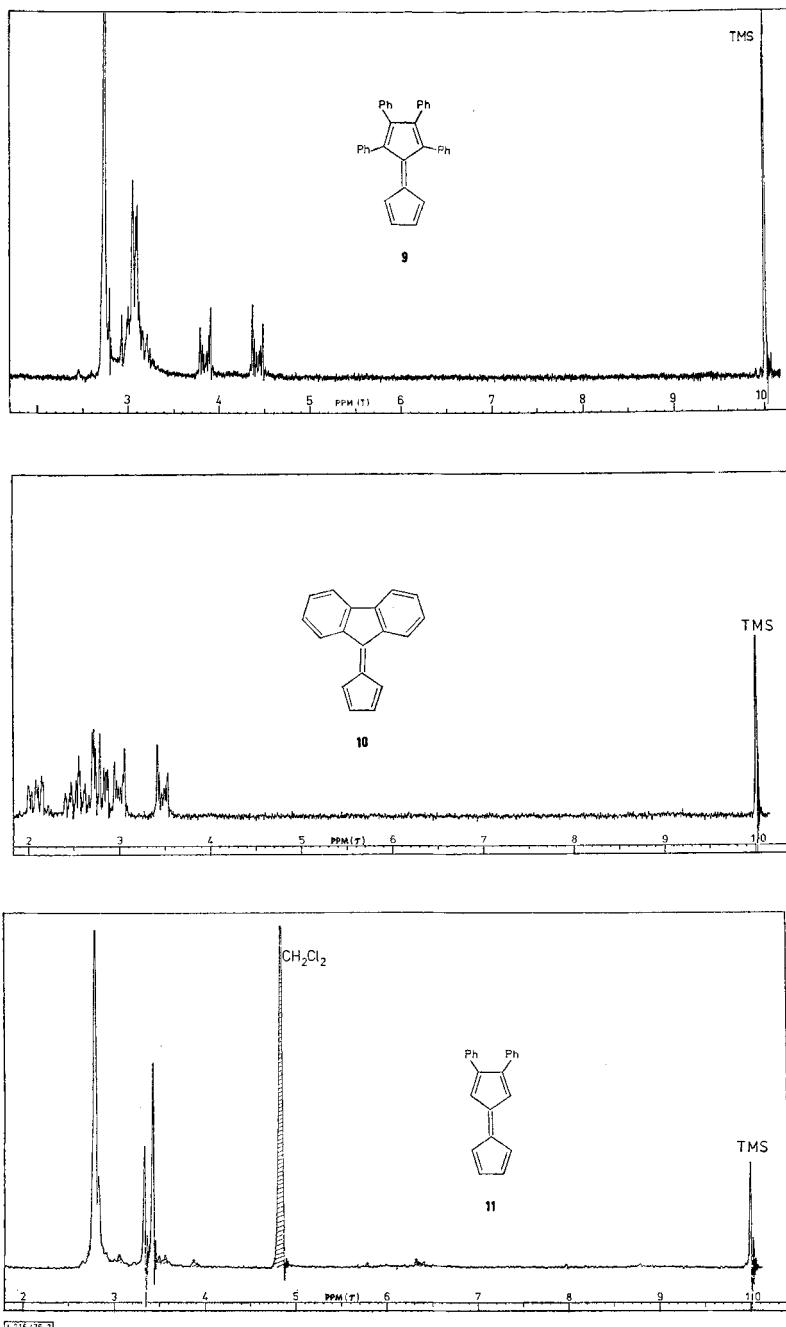
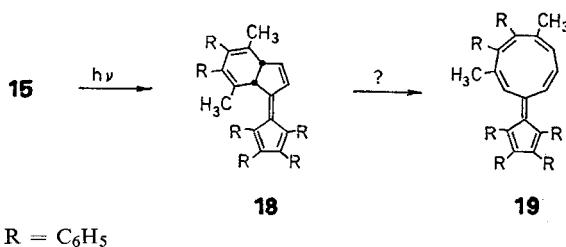


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektren (60 MHz) der Fulvalene **9** (in CDCl_3), **10** (in CS_2 , bei -15°C) und **11** (in CS_2 , bei -15°C)

Erste Hinweise auf die grundsätzliche Reaktionsbereitschaft von **9** gegenüber π_4 - und π_2 -Partnern lieferte der laut DC-Kontrolle einheitliche Dimerisierungsverlauf. Für das nach 50 stündigem Kochen in Benzol ($5 \cdot 10^{-2}$ M) isolierte (91 %), orangebraune und sehr schwer lösliche Dimere ($M^+ = 864$) kam unter den vier möglichen Diels-Alder-Addukten mit *endo*-Konfiguration¹⁸⁾ eigentlich nur das aus einer Reaktion zwischen den beiden unsubstituierten Fünfringen resultierende **13** in Frage. Aus Löslichkeitsgründen konnten wir keine $^1\text{H-NMR}$ -Daten erhalten. In Analogie zu dem Dimeren **21** und den Addukten **14** und **22** mit bewiesener *endo*-Konfiguration halten wir die Struktur **13** für sehr wahrscheinlich. Das UV-Spektrum (Methylendichlorid; 390 nm, $\epsilon = 53\,000$) ist jedenfalls mit dem — durch sterische Behinderung leicht verdrillten — vinylogen Fulvenchromophor durchaus zu vereinbaren. Mit Cyclopentadien setzt sich **9** schon bei 5°C um; dabei verhält es sich ausschließlich als Dienophil und addiert sich erwartungsgemäß stereospezifisch zu dem orangebraunen ($\lambda_{\max} = 360$ nm, $\epsilon = 27\,500$) **14** (93 %). Zur Zuordnung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Experimenteller Teil) wäre zu bemerken, daß die gegenüber anderen Addukten wie **22** vergleichsweise hohe Lage der aliphatischen Skelettprotonensignale wiederum auf anisotrope Einwirkung der Phenylreste zurückgeht, und daß deshalb auch das höhere der beiden Multipletts bei $\tau = 7.27$ und 7.62 dem räumlich näheren 7-H zukommen sollte. Die Reaktivität von **9** gegenüber 1,4-Dimethyl-2,3-diphenylcyclopentadienon hat uns interessiert, weil wir uns von dem [4 + 2]-Addukt **15** ausgehend über Decarbonylierung zu **18** und Valenzisomerisierung einen Zugang zu substituierten und mithin stabilen Pentanonafulvalenen **19**¹⁹⁾ erhofften. In siedendem Benzol, doch noch weitgehend selektiv (78 %), gewinnt man **15** in violettblauen Nadeln ($\lambda_{\max} = 366$ nm, $\epsilon = 26\,000$). In Ermangelung der notwendigen 3J -Kopplungen ist die zweifellos plausible *endo*-Konfiguration experimentell nicht belegt. Versuche zur photochemischen oder thermischen Decarbonylierung sind bisher ohne eindeutiges Ergebnis geblieben.

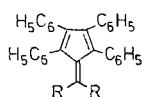


Als Dien fungiert **9** gegenüber Ethylenetetracarbonitril. Bei 20°C verläuft die Addition nicht momentan wie bei **2** und **11** oder anderen, sterisch weniger abgeschirmten fulvenoiden Dienen, insofern aber einheitlich, als außer **16** (zu 87 % isoliert) kein weiteres Addukt auftritt. Gleiches gilt für die bei 80°C erreichbare

¹⁸⁾ Vgl. die Stereochemie der Additionen an Fulvene: *P. Yates*, Advan. Alicyclic Chem. **2**, 59 (1968); *H. Wollweber* in Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. V/1c, S. 985 ff., Thieme, Stuttgart 1970; *J. Sauer*, Angew. Chem. **79**, 76 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 16 (1967).

¹⁹⁾ Siehe z. B.: *M. Rabinovitz* und *A. Gazit*, Tetrahedron Lett. **1972**, 3523.

Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu der gelben Verbindung **17**, nur daß sich unter diesen Bedingungen Dimerisierung zu **13** nicht vollständig ausschließen läßt. Mit mindestens 80proz. Ausbeute steht dieses mühelos isolierbare Derivat von **3** für die eingangs angedeuteten Versuche zur Skeletumlagerung (**3** → **6**) in präparativen Mengen zur Verfügung. Die enge Nachbarschaft der Brückenkopfprotonen und der Phenylreste an C-2', C-5' beeinflußt sowohl anisotrop die Lage der 1-H-, 4-H-Kernresonanzsignale ($\Delta\delta = 1$ ppm gegenüber dem Wert von **32**) als auch die längstwellige UV-Absorption von 377 nm (Ethanol, Schulter, $\epsilon = 1250$). Für die Beeinflußbarkeit des hierfür verantwortlichen 1,2,3,4-Tetraphenylfulvenchromophors durch sterische Faktoren ist die wesentlich kürzerwellige Absorption des 6,6-Dimethylderivats²⁰⁾ ein gutes Beispiel.



$R = H: \lambda_{\max} = 430 \text{ nm } (\epsilon = 1100)$

$R = CH_3: \lambda_{\max} = 405 \text{ nm } (\epsilon = 800)$

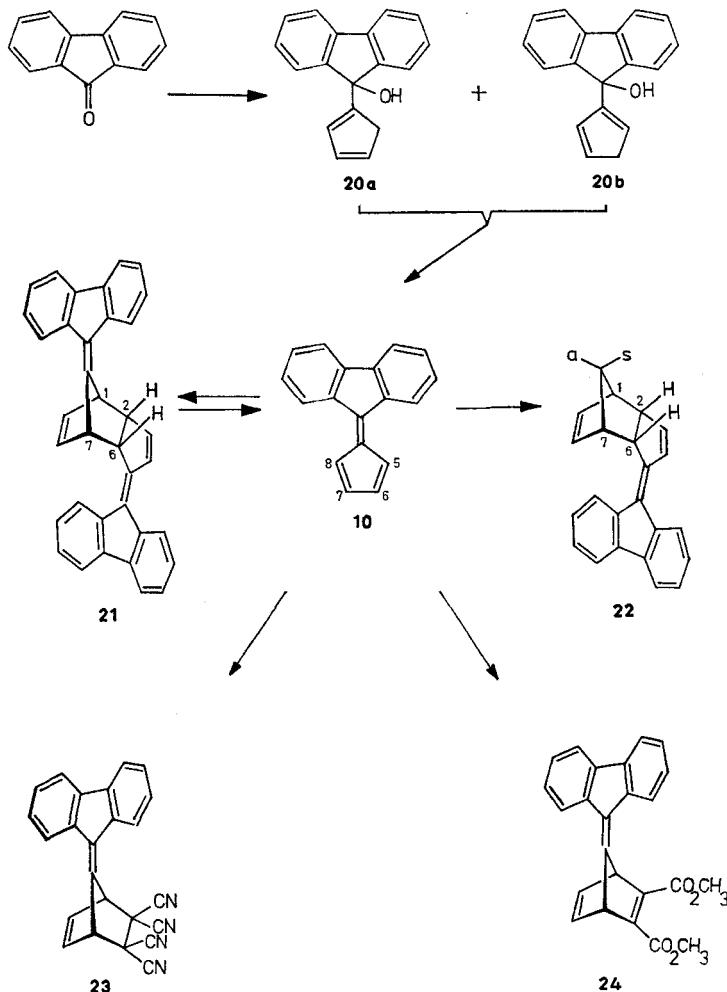
B) 1,2,3,4-Dibenzopentafulvalen (10)

