

Beim Zusammengießen benzolischer Lösungen von (7) und Tetracyanäthylen hellt sich die tiefrote Lösung momentan auf nach gelb. Das 1 : 1-Addukt (8) fällt aus Benzol/CCl₄ in Form blaßgelber Nadeln (Fp = 104–106 °C). Mit Acetylenedicarbonsäuredimethylester reagiert (7) in siedendem Benzol (4 Std.) zum gelben 1 : 1-Addukt (9).

Die neuen Verbindungen (Tabelle) sind durch Elementaranalyse, spektroskopische Daten sowie gegenseitige Umwandlungen charakterisiert.

Aus früheren Untersuchungen [2,9] liegen für die UV- und NMR-Daten des Sesquifulvalens (7) und der konjugaten Säure (4) brauchbare Vergleichsdaten vor. Die hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums von (7) gegenüber dem des unsubstituierten Sesquifulvalens ($\lambda_{\text{max}} = 391$ nm, Isooctan) ist mit der verstärkten Abweichung von der planaren Anordnung vorläufig gedeutet. Eine weitgehende Lokalisierung der Doppelbindungen in (7) wird u.a. durch die Größenordnung der Kopplungskonstanten $J^{8,10}$ (2.3 Hz) angezeigt [vgl. dazu (12): $\tau = 3.80$ (H^a, D); 4.81 (H^b, D); $J_{\text{ab}} = 2.2$ Hz (in CCl₄)] [8].

| Verb. | UV λ_{max} (nm, ϵ) | NMR (τ) [a] |
|-------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (4) | [b] 497 (22000) 308 (2400) 284 (6600) 234 (21350) | [d] 0.7–1.5 (H ¹ –H ⁶ , M); 2.20 (H ¹⁰ , dD); 3.03 (H ⁸ , dD); 6.00 (H ⁷ , dD); 8.70 (9 BuH, S) [e] 8.95 (9 BuH, S) |
| (5) | | [d] 0.7–1.5 (H ¹ –H ⁶ , M); 3.