Auch zu **10** lagen Literaturangaben vor. In einer frühen Arbeit hatte *Courtot*¹⁰⁾ einer bei der alkalischen Kondensation von Fluoren mit Cyclopentadien in geringer Ausbeute angefallenen roten Festsubstanz die Struktur **10** zugeschrieben. *Bergmann* und *Fischer*¹⁰⁾ konnten dieses Ergebnis nicht reproduzieren. Unter vergleichbaren Bedingungen isolierten sie farblose Kristalle, bei denen es sich ihrer Vermutung nach um ein Dimeres handelte. Wir konnten dies bestätigen. Bei der Kondensation mit alkoholischer Kaliumhydroxid-Lösung ist die vorübergehende Anwesenheit von **10** im Reaktionsgemisch an der unbeständigen roten Farbe erkennbar; die schließlich isolierte blaßgelbe Festsubstanz ist das Dimere **21**. Monomeres, reines **10** haben wir durch zweistufige Reaktionsführung gewonnen, die die Freisetzung von **10** unter genügend milden Bedingungen gestattet. Wie bei der Synthese von **9** wird aus Fluoren und Cyclopentadienylmagnesiumbromid zuerst das Gemisch der Alkohole **20a** und **b** (im Verhältnis ca. 7:3) hergestellt. Bei der nachfolgenden Dehydratisierung mit methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung werden solche Konzentrationsverhältnisse gewählt, daß **10** rasch kristallin ausfällt und nach etwa 1 min abgesaugt werden kann. Zwar bleibt auf diese Weise die Ausbeute an isoliertem **10** mäßig (25–30%), das Produkt aber weitgehend frei von Dimeren (maximal 5%). In dieser Form kann **10** bei 0°C unter Inertgas auf Vorrat gehalten werden. Bei längeren Reaktionszeiten und damit höheren Gesamtausbeuten nimmt der Dimerenanteil stark zu. Die Gewinnung von völlig reinem **10** in Form von kupferfarbigen Nadelchen gelingt durch Tieftemperaturchromatographie (−15°C) an basischem Aluminiumoxid (desaktiviert mit 10% Wasser) und anschließende Kristallisation bei −78°C.

Das Elektronenspektrum von **10** (Abbildung 1) ist insofern weniger fulvalentypisch, als der längstwellige Übergang allenfalls noch als schwach ausgeprägte Schulter

²⁰⁾ G. Rio und G. Sanz, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3775.

erkennbar ist. Dieser Effekt der Benzoanellierung ist für das Fulven-System bekannt²¹⁾. Bei letzterem bewirkt die Anellierung eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums und ein Verschwinden der charakteristischen Fulvenabsorptionen. In dem bei -15°C komplikationslos registrierten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abbildung 2) hat der BB'-Zweig (6-H, 7-H) etwa die gleiche Lage wie der von **9**, während der AA'-Zweig (5-H, 8-H) ca. 1.5 ppm tiefer liegt. Wie in andern Fällen haben die annähernd koplanaren anellierte Benzolringe — anders als die Phenylsubstituenten in **9** — einen entschirmenden Effekt auf die Atome 5-H, 8-H. Mit $J_{5,6} = J_{7,8} = 5.50 \text{ Hz}$, $J_{5,7} = J_{6,8} = 1.28 \text{ Hz}$ und $J_{5,8} = J_{6,7} = 2.07 \text{ Hz}$ sind die Kopplungsverhältnisse



21) B. Pullman, Chimia, **15**, 4 (1961); A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg und Y. Sprinzak, Bull. Soc. Chim. Fr. **18**, 702 (1951); vgl. auch R. Zahradník in Nonbenzenoid Aromatics (J. P. Snyder), 1. Aufl., Bd. II, S. 1, 48, Academic Press, New York 1971; R. Zahradník, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 1 (1968).

fast die gleichen wie für **9**. Im Massenspektrum ist die Anwesenheit eines dreifach geladenen Molekülions bemerkenswert, ferner die durch ein metastabiles Signal ($m^* = 179 \triangleq 228 \rightarrow 202$) begleitete Abspaltung von Acetylen — möglicherweise zum Dibenzocalicen-Molekülion.

Wie oben angedeutet, neigt **10** zu sehr schneller Dimerisierung. Mit einer UV-spektrometrisch bei 600 nm bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von $k_2 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 30°C entsteht das *endo*-[4 + 2]-Addukt **21**. Hypsochrome Verschiebung der längstwelligen UV-Bande um ca. 20 nm gegenüber der von **10** sowie die Kopplungen $J_{1,2} = 4 \text{ Hz}$ und $J_{6,7} = 5 \text{ Hz}$ sind charakteristische spektrale Daten. Ab etwa 160–180°C ist der Schritt **10** → **21** schnell umkehrbar; so ist auch in dem bei 70 eV aufgenommenen Massenspektrum der Peak mit $m/e = 228$ um ein Vielfaches intensiver als der Molpeak $M^+ = 456$.

Analog **9** reagiert **10** mit Cyclopentadien zu **22** (69 %), mit Ethylentetracarbonitril zu **23** (85 %) und mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu **24** (ca. 20%). Da im Falle der Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester unterhalb 80°C selbst ein großer Überschuß an Dienophil die weitgehende Dimerisierung (ca. 80 %) nicht verhindert, wurde diese Synthese folgendermaßen modifiziert: Man fing das bei 160–180°C aus dem gut zugänglichen Dimeren **21** freigesetzte **10** durch Acetylendicarbonsäure-dimethylester ab. Durch Kristallisation gewann man aus dem recht komplexen Reaktionsgemisch 40–50 % **24**²²⁾. Die für 6-Alkyldibenzofulvene typische UV-Absorption²³⁾, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten belegen die Struktur **24** dieses für Photoisomerisierungsstudien angestrebten Derivats von **3**. Die gegenüber dem von **17** um 1.7 ppm, gegenüber dem von **32** um 0.7 ppm tiefere Lage des 1-H-, 4-H-Multipletts im ¹H-NMR-Spektrum dokumentiert einmal mehr den unterschiedlichen anisotropen Einfluß von Phenylsubstitution und Benzoanellierung.

C) 2,3-Diphenylpentafulvalen (11)

Dem bei **9** und **10** erfolgreichen Vorgehen ist bei weniger substituierten Fulvalenderivaten wegen der bekannten extremen Instabilität einfacher Cyclopentadienone²⁴⁾ eine enge Grenze gesetzt. Waren speziell für die Herstellung von Derivaten der Grundgerüste **4** und **5** Fulvalene erwünscht, bei denen die Angriffs möglichkeiten in den Positionen 1,4 und 5,8 nicht durch Substituenten erschwert oder verhindert werden, so ist von den hierfür in Frage kommenden Cyclopentadienonen lediglich das mit großem Aufwand zugängliche 2,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienon bei 20°C monomer einige Zeit existent²⁵⁾. Das 2,3-Diphenylderivat liegt hingegen bei 20°C nur dimer vor¹⁶⁾. Wir sind deshalb auf die gut zugänglichen Diphenylcyclopentenone **28a** und **b**²⁶⁾ ausgewichen und haben diese mit Cyclopentadien (KOH in Methanol für **28a**,

²²⁾ Aus Fluorenon und Cyclopentadien unter Basenkatalyse in 85 proz. Ausbeute (s. Experimenteller Teil).

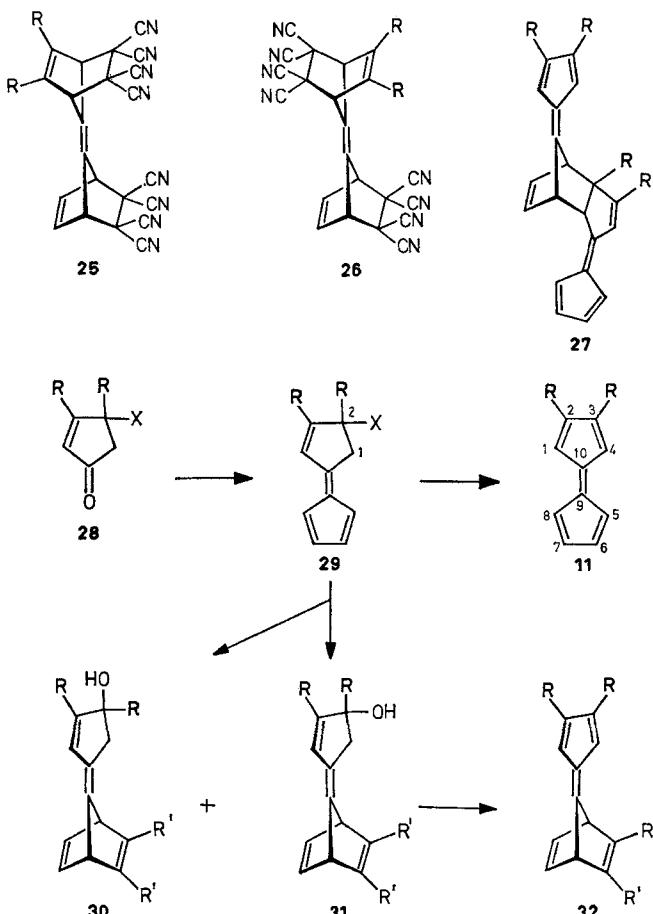
²³⁾ E. J. Greenhow, E. N. White und D. Mc Neil, J. Chem. Soc. **1953**, 3099; E. D. Bergmann, A. Heller und H. Weiler-Feilchenfeld, Bull. Soc. Chim. Fr. **1959**, 634.

²⁴⁾ E. W. Garbisch, Jr. und R. F. Sprecher, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6785 (1969); O. L. Chapman und C. L. McIntosh, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 770.

²⁵⁾ G. Maier, G. Fritschi und B. Hoppe, Angew. Chem. **82**, 551 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 529 (1970); G. Maier und F. Boßlet, Tetrahedron Lett. **1972**, 1025.

²⁶⁾ T. A. Geissman und C. F. Koelsch, J. Org. Chem. **3**, 489 (1938); E. J. Corey und H. Uda, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1788 (1963); F. R. Japp und J. Knox, J. Chem. Soc. **87**, 673 (1905).

Methylamin in Dioxan für **28b**) zu den kristallinen, in Lösung bis 80°C stabilen vinylogen Fulvenen **29a** bzw. **b** kondensiert. Mit einem längstwelligen UV-Maximum bei 360 nm ($\epsilon = 37000$; Ethanol) bzw. 355 nm ($\epsilon = 36000$; Ethanol) ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des β -(6-Fulvenyl)styrols²⁷⁾ (in Acetonitril $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm, $\epsilon = 40000$). Ansonsten sind die Strukturen durch weitere Spektraldaten vollständig charakterisiert. **29a** ist allerdings als Vorstufe für **11** nicht geeignet, da die Dehydrierung nur unter Bedingungen zu erreichen ist, welche das labile **11** nicht übersteht; bei der Oxidation mit Chloranil bei 20°C (in Methylen-dichlorid) lässt sich **11** nur dünnenschichtchromatographisch nachweisen. Auch die Wasserabspaltung aus **29b** machte wegen der Instabilität des Produkts erhebliche Schwierigkeiten. So sind die bei **12a, b** und **20a, b** günstigen Bedingungen nicht übertragbar. Auch bei Einsatz von Basen, welche z. B. die Metallierung im 6,6-Dime-



a: R = C₆H₅; R' = CO₂CH₃; X = H
 b: R = C₆H₅; R' = CF₃; X = OH

²⁷⁾ H. Sauter, Dissertation Univ. Freiburg 1973.

thylfulven herbeiführen (Kalium-*tert*-butylat in Dimethoxyethan²⁸⁾) wird **11** nicht gebildet. Ebenfalls erfolglos blieben die Versuche, **29b** thermisch oder photochemisch in ein kinetisch azideres Tautomeres umzuwandeln²⁹⁾. Zum Ziel führte letztlich die schon bei 20°C schnelle Dehydratisierung an aktiviertem Aluminiumoxid³⁰⁾. Das tiefrote, bei -30°C aufgefangene CH₂Cl₂-Eluat enthält nur geringe Mengen höhermolekularer Produkte und wird zur Reinigung bei -20°C chromatographiert. Es ist uns nicht gelungen, **11** bei -78°C aus Pentan oder Schwefelkohlenstoff zu kristallisieren.

Verbindung **11** ist derart labil, daß bei stärkerer Konzentrierung bereits partielle Zersetzung einsetzt. Zur Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums (Abbildung 2) und ¹³C-NMR-Spektrums wurde das Eluat bei -30°C/ca. 0.1 Torr weitgehend vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in CS₂ aufgenommen und bei -15°C spektroskopiert. Die Probelösung weist nach einstündigem Stehen bei 20°C kein **11** mehr auf. Für die Aufnahme des UV-Spektrums wurde ein Teil des Rohproduktes bei -20°C mit Pentan in einer Kühlmantelsäule an Aluminiumoxid (basisch, 10% Wasser) chromatographiert und das Eluat der einzigen violetten Zone bis zur gewünschten Konzentration mit entgastem Pentan verdünnt. Das in Abbildung 1 reproduzierte Elektronenspektrum (für das Maximum bei 363 nm wurde $\epsilon = 20000$ eingesetzt) ist demnach nur qualitativ zuverlässig. Verglichen mit den Werten des Grundgerüsts **2** ist der Intensitätsschwache Übergang bei 455 nm weniger bathochrom verschoben als bei **9**, während die intensiven Übergänge für **9** und **10** bei annähernd gleicher Wellenlänge liegen (Tabelle 1). Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 2) sind die Protonenpaare 5-H, 8-H und 6-H, 7-H in den verwendeten Lösungsmitteln isochron, welhalb leider gerade für dieses einfachste Modell von **2** keine H,H-Kopplungskonstanten zur Verfügung stehen.

Tabelle 1. Langwellige UV-Banden [nm] (ϵ) des Fulvalens **2** und der Derivate **9–11**

2 (in Pentan)	9 (in Isooctan)	11 (in Pentan) ^{a)}	10 (in Isooctan)
416 (260)	490 (460)	455 (520)	470 (sh, 280)
314 (47000)	360 (21500)	362 (20000)	372 (28000)

a) Siehe Text.

In ca. 10⁻⁴ M Lösung zur UV-Spektrometrie bleibt **11** bei 20°C einige Zeit unverändert; in ca. 10⁻² M Lösung zur ¹H-NMR-Spektrometrie ist aber schon nach 1 h bei 25°C kein Monomeres mehr vorhanden. Das sehr komplexe feste Umwandlungsprodukt enthält laut DC mindestens drei Dimere, von denen eines chromatographisch weitgehend rein in rostroten Kristallen erhalten wurde. Dieses besitzt eine dem Dihydrofulvalen **29a** ähnliche UV-Absorption und weist laut ¹H-NMR-Spektrum sp³- und sp²-gebundene Protonen im Verhältnis 1:3 auf – was die Struktur **27** recht

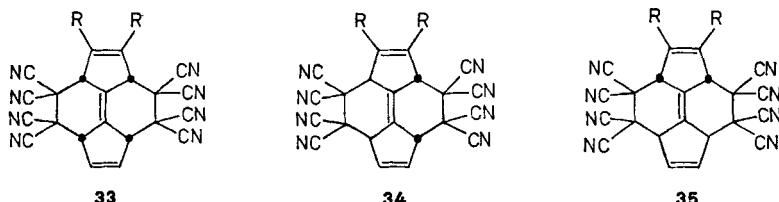
²⁸⁾ J. Hine und D. B. Knight, J. Org. Chem. **35**, 3946 (1970).

²⁹⁾ L. J. M. van de Ven, J. L. M. Keulemans-Lebbink, J. W. de Haan und H. Kloosterziel, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 1509.

³⁰⁾ Vgl.: C. R. Hughes, D. F. MacSweeney und R. Ramage, Tetrahedron **27**, 2247 (1971); H. Knözinger, Angew. Chem. **80**, 778 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 791 (1968); R. Askani, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Band V/1b, S. 45–104, Thieme, Stuttgart 1972.

wahrscheinlich werden läßt. Fast momentan — wie **2** oder dessen Vinyloges¹⁾ — addiert **11** bei -30°C zwei Äquivalente Ethylenetracarbonitril zu einem einzigen farblosen Festprodukt, dessen Strukturaufklärung dadurch erschwert wird, daß es in den geeigneten polaren Lösungsmitteln mehr oder weniger rasch dissoziiert. In CD_3CN ist das Bisaddukt aber soweit beständig, daß ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum registriert werden kann. Dieses weist für die sechs Gerüstprotonen zwei Multipletts bei $\tau = 3.0$ und 5.17 sowie ein Singulett bei $\tau = 4.83$ gleicher Intensität aus. Die dadurch geforderte Symmetrie sowie Lage und Multiplizität der Signale sind mit den zweifachen [4 + 2]-Addukten **25** und **26** gut in Einklang, von denen aus sterischen Gründen **25** ausscheiden dürfte.

Den $^1\text{H-NMR}$ -Daten würden bei zufälliger Übereinstimmung der Kopplungsverhältnisse auch die aus einer [10 + 2]³¹⁾ und nachfolgender [4 + 2]-Addition hervorgehenden Bisaddukte **33**–**35** gerecht, an deren Bildung allerdings jeweils ein symmetrieverbotener Prozeß⁴⁾ beteiligt sein müßte. Auch wegen des leichten Zerfalls des Adduktes halten wir diese Strukturalternativen für ausgeschlossen.

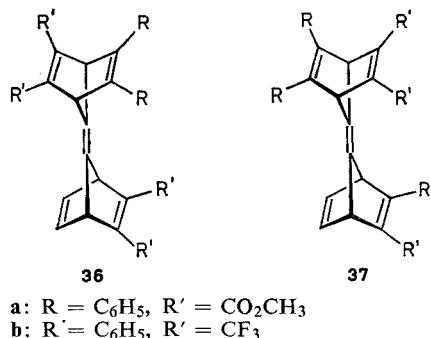


Noch weniger als im Falle von **10** kann die Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester hier mit der Oligomerisierung konkurrieren. Bei der Umsetzung mit einem etwa hundertfachen Überschuß an Dienophil (20°C) gibt es $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrische Hinweise auf zwei Addukte (zusammen maximal 10%) — in einem sonst komplexen Gemisch — die sich später als **36a** und **37a** herausstellten. Für **32a** ist dieser Weg ohne Wert. Wir haben deshalb aus dem „maskierten“ Fulvalen **29b** die Addukte mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester **30a**, **31a** (93%; ca. 1:1) hergestellt. Nach der glatten Trennung auf einer Aluminiumoxidsäule ergeben die ölige und die kristalline Komponente UV-, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ohne jede für die Isomerenzuordnung brauchbaren Details. Die im experimentellen Teil vorgenommene Zuordnung geht davon aus, daß dem Isomer **31a** mit *cis*-ständigen Hydroxy- und Esterresten die größere Polarität und damit auch ein höherer Schmelzpunkt und kleinerer R_F -Wert zukommen sollte. Anders als bei **29b** ist die Dehydratisierung in methanolischer HCl-Lösung ohne ersichtliche Konkurrenz und erbringt unter nicht optimierten Bedingungen 80% **32a**. Für den Chromophor des in zitronengelben Nadeln gewonnenen **32a** [$\lambda_{\max} = 380$ (sh, $\epsilon = 1000$), 311 nm ($\epsilon = 23000$)] ist das

³¹⁾ α,ω -Cycloadditionsprodukte sind — wenn auch zum Teil über die kinetisch günstigen [4 + 2]-Primäraddukte — für mehrere Homologe von **2** (Calicene [8 + 2], Sesqui fulvalene [12 + 2], Heptafulvalene [14 + 2], Fidecene [16 + 2], Phenafulvalene) gefunden worden^{3,32)}.

³²⁾ *H. Prinzbach und H.-W. Schneider*, Angew. Chem. **85**, 1112 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1007 (1973); *R. E. Davis, W. Henslee, A. Garza, H. Knöfel und H. Prinzbach*, Tetrahedron Lett. **1974**, 2823.

6,6-Dimethyl-2,3-diphenylfulven²⁷⁾ [in Isooctan $\lambda_{\max} = 370$ (sh, $\epsilon = 620$), 310 nm ($\epsilon = 18000$)] das geeignete Modell. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester liefert **32a** bei 20°C in einer Gesamtausbeute von 78% die *syn/anti*-Isomeren (im Verhältnis ca. 3:1) **36a** und **37a**, zwischen welchen — wie bei **30** und **31** — die ¹H- und ¹³C-Messungen keine Unterscheidung erlauben. Das *anti*-Isomer **36a** dürfte aber kinetisch leichter zugänglich sein und mithin den größeren Anteil ausmachen.



Über die Reaktionsfolge **29b** → **30** (**31**) → **32** sind auch weitere Cyclopentadieny-lidennorbornadienderivate zugänglich. So addiert sich Hexafluor-2-butin schon bei 20°C (Einschmelzrohr) einheitlich zu dem Gemisch aus **30b** und **31b** (93%; ca. 45:55 oder 55:45). Bei wiederum fast deckungsgleichen UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren muß auch hier die Zuordnung offen bleiben. Ebenfalls komplikationslos ist die Wasserabspaltung zu dem in gelben Kristallen anfallenden **32b** (76%). Letzteres liefert mit Hexafluor-2-butin (20°C, Einschmelzrohr) ein Gemisch aus **36b** und **37b** im Verhältnis ca. 1:1 mit ebenfalls ungewisser Zuordnung. Bei sterisch weniger anspruchsvollen Resten R' ist demnach der Angriff an **32** von beiden Seiten etwa gleich wahrscheinlich, was zugunsten der oben getroffenen Entscheidung im Falle der Diester **36a** und **37a** spricht.

D) Anmerkungen

Die auffallende, wenngleich in Kenntnis der Instabilität von **2** nicht überraschende chemische Eigenschaft der Fulvalene **9**, **10** und **11** ist die in dieser Reihenfolge rasch absinkende thermische Stabilität. Hierfür ist eindeutig eine zunehmend kleinere Aktivierungsschwelle für Diels-Alder-Additionen verantwortlich. Selbst die Dibenzoverbindung **10** dimerisiert noch etwa 10³ mal schneller als Cyclopentadien³³⁾ ($k_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ bei 30°C gegenüber $k_2 = 0.94 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 20°C), was die — kinetisch nicht exakt verfolgte — Reaktion von **11** — und noch mehr von **2** — in die Nähe der extrem instabilen Cyclopentadienone (z. B. 3-*tert*-Butylderivat: $k_2 = 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 20°C²⁴⁾) rückt. Auch gegenüber vergleichbaren Fulvenen, für welche quantitative Daten der Dimerisierungsgeschwindigkeit nicht vorliegen, sind die Fulvalene klar reaktiver. Ansätze zur störungstheoretischen Erklärung derartiger Reaktionsphänomene wurden in jüngster Zeit mehrfach publiziert³⁴⁾. Die hier durch weitere Beispiele

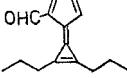
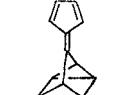
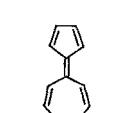
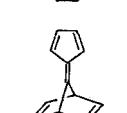
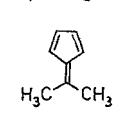
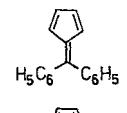
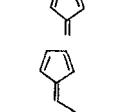
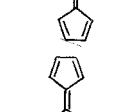
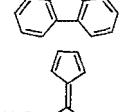
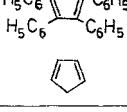
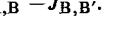
³³⁾ J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964).

belegte Fähigkeit, sowohl als Dien wie auch als Dienophil aufzutreten, ist ansonst den Fulvalenen und den einfacheren Fulvenen durchaus gemeinsam. Für die eingangs formulierten präparativen Ziele, bevorzugt Acetylen-Dienophile zu Derivaten von **3** und **4** zu addieren, ist die Dimerisierungsneigung eine so enge Begrenzung, daß im Fall von **11** die Alternativroute **29** → **30** (**31**) eingeschlagen werden mußte. Über die Photoisomerisierung der Cyclopentadienyliennorbornadiene **17**, **24** und **32**³⁵⁾ sowie von **30**³⁶⁾ zu Sesquifulvalenen (**3** → **6**) haben wir inzwischen berichtet. Ein wertvoller Aspekt der Synthese von **9**, **10** und **11** liegt darin, daß damit erstmals Derivate von **2** zur Verfügung stehen, die in einem Fünfring unsubstituiert und dennoch zur Aufnahme von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren stabil genug sind. In der Tabelle 2 sind die für **9** und **10** gemessenen Kopplungskonstanten $J_{A,B}$ und $J_{B,B'}$ den entsprechenden Werten einer Reihe von fulvenoiden Verbindungen gegenübergestellt. Die ³J-Daten in konjugierten Ringsystemen liefern insofern Informationen zur π -ElektronendichteVerteilung, als sie mit zunehmender Delokalisierung konvergieren^{38,44)}. Für verschiedene Fünfringverbindungen wurden die Differenzwerte $\Delta J (=J_{A,B} - J_{B,B'})$ als Maß für Bindungslängendifferenzen⁴⁵⁾ und die „cyclopentadienylanionoide Charakterordnung“⁴⁶⁾ diskutiert. Nach diesem Kriterium paßt sich das Fulvalen-System — die Kopplungen von **9** dürften denen des Grundgerüsts **2** sehr ähnlich sein — sehr gut in die auf Grund quantenmechanischer Rechnungen erwartete Reihenfolge in der Tabelle 2 ein. Für die Vertreter der Fulvalenreihe **1** geht daraus überzeugend die vom Calicen (**1**, n = 2, m = 1) über das Sesquifulvalen (**1**, n = 2, m = 3) zum Pentafulvalen (**1**, n = m = 2) ansteigende Lokalisierung der π -Bindungen hervor.

In diesem Zusammenhang sind die ¹³C-chemischen Verschiebungen der Fulvalene **9**, **10** und **11** aufschlußreich [in Klammer ist jeweils die Abweichung von den nach Savitsky und Namikawa⁴⁷⁾ gerechneten Werten ($\Delta\delta = \delta_{\text{gef.}} - \delta_{\text{ber.}}$) angegeben]. Ein Vergleich der δ -Werte von C-5, C-8 und C-6, C-7 im unsubstituierten Fünfring von **9**, **10** und **11** mit den entsprechenden Verschiebungen der Signale des unsubstituierten Fulvens stützt die Rechnungen von Dewar und Trinajstić⁴⁸⁾, wonach im Fulvalen eine Polarisierung ähnlich der des Fulvens, jedoch noch etwas ausgeprägter, gegeben ist.

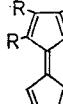
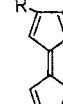
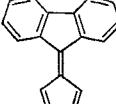
- 34) K. N. Houk, Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975); M. N. Paddon-Row, K. Gell und R. N. Warrener, Tetrahedron Lett. **1975**, 1975.
- 35) H. Prinzbach und H. Sauter, Tetrahedron Lett. **1974**, 3049.
- 36) H. Prinzbach und H. Sauter, Angew. Chem. **84**, 115 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 133 (1972).
- 37) A. S. Kende, P. T. Izzo und P. T. Mac Gregor, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3359 (1966).
- 38) W. B. Smith, W. H. Watson und S. Chiranjeevi, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1438 (1967).
- 39) L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach und H. Fritz, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 709.
- 40) W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975).
- 41) W. B. Smith und B. A. Shoulders, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3118 (1964).
- 42) R. Hollenstein, W. von Philippsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **56**, 847 (1973).
- 43) M. A. Cooper, D. D. Elleman, C. D. Pearce und S. L. Manatt, J. Chem. Phys. **53**, 2343 (1970); V. A. Korenevsky und N. M. Sergeyev, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8586 (1972).
- 44) R. C. Haddon, V. R. Haddon und L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch. **16**, 103 (1971); vgl. R. C. Haddon, Austr. J. Chem. **30**, 1 (1977).
- 45) H. L. Ammon und G. L. Wheeler, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 1032.
- 46) H. Sofer und O. E. Polansky, Monatsh. Chem. **102**, 256 (1971).
- 47) G. B. Savitsky und K. Namikawa, J. Phys. Chem. **68**, 1956 (1964).
- 48) M. J. S. Dewar und N. Trinajstić, Collect. Czech. Chem. Commun. **35**, 3484 (1970).

Tabelle 2. H,H-Kopplungskonstanten [Hz] einiger fulvenoider Verbindungen

Verbindung	$J_{A,B}$	$J_{B,B'}$	$\Delta J^a)$	Lit.
	3.9	3.9	0	37)
	3.84	2.96	0.88	38)
	4.21	3.25	0.96	37)
	5.05	2.07	2.98	39)
	5.2	2.2	3.0	40)
	5.09	2.08	3.01	39)
	5.45	2.40	3.05	41)
	5.17	2.21	2.96	41)
	5.10	1.95	3.15	42)
	5.1	1.7	3.4	1)
10 	5.50	2.07	3.43	—
9 	5.56	2.10	3.46	—
	5.05	1.93	3.12	43)

a) $\Delta J = J_{A,B} - J_{B,B'}$.

In **9** entsprechen sich zudem die $\Delta\delta$ -Werte des unsubstituierten und des phenylsubstituierten Fünfrings weitgehend und zeigen — berücksichtigt man die Substituenteneffekte — eine in beiden Molekühlhälften weitgehend gleiche Ladungsverteilung an. In **11** und stärker noch in **10** ist dagegen die Polarisierung im substituierten Fünfring zurückgedrängt. Die Hochfeldverschiebung der Signale von C-9, C-10 ist jedoch in allen drei Fulvalenen geringer als die von C-6 in vergleichbaren Fulvenen.

	147.2 (5.6) 134.3 (-7.3) 150.5 (8.9) 150.8 (11.4) 123.4 (-7.6) 133.9 (4.0)		150.4 (3.4) 122.8 (-2.7) 147.4 (8.0) 149.1 (9.7) 122.4 (-8.6) 136.5 (6.6)		142.0 (1.5) 138.2 (-2.3) 142.4 (0.8) 142.8 (3.4) 122.1 (-8.9) 134.1 (4.4)
9		11		10	
	151.9 (10.3) 144.0 (4.6) 124.4 (-6.6) 132.4 (2.5)		123.4 (13.8) 152.6 (0.6) 124.9 (-6.1) 134.3 (4.4)		123.8 (14.2) 152.6 (-1.6) 133.1 (-8.5) 143.6 (2.0)
$R = C_6H_5$					

Wie wir in einer früheren Arbeit⁴⁹⁾ dargelegt haben, ist die Summe der $\Delta\delta$ -Werte der Einzelringe ein brauchbares Kriterium für die Beurteilung der Ladungsdichte in den Fulvalenen. Diese Summe ist für **9**, **10** und **11** sehr viel kleiner als in den „gemischten“ Fulvalenen der Reihe **1** ($n \neq m$) und charakterisiert einmal mehr die Unterschiede in der π -Elektronenstruktur.

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

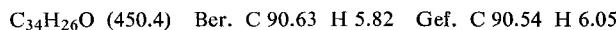
Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi). — Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg (Breisgau). — IR: Beckman IR 5 A (es sind nur einzelne wichtige Banden aufgeführt). — UV: Zeiss RPQ 20A/C und DMR 21. — 1H -NMR: Varian A-60, Varian HA-100 (τ -Werte jeweils auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen). ^{13}C -NMR: Varian XL-100/15 ($\delta_{TMS} = 0$); die durch * markierten Signale sind vertauschbar. — MS: Atlas CH-4, Varian MAT SM 1-B.

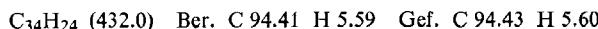
*1-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-cyclopentadienole **12a** und **b**:* 2.43 g (0.1 mol) Magnesiumspäne werden mit 10.9 g (0.1 mol) Ethylbromid in 50 ml wasserfreiem Ether umgesetzt. Zu der kräftig gerührten Lösung gibt man bei 20°C innerhalb von 1 h tropfenweise 6.61 g (0.1 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien. Man erhitzt zum Sieden und versetzt während weiterer 2 h mit 1.32 g (20 mmol) Cyclopentadien. Nach 20 stdg. Kochen werden der mit Ether auf 450 ml verdünnten Lösung bei 20°C 19.2 g (50 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon, in 500 ml Benzol gelöst, portionsweise zugesetzt. Nach 1 h wird die grünstichige Reaktionsmischung mit 60 g Ammoniumchlorid in 1 l Eis/Wasser zersetzt. Der Etherextrakt wird i. Vak. bei maximal 40°C von Lösungsmitteln befreit. Das hellbraune Öl kristallisiert beim

⁴⁹⁾ L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, Liebigs Ann. Chem., 1977, 687.

Anreiben mit wenig Ether/Pantan (1:1). Ausb. 18.5 g (82%) Isomerengemisch (Schmp. 158–161°C; Zers.), welches ohne weitere Reinigung weiter verwendet wird. — UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 352$ (28000), 247 nm (7500). — IR (KBr): 3540 (O-H), 3045, 3020 (C—H), 1590, 1570 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\tau = 2.4$ –2.7 (m; 4H), 2.8–3.2 (m; 16H), 3.2–4.0 (m; 3H), 6.97 und 7.29 (jeweils m; zusammen 2H, Verhältnis 58:42), 8.0 (breites s; O—H).



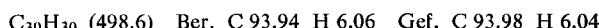
1,2,3,4-Tetraphenylfulvalen (9): Zur Lösung von 2.25 g (5.0 mmol) des Isomerengemisches aus **12a** und **b** in 500 ml Ethanol gibt man 15 ml 20 proz. ethanolische Kaliumhydroxid-Lösung (55 mmol KOH) und lässt 50 h bei 20°C stehen. Es scheiden sich 1.3–1.5 g (65–70%) lange, tiefviolette Kristallnadeln **9** mit metallischem Oberflächenglanz ab; Schmp. 216–217°C (Zers.). Das bereits recht reine Produkt kann durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylendichlorid und Kristallisierung des aus der zuerst eluierten violetten Zone anfallenden Öls mit Pentan weiter gereinigt werden. Die nur wenig luftempfindlichen Kristalle dimerisieren in Lösung langsam ab 80°C. — UV (Isooctan): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 490$ (460), 360 (21500), 261 nm (18000); von CH₂Cl₂-Lösung = 480, 359; von CHCl₃-Lösung = 480, 365; von CH₃CN-Lösung = 481, 351; von Ethanol-Lösung = 480, 357 nm (Abb. 1). — IR (KBr): 3050, 3020 (C—H), 1627, 1598 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 2.71$ (m; 8H), 2.9–3.3 (m; 12H), 3.82 (AA'BB'; 6-H; 7-H), 4.40 (AA'BB'; 5-H, 8-H, J_{5,6} = J_{7,8} = 5.56, J_{5,7} = J_{6,8} = 1.32, J_{5,8} = J_{6,7} = 2.10 Hz) (Abb. 2). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 150.8$ (C-9), 150.5 (C-10), 147.2 (C-2, C-3), 137.6* (Cs), 134.9* (Cs'), 134.3* (C-1, C-4), 133.9 (C-6, C-7), 131.7, 127.7 (Co, Cm), 127.0 (Cp), 130.0, 127.2 (Co', Cm'), 126.8 (Cp'), 123.4 ppm (C-5, C-8). — MS (70 eV): $m/e = 432$ (100%, M⁺), 431 (6), 355 (M⁺ – C₆H₅, 17), 354 (9), 353 (12), 352 (9), 351 (7), 350 (7), 339 (7), 278 (M⁺ – 2 C₆H₅, 4), 277 (9), 276 (7), 177 (13), 176 (8), 175 (6), 83 (5), 81 (7), 77 (3), 69 (10), 60 (7), 57 (10), 46 (8), 45 (16), 44 (15), 43 (15), 41 (11).



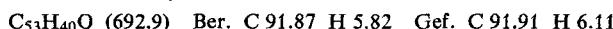
5,10-Bis(tetraphenylcyclopentadienyliden)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien (13): 0.43 g (1.0 mmol) **9** werden in 20 ml Benzol 50 h gekocht. Aus der auf 5 ml eingegangenen Lösung kristallisieren 0.39 g (91%) orangebraune, in den üblichen organischen Solventien schwerlösliche Nadeln; Schmp. 267–269°C (unter Violettfärbung). Die Mutterlauge enthält restliches **9**. — UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 390$ (53000), 263 nm (36000). — IR (KJ): 3050, 3020, 2915 (C—H), 1598 cm⁻¹ (C=C). — MS (70 eV): $m/e = 864$ (100%, M⁺), 863 (2), 862 (1), 789 (1), 788 (3), 787 (5, M⁺ – C₆H₅), 773 (1), 710 (1, M⁺ – 2 C₆H₅), 709 (1), 697 (1), 497 (2), 496 (8), 495 (16), 494 (2), 478 (1), 471 (2), 458 (1), 457 (1), 450 (2), 449 (2), 448 (5); bei niedrigeren Massenzahlen erscheint das Spektrum des Monomeren mit $m/e = 432$ (800% bez. auf 864 = 100%).



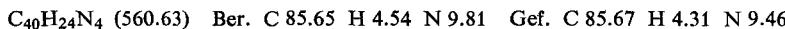
5-(Tetraphenylcyclopentadienyliden)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien (14): 0.86 g (2.0 mmol) **9** werden fein zerrieben, in 40 g (0.61 mol) Cyclopentadien gelöst und 24 h bei 5°C stehengelassen. Man destilliert zunächst Cyclopentadien, sodann i. Vak. bei maximal 80°C Dicyclopentadien ab. Der ölige Rückstand wird beim Anreiben mit Pentan fest. Nach sorgfältigem Waschen mit Pentan bleiben 0.92 g (93%) orangebraunes, festes **14**; Schmp. 234°C (Zers.). — UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 360$ (27500), 264 nm (18500). — IR (KJ): 3050, 3020, 2990, 2960, 2935, 2900, 2860 (C—H), 1598 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (90 MHz, FT, CDCl₃): $\tau = 2.5$ –3.4 (m; 20H), 3.9–4.3 (m; 4H), 6.45 (dd; 6-H; $J \approx J'$ = 5 ± 1 Hz), 6.84 (m; 2-H; Halbwertsbreite 15 Hz), 7.27 (m; 1H; Halbwertsbreite 8 Hz), 7.62 (m; 1H; Halbwertsbreite 9 Hz), 8.70 (m; 2H).



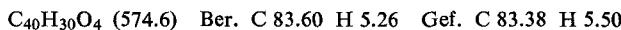
1,7-Dimethyl-8,9-diphenyl-5-(tetraphenylcyclopentadienyliden)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien-10-on (15): Zur siedenden Lösung von 2.6 g (5.0 mmol) dimerem 1,4-Dimethyl-2,3-diphenylcyclopentadienon in 40 ml Benzol tropft man innerhalb von 1 h 4.3 g (10 mmol) **9**, gelöst in 30 ml Benzol. Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral, mit 7% H₂O), mit Benzol/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) liefert nach Abtrennung des schwach rötlichen Vorlaufs eine breite braunviolette Zone. Nach Abziehen der Lösungsmittel kristallisiert **15** aus Ether in violettbraunen Nadelchen. Ausb. 5.4 g (78%); nach Aufhellung bei ca. 200°C, Schmp. ca. 245°C (Zers.). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 366 (26000), 266 nm (31000). — IR (KJ): 3050, 3020, 2960, 2920, 2860 (C—H), 1763 (C=O), 1596 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): τ = 2.6–3.3 (m; 30H), 3.64 (dd; 4-H; $J_{3,4}$ = 5.6, $J_{2,4}$ = 1.1 Hz), 4.04 (dd; 3-H; $J_{2,3}$ = 2.9 Hz), 6.11 (d; 6-H; $J_{2,6}$ = 5.9 Hz), 6.72 (m; 2-H), 8.67 (s; 3H), 9.05 (s; 3H).



7-(Tetraphenylcyclopentadienyliden)bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3,3-tetracarbonitril (16): Die Lösung von 0.86 g (2.0 mmol) **9** und 0.26 g (2.0 mmol) Ethylentetracarbonitril in 50 ml Methylendichlorid wird 24 h bei 20°C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels isoliert man 0.98 g (87%) orangerote Kristalle (Benzol); Schmp. 177–180°C (Zers.). — UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 400 (sh, 1000), 308 (14000), 257 nm, (27000). — IR (KJ): 3080, 3050, 3030, 2920 (C—H), 2240, 2200, (C≡N), 1645, 1598 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN): τ = 2.65 (m; 10H), 3.01 (m; 10H), 3.35 (m; 5-H, 6-H), 6.27 (m; 1-H, 4-H).

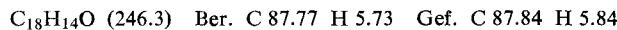


7-(Tetraphenylcyclopentadienyliden)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethyl-ester (17): Die Lösung von 8.7 g (20 mmol) **9** und 4.3 g (30 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 100 ml Benzol wird 4 h gekocht. Das braune, kristalline Fulvalendimere **13** (1.3 g, 15%) wird abfiltriert. Aus dem Filtrat isoliert man ein braunes Öl, das beim Anreiben mit wenig Ether 9.1 g (79%) gelbe, flockige Kristalle ergibt; Schmp. 221–222°C (Zers.). — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 381 (sh, 1250), 308 (19500), 261 nm (24500). — IR (KBr): 3040, 3010, 2940 (C—H), 1735, 1705 (C=O), 1630, 1595 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 2.73 (m; 10H), 2.9–3.4 (m; 12H), 6.31 (s; 2 OCH₃), 6.35 (m; 2H); ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄/C₆D₆ = 1:1): τ = 2.76 (m; 10H), 3.09 (m; 10H), 3.30 (m; 5-H, 6-H), 6.27 (m; 2-H, 3-H), 6.32 (s; OCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 174.7 (C-7), 163.6 (C=O), 149.9 (C-2, C-3), 142.1 (C-3', C-4'), 141.3 (C-5, C-6), 137.4*, 135.2* (C_s), 133.6 (C-2', C-5'), 130.7, 129.9, 127.7, 127.0 (Co, Cm), 126.7, 126.0 (Cp), 118.9 (C-1'), 53.6 (C-1, C-4), 51.9 ppm (OCH₃).

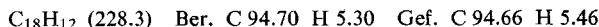


*9-Cyclopentadienyl-9-fluorenole **20a** und **b**:* 12.2 g (0.50 mol) Magnesiumspäne werden mit 54.4 g (0.50 mol) Ethylbromid in 250 ml absol. Ether umgesetzt. Zu der gut gerührten Lösung gibt man bei 20°C innerhalb von 2 h tropfenweise 33.0 g (0.50 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien. Man erhitzt zum Sieden und versetzt während weiterer 2 h nochmals mit 6.6 g (0.10 mol) Cyclopentadien. Nach 20 stdg. Kochen wird das teilweise kristallin abgeschiedene Cyclopentadienylmagnesiumbromid portionsweise mit einer Lösung von 90 g (0.50 mol) Fluoren in 450 ml Benzol versetzt. Unter spontaner Erwärmung fällt ein gelblicher Niederschlag aus (Alkoholate). Dieser wird nach 1 h abgesaugt, mit wenig Ether gewaschen und mit 60 g Ammoniumchlorid in 300 ml Wasser zersetzt. Die freigesetzten Alkohole werden mit Ether extrahiert; die Lösung wird über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein fast farbloser, öriger Rückstand, der mit wenig CCl₄ versetzt bei –10°C kristallisiert. Nach Umkristallisieren aus CCl₄ erhält man 101 g (82%) farblose Kristalle; Schmp. 42–53°C. Das kristalline Gemisch **20a**, **b** wird zweckmäßigerweise bei –20°C unter N₂

aufbewahrt. — UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 309$ (3300), 297 (sh, 4700), 263 (14500), 235 (20000), 228 nm (22000). — IR (CCl_4): 3600 (O—H), 3050, 2900 cm^{-1} (C—H). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\tau = 2.3 - 3.1$ (m; 8 H), 3.5—4.1 (m; 4 H), 7.15 und 7.39 (zwei m im Verhältnis 30:70; zusammen 2 H; jeweils $J \approx J' \approx J'' \approx 1$ Hz), 7.7 (breites s; 1 H). —



1,2:3,4-Dibenzofulvalen (10): Zu einer Lösung von 10.0 g (41 mmol) des Gemisches **20a, b** in 20 ml Methanol fügt man bei 20°C schnell 20 ml 20 proz. methanolische Kaliumhydroxid-Lösung (78 mmol KOH). Fast augenblicklich fallen rote Kristallnadeln von **10** aus. Nach genau 1 min wird der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol, Wasser und nochmals Methanol gewaschen und i. Vak. über CaCl_2 getrocknet. Ausbeute 2.4 g (26%). Das Produkt enthält ca. 5% Dimeres. [Bei längerer Reaktionszeit erhöht sich zwar die Ausbeute (z. B. 3.5 g = 38% nach 6 min), gleichzeitig aber auch der Anteil an Dimerem.] Zur Reinigung löst man 3.0 g Rohprodukt in 150 ml Pentan/Methylendichlorid (10:2) und chromatographiert in einer Kühlmantelsäule (60×3.5 cm) bei -20°C an Aluminiumoxid (basisch, mit 10% H_2O) unter Verwendung des gleichen Lösungsmittelgemisches. Das Eluat der ersten tiefroten Zone wird unter Stickstoff bei -78°C aufgefangen. Hieraus kristallisieren 1.6—2.1 g reines, dimerenfreies **10** als kupferfarbige Nadelchen mit goldenem Oberflächenglanz. Ab ca. 90°C färbt sich das Produkt gelb (Dimerisierung), ab ca. 120°C beginnt es schwach zu sintern, ab 200°C verhält es sich wie das Dimere. Das kristalline Produkt lässt sich bei -20°C unter Stickstoff unverändert aufbewahren. In Lösung erfolgt rasch Dimerisierung. — UV (Iso-octan): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 470$ (sh, 280), 372 (28000), 356 (26000), 337 (sh, 14000), 305 (5200), 293 (5400), 273 (38500), 263 (30000), 255 (sh, 21000), 237 (27500), 230 (28000) 221 nm (sh, 21500) (Abbildung 1). — IR (KJ): 3130, 3040 (C—H), 1582 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CS_2 , -15°C): $\tau = 1.9 - 2.25$ (m; 2 H), 2.35—2.9 (m; 6 H), 2.9—3.1 (AA'BB'; 5-H, 8-H), 3.35—3.55 (AA'BB'; 6-H, 7-H); die Kopplungskonstanten des AA'BB'-Systems wurden durch Rechnung aus einem in CDCl_3 gemessenen Spektrum ermittelt: $J_{5,6} = J_{7,8} = 5.50$ Hz, $J_{5,7} = H_{6,8} = 1.28$ Hz, $J_{5,8} = J_{6,7} = 2.07$ Hz (Abbildung 2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 142.8, 142.4$ (C-9, C-10), 142.0, 138.2 (C-1, C-4, C-2, C-3), 134.3 (C-6, C-7), 129.9, 127.6 (C-2', C-7', C-3', C-6'), 127.2 (C-1', C-8'), 122.1 (C-5, C-8), 119.9 ppm (C-4', C-5'). — MS (70 eV): $m/e = 228$ (100%, M $^+$), 227 (30), 226 (45), 202 (22), 180 (11), 152 (4), 119 (12), 114 (7.5, M $^{++}$), 113.5 [6.5, (M-1) $^{++}$], 113 [22, (M-2) $^{++}$], 101 (13), 76 (3, M $^{+++}$), 75.3 [0.3, (M-2) $^{+++}$]; m*: 179 (228 \rightarrow 202).

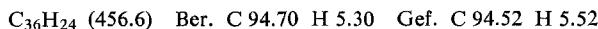


5,10-Difluorenylidetricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien (21)

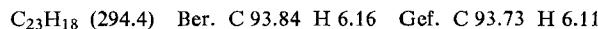
a) Die Lösung von 1.0 g **10** in 10 ml CCl_4 wird 12 h bei 20°C gehalten. Den gelblichen Niederschlag saugt man ab und wäscht mit CCl_4 nach. Nach Verreiben mit wenig Ethanol erhält man 0.91 g (91%) schwach gelbliches Kristallpulver **21**.

b) Die Mischung von 36.0 g (0.20 mol) Fluoren, 13.5 g (0.22 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien, gelöst in 400 ml Ethanol, und 25 ml 33 proz. ethanolischem Kaliumhydroxid-Lösung wird 12 h bei 20°C gehalten, wobei sich das Dimere als blaßgelber Niederschlag abscheidet. Nach Waschen mit Ethanol, Wasser und nochmals Ethanol erhält man 39.0 g (85%) blaßgelbes pulvriges Produkt **21**, das ab ca. 230°C schwach sintert und sich dann unter Braunfärbung zersetzt. — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 400$ (sh, 2800), 365 (sh, 24000), 351 (29000), 314 (19000), 302 (20000), 286 (23000), 272 (33000), 256 (49000), 246 nm (66000). — IR (KJ): 3090, 3040, 3020, 2910, 2890 (C—H), 1660, 1610, 1590 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\tau = 1.8 - 2.8$ (m; 17 H), 3.62 (dd; 3-H; $J_{3,4} = 6$, $J_{2,3} = 3$ Hz), 3.85 (dd; 9-H; $J_{1,9} = 3$, $J_{8,9} = 6$ Hz), 4.0 (dd; 8-H; $J_{7,8} = 3$ Hz), 4.85 (m; 7-H; $J_{1,7} = 1$, $J_{6,7} = 4$ Hz), 5.47 (m; 1-H; $J_{1,2} = 4$ Hz), 5.76 (dd; 6-H; $J_{2,6} = 5.5$ Hz), 6.33 (m; 2-H; $J_{2,4} = 1.5$ Hz).

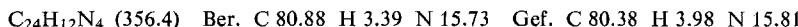
— MS (70 eV): $m/e = 456$ (95%, M $^+$), 441 (5), 427 (4), 426 (4), 371 (5), 370 (12), 292 (17), 291 (55), 290 (10), 289 (20), 279 (5), 278 (6), 277 (7), 276 (16), 266 (6), 265 (8), 263 (7), 253 (7), 252 (13), 251 (5), 250 (7), 246 (7), 245 (20), 244 (100), 243 (17), 239 (8); bei niedrigeren Massenzahlen erscheint das Spektrum des Monomeren mit $m/e = 228$ (4000% bez. auf 244 = 100%).



5-Fluorenylidencyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien (22): 0.80 g (3.5 mmol) **10** werden 15 h mit 40 g (0.61 mol) Cyclopentadien bei 5°C umgesetzt. Man destilliert zunächst überschüssiges Cyclopentadien, sodann i. Vak. bei maximal 60°C Dicyclopentadien ab. Der Rückstand enthält laut DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle neben **22**, **21** und Dicyclopentadien nur geringe Mengen Verunreinigungen. Es wird über eine Aluminiumoxidsäule (basisch, mit 7% H₂O; Säule 50 × 2.5 cm) mit Benzol chromatographiert. Nach Abtrennung des Dicyclopentadienvorlaufs eluiert man ein gelbes Öl, das aus Pentan 0.71 g (69%) blaßgelbe, lufotempfindliche Kristalle ergibt; Schmp. 172°C. — Alle Operationen werden unter N₂ durchgeführt. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 351 (21500), 302 (8600), 291 (7900), 271 (16000), 260 (sh, 19000), 246 (39500), 240 nm (sh, 35000). — IR (KJ): 3050, 3040, 2970, 2955, 2930, 2860 (C—H), 1608, 1583, 1558 cm⁻¹ (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): τ = 2.0 (m; 1H), 2.1–2.3 (m; 4H), 2.4–2.9 (m; 5H, darunter 4-H bei 2.77), 3.65 (dd; 3-H; $J_{2,3} = 2.8$, $J_{3,4} = 5.7$ Hz), 4.17 (m; 9-H; $J_{1,9} = 2.9$, $J_{8,9} = 5.5$ Hz), 4.31 (m; 8-H; $J_{7,8} = 2.9$ Hz), 5.90 (dd; 6-H; $J_{2,6} = 5.5$, $J_{6,7} = 4.0$ Hz), 6.37 (m; 7-H), 6.47 (m; 2-H; $J_{1,2} = 4$, $J_{2,4} = 1.5$ Hz), 6.99 (m; 1-H; $J_{1,7} = 1$, $J_{1,9} = 2.9$, $J_{1,10a} = J_{1,10s} = 1.5$ Hz), 8.83 (breites d; 10a-H, 10s-H; $J_{1,10s} = J_{7,10a} = 1.5$ Hz).



7-Fluorenylidencyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril (23): Zu 0.26 g (2.0 mmol) Ethylenetetracarbonitril in 50 ml Methylendichlorid gibt man 0.46 g (2.0 mmol) **10**. Die Mischung wird sofort blaß olivgrün. Nach 1 h werden aus der auf 10 ml eingegangenen Lösung 0.61 g (85%) gelbstichige Kristallnadelchen isoliert; Schmp. ab 140°C (Zers. unter Graufärbung). — UV: In den brauchbaren Lösungsmitteln wie z. B. Acetonitril erfolgt rasch partielle Dissoziation in die Ausgangskomponenten. — IR (KBr): 3090, 3050, 3030 (C—H), 2240, 2200 (C≡N), 1602, 1580 cm⁻¹ (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD₃CN): τ = 1.8–2.3 (m; 4H), 2.4–2.7 (m; 4H), 2.96 (m; 5-H, 6-H), 4.29 (m; 1-H, 4-H).



7-Fluorenylidencyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (24)

a) 40.6 mg (0.178 mmol) **10** werden in ein NMR-Röhrchen eingewogen. Dazu wird eine Lösung von 67.3 mg (0.47 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 0.7 ml CDCl₃ gegeben. Nach 6 stdg. Stehen haben sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Integration **21** und das Acetylendicarbonsäure-dimethylester-Addukt **24** im Verhältnis 8:2 gebildet.

b) In eine Mischung von 12.0 g (0.26 mol) **21** und 100 ml Perchlortbutadien tropft man innerhalb von 10 min unter N₂ bei 160°C 8.0 g (0.56 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 20 ml Perchlortbutadien. Nach Zugabe von 50 ml 1,2-Dichlorbenzol wird noch ca. 20 min auf 180°C erhitzt. Die erkaltete rotbraune Lösung gießt man in 150 ml Petrolether (30–50°C), dem 5 g Aluminiumoxid (basisch, mit 15% H₂O) zugesetzt worden waren. Nach Filtration und Abdestillieren des Petrolethers wird die gleiche Reinigungsoperation wiederholt, diesmal unter Verwendung von 11 Methanol anstelle von Petrolether. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. bleibt ein zähflüssiges, bräunliches Öl zurück, aus dem beim Anreiben mit möglichst wenig Ether (ca. 30 ml) gelbliche Kristalle ausfallen. Aus der auf 20 ml eingegangenen Mutterlauge wird bei –20°C ein weiteres Produkt gewonnen. Aus Methanol 7.4–9.5 g (39–50%) **24** als fast farblose Prismen; Schmp. 153°C. — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 313 (16500), 299 (15000), 285 (20500), 277 (sh, 18500), 255 (30000), 246 (26500), 239 (sh, 24500),

229 nm (46000). — IR (KJ): 3080, 3060, 2995, 2960 (C—H), 2835 (OCH₃), 1730, 1700 (C=O), 1665, 1615 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 2.1 - 2.5$ (m; 4H), 2.6—2.9 (m; 6H), 4.62 (m; 1-H, 4-H), 6.20 (s; 2OCH₃); ¹H-NMR (C₆D₆/CDCl₃ = 1:1): $\tau = 2.1 - 2.5$ (m; 4H), 2.7—2.9 (m; 4H), 2.99 (m; 5-H, 6-H), 4.67 (m; 1-H, 4-H), 6.33 (s; 2 OCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 166.1$ (C-7), 164.0 (C=O), 154.4 (C-2, C-3), 141.7 (C-5, C-6), 139.5* (C-8a', C-9a'), 138.6* (C-4a', C-4b'), 127.0** (C-3', C-6'), 126.7** (C-2', C-7'), 123.5 (C-1', C-8'). 119.6 (C-4', C-5'), 108.7 (C-9'). 53.8 (C-1, C-4), 52.5 ppm (OCH₃).

C₂₄H₁₈O₄ (370.4) Ber. 77.82 H 4.90 Gef. C 77.58 H 5.19

2,3-Diphenyl-1,2-dihydrofulvalen (29a): In eine Lösung von 11.7 g (50 mmol) 3,4-Diphenyl-2-cyclopenten-1-on (**28a**) und 5.0 g (75 mmol) Cyclopentadien in 60 ml Dioxan leitet man bis zur Sättigung Methylamin ein. Die Mischung bleibt 11 Tage bei Raumtemp. stehen. Danach wird das Lösungsmittel bei maximal 50°C i. Vak. abgezogen. Den in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommenen Rückstand schüttet man mit Wasser aus. Aus dem von CH₂Cl₂ befreiten roten Öl kristallisiert nach Zugabe von 30 ml CCl₄ im Kühlschrank 5.3 g **28a** aus. Die Mutterlauge wird in einer trocken gefüllten Säule (50 × 2.5 cm) an Aluminiumoxid (neutral, mit 6% H₂O) mit CCl₄ chromatographiert. Der farblose Vorlauf sowie die ersten 10% der darauftreffenden orangefarbenen Zone enthalten hauptsächlich dimeres Cyclopentadien. Danach eluiert man ein rotes Öl, das beim Anreiben mit Pentan 2.8 g (36%, bez. auf umgesetztes **28a**) orangefarbene Nadelchen ergibt; Schmp. 118°C. — Sämtliche Operationen werden unter N₂ durchgeführt. — UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 360$ (37000), 280 (2600), 260 (7500), 253 (7900), 232 (5900); von Isooctan-Lösung: 399 (sh, 10000) 375 (sh, 30000), 359 (38000), 345 (sh, 35000), 278 (2900), 259 (7600), 252 nm (8300). — IR (KBr): 3055, 3010, 2910 (C—H), 1620, 1610 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 2.4 - 3.1$ (m; 11H), 3.3—3.8 (m; 4H), 5.51 (strukturiertes d; 2-H; J_{1,2} = 7.4, J_{1',2} = 2.2, J_{2,4} = 1.4 Hz), 6.37 (dd; 1-H; J_{1,1'} = 18.9 Hz), 7.07 (dd; 1'-H).

C₂₂H₁₈ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 93.57 H 6.50

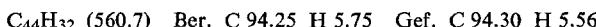
2-Hydroxy-2,3-diphenyl-1,2-dihydrofulvalen (29b): Die Lösung aus 30.0 g (120 mmol) 4-Hydroxy-3,4-diphenyl-2-cyclopenten-1-on (**28b**), 900 ml Ethanol, 12.0 g (182 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien und 30 ml 20proz. ethanolischer Kaliumhydroxid-Lösung wird 4 Tage unter N₂ bei 20°C gehalten. Danach engt man i. Vak. bei maximal 40°C (Badtemp.) auf 50 ml ein. Zum teils ölig anfallenden, teils kristallin abgeschiedenen Rückstand gibt man unter kurzem Erwärmen auf 50°C 50 ml Methanol. Nach dem Abkühlen isoliert man 24.4 g (68%) rote Nadelchen, die sorgfältig mit Methanol und H₂O gewaschen werden. Für weitere Umsetzungen ist das Produkt genügend rein. Aus CCl₄ oder Methanol Schmp. 134—136°C. — UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 355$ (36000), 258 (7700), 252 nm (8100). — IR (KJ): 3515 (O—H), 3080, 3050, 3020, 2920 (C—H), 1620, 1610 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃/C₆D₆ = 1:1): $\tau = 2.4 - 3.1$ (m; 11H), 3.2—3.9 (m; 4H), 6.72 (AB; 2H; J = 18.9 Hz), 7.9 (breites s; OH).

C₂₂H₁₈O (298.4) Ber. C 88.56 H 6.08 Gef. C 88.52 H 6.15

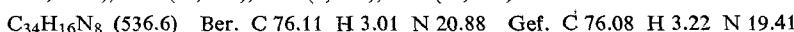
2,3-Diphenylfulvalen (11): 2.0 g (0.67 mmol) **29b** werden in 10 ml wasserfreiem Methylen-dichlorid gelöst und über eine trockene Säule (30 × 2.5 cm) Aluminiumoxid (sauer, wasserfrei) geschickt. Durch Nachwaschen mit 500 ml Methylen-dichlorid wird violettes **11** eluiert, das in einer auf —30°C gekühlten Vorlage unter N₂ gesammelt wird. Die DC auf Kieselgel mit CCl₄ (0°C) weist nur einen violetten Fleck bei R_F = 0.65 auf (**11**: R_F = 0.02). Die nach der Dimerisierung bestimmte Ausbeute beträgt 1.05 g (55%). Versuche zur Kristallisation aus Pentan oder CS₂ bei —78°C blieben erfolglos. — UV (Pentan): Ein kleiner Teil des zur ¹H-NMR-Messung vorbereiteten Rückstandes wurde mit Pentan bei —20°C in einer Kühl-

mantelsäule an Aluminiumoxid (basisch, mit 10% H₂O) chromatographiert und das Eluat der einzigen violettroten Zone bis zur gewünschten Konzentration mit N₂-gesättigtem Pentan verdünnt. Das bei 20°C aufgenommene Spektrum verändert sich innerhalb von 1 h nicht merklich. $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 455$ (2.6), 362 (100), 302 (39), 254 nm (45) (Abbildung 1). — ¹H-NMR (60 MHz, CS₂/CH₂Cl₂, -15°C): Zur Aufnahme des Spektrums wurde das Eluat (s. oben) bei -30°C/ca. 0.1 Torr weitgehend von CH₂Cl₂ befreit, der Rückstand in CS₂ aufgenommen und bei -15°C spektroskopiert. $\tau = 2.78$ (breites s; 10 H), 3.32 (s; 2 H), 3.42 (breites s; 5 H, 8-H, 6-H, 7-H) (Abbildung 2). Auch in [D₅]Pyridin oder CDCl₃ liefern die vier Protonen des unsubstituierten Fünfringes nur ein breites Singulettignal. — ¹³C-NMR ([D₆]-Aceton, -50°C): $\delta = 150.4$ (C-2, C-3), 149.1 (C-9), 147.4 (C-10), 136.5 (C-6, C-7), 136.0 (Cs), 128.9, 128.7 (Co, Cm, Cp), 122.8* (C-1, C-4), 122.4* ppm (C-5, C-8).

Verbindung **11** ist thermisch sehr labil. Erwärmst man die ¹H-NMR-Probe (ca. 5 · 10⁻² M, Sauerstoff- und Lichtausschluß) auf 25°C, so lassen sich nach 60 min nur noch Folgeprodukte erkennen [4 m bei τ (rel. Intensität) = 2.9 (12), 3.1 (11), 3.5 (6), 6.5 (3.4)]. Die DC-Analyse (CCl₄/C₆H₆ = 4:1) liefert dann neben Spuren **11** ($R_F = 0.76$) drei rote bis rotviolette Zonen mit $R_F = 0.66$ [λ_{max} (CCl₄) = 354 nm], $R_F = 0.57$ [$\lambda_{\text{max}} = 355$ nm] und $R_F = 0.48$ [λ_{max} (CH₂Cl₂) = 390 nm]. Säulenchromatographisch (500 mg Gemisch; basisches Aluminiumoxid mit 7% H₂O, Säule 50 × 2.5 cm; CCl₄/Pentan = 8:2) wird nur eine partielle Auf trennung erreicht. Aus der zuletzt eluierten Fraktion gewinnt man 100 mg rostrote Kristalle (Pentan), die ab 180°C sintern, bei höherer Temp. verkohlen. — UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 390$ (sh, 18500), 349 (52000), 303 (23000), 289 (sh, 25000), 263 nm (35000). — IR (KJ): 3040, 3020, 2950, 2905 (C—H), 1618, 1591 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\tau = 2.8$ –3.8 (m; 29 H), 6.4–6.9 (m; 3 H). — MS (70 eV): $m/e = 560$ (100%, M⁺), 344 (15), 343 (12), 306 (23), 296 (23); relative Intensität von $m/e = 280$ (1100) bez. auf 560 (100); Massenbereich des Monomeren: $m/e = 280$ (100%, M⁺), 279 (27), 278 (22), 277 (23), 276 (22), 264 (7), 262 (7), 253 (6), 252 (13), 250 (5), 239 (6), 219 (5), 218 (22), 217 (10), 216 (4), 215 (17), 203 (8), 202 (14), 191 (4), 189 (6), 178 (4), 176 (4), 165 (4), 127 (5), 106 (6), 77 (4), 44 (6).

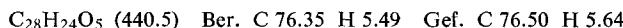


2,3-Diphenyl-7,7'-bis(bicyclo[2.2.1]hept-2,2'-enyliden)-5,5,6,6,5',5',6',6'-octacarbonitril (**26**): Zu der bei -30°C gehaltenen Lösung von ca. 1 g (3.5 mmol) **11** in 500 ml Methylendichlorid gibt man 1.3 g (10 mmol) Ethylenetetracarbonitril. Die Mischung entfärbt sich sehr schnell. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird überschüssiges Ethylenetetracarbonitril absublimiert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 1.45 g (ca. 80%) farblose Kristalle; Schmp. 144°C (Zers.). — UV (THF): Da rasch Zerfall in die Komponenten eintritt, wurde sofort nach dem Lösen gemessen. λ_{max} (relative Extinktion) = 357 (sh, 0.15), 297 (0.63), 257 (1.00); nach 20 min: 357 (1.00), 297 (0.75), 257 nm (1.9). — IR (KJ): 3080, 3045, 3020, 2920 (C—H), 2240, 2210, 2180, 2140 cm⁻¹ (C≡N). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN): $\tau = 2.6$ (breites s; 10 H), 3.08 (m; 2 H), 4.83 (s; 2 H), 5.17 (m; 2 H).

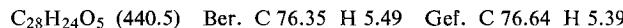


7-(4-Hydroxy-3,4-diphenyl-2-cyclopenten-1-yliden)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester **30a** und **31a**: Alle verwendeten Lösungsmittel müssen mit basischem Al₂O₃ von Säurespuren befreit werden. — Die Lösung von 0.60 g (2.0 mmol) **29b** und 0.31 g (2.2 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ml wasserfreiem Benzol wird 4 h auf 80°C erhitzt. Bei der anschließenden Chromatographie an Aluminiumoxid (basisch, mit 10% H₂O; 60 × 2 cm) mit Benzol/CH₂Cl₂ (1:1) eluiert man zuerst überschüssigen Acetylendicarbonsäure-dimethylester, dann 0.40 g (45%) gelbstichiges, zähes Öl **30a**, anschließend 0.42 g (48%) gelbliches Öl, aus dem beim Anreiben mit Ether blaßgelbe Kristalle aus **31a** mit Schmp. 147–148°C ausfallen; Ausb. 0.31 g (35%).

30a: UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 322$ (sh, 16000), 307 (sh, 27000), 296 (28000), 238 (sh, 17000), 230 nm (sh, 21000). — IR (als erstarrtes Öl in KJ): 3500 (O—H), 3055, 3020, 2945, 2920 (C—H), 2840 (OC—H₃), 1720, 1709 (C=O), 1618 cm⁻¹ (C=C); in CCl₄-Lösung: 3590 cm⁻¹ (O—H), konzentrationsunabhängig. — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\tau = 2.5\text{--}3.1$ (m; 12H), 3.32 (s; 2'-H), 5.45 (m; 1H), 5.85 (m; 1H), 6.27 (s; OCH₃), 6.32 (s; OCH₃), 7.18 (breites s; 2H), 7.5 (breites s; OH); ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\tau = 2.4\text{--}3.3$ (m; 12H), 3.36 (s; 1H), 5.35 (m; 1H), 5.82 (m; 1H), 6.49 (s; OCH₃), 6.54 (s; OCH₃), 7.27 (AB, 2H, $J = 16.8$ Hz), 7.9 (breites s; OH).

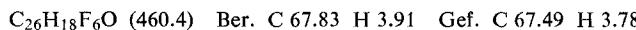


31a: UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 322$ (sh, 16000), 307 (sh, 27000), 296 (28000), 238 (sh, 17000), 230 nm (21000). — IR (KJ): 3540 (O—H), 3050, 3020, 3005, 2945, 2920 (C—H), 2840, (OC—H₃), 1716, 1709 (C=O), 1615 cm⁻¹ (C=C); von CCl₄-Lösung: 3600 cm⁻¹ (O—H); konzentrationsunabhängig. — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\tau = 2.5\text{--}3.1$ (m; 12H), 3.31 (s; 2'-H), 5.44 (m; 1H), 5.85 (m; 1H), 6.27 (s; OCH₃), 6.28 (s; OCH₃), 7.18 (breites s; 2H), 7.6 (breites s; OH). — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\tau = 2.4\text{--}3.3$ (m; 12H), 3.35 (s; 1H), 5.35 (m; 1H), 5.83 (m; 1H), 6.49 (s; OCH₃), 6.50 (s; OCH₃), 7.31 (breites s; 2H), 7.9 (breites s; OH).

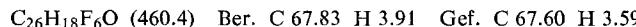


7-(4-Hydroxy-3,4-diphenyl-2-cyclopenten-1-yliden)-2,3-bis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene 30b/31b: In die Lösung von 4.5 g (15.0 mmol) **29b** in 20 ml Benzol im Einschmelzrohr werden 2.5 g (15.0 mmol) Hexafluor-2-butin bei -78°C einkondensiert; das Einschmelzrohr wird abgeschmolzen und zwei Tage bei 20°C gehalten. Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand an einer Aluminiumoxidsäule (basisch, mit 10% H₂O) mit Benzol/Methylenchlorid (1:1) chromatographiert. Die beiden Fraktionen von **30b** (**31b**) (2.9 g, 42%) und **31b** (**30b**) (3.5 g, 51%) werden zur Trockne eingeengt; der Rückstand wird mit wenig Ether versetzt: Beim 5°C fällt jeweils ein Kristallkuchen aus, der aus Pentan umkristallisiert wird.

30b (**31b**): Farblose Kristalle; Schmp. 143°C . — UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon)$: 305 (sh, 19400), 293 (23400), 236 (sh, 16000), 225 nm (22000). — IR (KBr): 3530, 1620 (C=C), 1345 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆/CDCl₃ = 1:1): $\tau = 2.5\text{--}3.1$ (m; 10H), 3.1–3.2 (m; 5-H, 6-H), 3.50 (s; 2'-H), 5.57 (m; 1H), 5.96 (m; 1H), 7.34 (d; 5'-H; $J = 16.0$ Hz), 7.37 (d; 5'-H; $J = 16.0$ Hz), 8.06 (s; OH).



31b (**30b**): Farblose Kristalle; Schmp. 146°C . — UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 305$ (sh, 19400), 293 (23400), 236 (sh, 16000) 225 nm (22000). — IR (KBr): 3570, 1360 (C=C), 1305 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆/CDCl₃ = 1:1): $\tau = 2.6\text{--}3.1$ (m; 10H), 3.1–3.2 (m; 5-H, 6-H), 3.48 (s; 2'-H), 5.57 (m; 4-H), 5.95 (m; 1-H), 7.32 (d; 5'-H; $J = 16.0$ Hz), 7.35 (d; 5'-H; $J = 16.0$ Hz), 8.03 (s; OH).

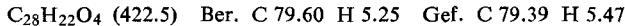


7-(3,4-Diphenyl-1-cyclopentadienyliid)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (32a)

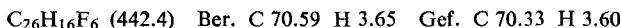
a) Im NMR-Röhrchen werden je 70 mg **30a** und **31a** in 0.4 ml CCl₄ mit 1 Tropfen konz. wässriger HCl versetzt. Nach 3 stdg. Stehen geben beide Proben das Spektrum von **32a**.

b) 2.2 g (5.0 mmol) Isomerengemisch **30a/31a** werden in 150 ml Methanol gelöst und mit 0.3 ml konz. wässriger HCl versetzt. Die Dehydratisierung ist laut DC-Kontrolle (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat = 10:1) nach 30 min beendet (bereits nach ca. 15 min kristallisiert das Produkt aus). Aus der mit Triethylamin neutralisierten und auf 20 ml eingeengten Mischung kristallisieren 1.7 g (80%) zitronengelbe Nadeln aus **32a**; Schmp. 170°C . — UV (Ethanol):

$\lambda_{\max} (\epsilon) = 380$ (sh, 1000), 311 (23 000), 250 nm (24 000). — IR (KJ): 3070, 3050, 3020, 2945 (C—H), 2840 (OCH₃), 1730, 1709 (C=O), 1676, 1622, 1597 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\tau = 2.5$ —3.1 (m; 10 H), 3.24 (m; 5-H, 6-H), 3.38 (m; 1-H, 4-H), 3.54 (s; 2'-H, 5'-H), 6.53 (s; 2 OCH₃). — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\tau = 2.85$ (m; 10 H), 2.93 (m; 2 H), 3.57 (s; 2 H), 5.35 (m; 2 H), 6.27 (s; 2 OCH₃).

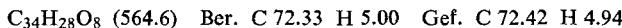


7-(3,4-Diphenyl-1-cyclopentadienyliden)-2,3-bis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (32b): Die Lösung von 3.0 g (6.5 mmol) Isomerengemisch 30b/31b in 100 ml Methylendichlorid wird mit 5 ml konz. wässriger HCl versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Man gibt 50 ml Wasser zu, wäscht die organische Phase mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung, engt ein und kristallisiert den festen Rückstand aus Methanol. Ausb. 2.5 g (87%) gelbe Kristalle; Schmp. 132—133°C. — UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 382$ (1200), 255 (23 000), 230 nm (18 000). — IR (KBr): 1690, 1620 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\tau = 2.5$ —3.1 (m; 10 H), 3.48 (m; 5-H, 6-H), 3.71 (s; 2'-H, 5'-H), 5.71 (m; 1-H, 4-H).

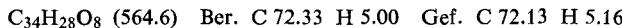


anti- und syn-5,6-Diphenyl-7,7'-bis(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyliden)-2,2',3,3'-tetracarbon-säure-tetramethylester (36a bzw. 37a): Unter N₂ läßt man eine Lösung von 2.11 g (5.00 mmol) 32a und 2.13 g (15.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 8 ml Methylendichlorid 10 Tage bei 20°C stehen. — ¹H-NMR-spektroskopisch läßt sich dann kein 32a mehr nachweisen; das Isomerenverhältnis 36a:37a beträgt ca. 3:1. Methylendichlorid und der Hauptteil Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden i. Vak. abdestilliert. Der gelbe, ölige Rückstand gibt beim Anreiben mit 10 ml Ether 1.20 g (43%) zitronengelbes kristallines 36a. Die Mutterlauge liefert nach präparativer DC an Kieselgel PF₂₅₄ (Fa. Merck) mit Benzol/Ethylacetat (10:1) bei dreifacher Entwicklung aus der weitlaufenden 1. Zone nochmals 0.45 g (16%) 36a. Die 2. Zone liefert 0.53 g (19%) 37a als blaßgelbe Kristalle. Gesamtausb. 78%. — Da beide Produkte sehr photolabil sind, muß bei allen Operationen sorgfältig auf Lichtausschluß geachtet werden. —

36a: Schmp. 204°C. — UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 350$ (sh, 2600), 265 (sh, 12 200), 230 nm (30 500). — IR (KJ): 3075, 3010, 2945 (C—H), 2835 (OCH₃), 1700 (C=O), 1610 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\tau = 2.6$ (m; 4 H), 3.0 (m; 6 H), 3.36 (m; 5'-H, 6'-H), 5.23 (s; 1-H, 4-H), 5.69 (m; 1'-H, 4'-H), 6.68 (s; 2 OCH₃), 6.70 (s; 2 OCH₃). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 2.70$ (m; 10 H), 2.97 (m; 2 H), 5.49 (s; 2 H), 5.69 (m; 2 H), 6.21 (s; 2 OCH₃), 6.22 (s; 2 OCH₃).



37a: Schmp. 191°C. — UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 347$ (sh, 3100), 265 (sh, 12 800), 230 nm (29 500). — IR (KJ): 3075, 3010, 2945 (C—H), 2835 (OCH₃), 1705 (C=O), 1615 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\tau = 2.6$ (m; 4 H), 3.0 (m; 6 H), 3.36 (m; 5'-H, 6'-H), 5.23 (s; 1-H, 4-H), 5.67 (m; 1'-H, 4'-H), 6.63 (s; 2 OCH₃), 6.70 (s; 2 OCH₃). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 2.76$ (m; 10 H), 3.02 (m; 2 H), 5.49 (s; 2 H), 5.69 (m; 2 H), 6.22 (s; 4 OCH₃).



anti- und syn-5,6-Diphenyl-2,2',3,3'-tetrakis(trifluormethyl)-7,7'-bis(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyliden) (36b bzw. 37b): In die im Einschmelzrohr auf -78°C gekühlte Lösung von 2.2 g (5 mmol) 32b in 10 ml Methylendichlorid werden 0.9 g (5 mmol) Hexafluor-2-butin einkondensiert. Das Einschmelzrohr wird abgeschmolzen und 2 h bei 20°C belassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand durch präparative DC an Kieselgel PF₂₅₄ (Fa. Merck) mit n-Pantan in zwei Fraktionen getrennt. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man jeweils farblose Kristalle.

36b (37b): Ausb. 1.4 g (47%); Schmp. 140–141°C. — UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 330$ (4100), 264 (8900), 233 nm (21500). — IR (KBr): 1685, 1630 (C=C), 1358 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 2.6$ –2.95 (m; 10H), 2.90 (m; 5'-H, 6'-H), 5.48 (s; 1-H, 4-H), 5.67 (m; 1'-H, 4'-H). — MS (70 eV): *m/e*: 604 (70%, M⁺), 585 (13), 535 (9), 426 (9), 407 (6), 357 (5), 337 (6), 288 (15), 269 (7), 219 (6), 178 (100), 152 (20), 126 (8), u. a.

C₃₀H₁₆F₁₂ (604.4) Ber. C 59.61 H 2.67 Gef. C 59.41 H 3.04

37b (36b): Ausb. 1.2 g (40%); Schmp. 138°C. — UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 332$ (4100), 265 (8600), 232 nm (21000). — IR (KBr): 1680, 1630 (C=C), 1305 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\tau = 2.6$ –2.85 (m; 10H), 2.93 (m; 5'-, 6'-H), 5.49 (s; 1-H, 4-H), 5.68 (m; 1'-H, 4'-H). — MS (70 eV): *m/e* = 604 (69%, M⁺), 585 (6), 535 (6), 426 (5), 288 (6), 178 (100), 152 (14), 77 (5) u. a.

C₃₀H₁₆F₁₂ (604.4) Ber. C 59.61 H 2.67 Gef. C 59.33 H 2.90

[216/76]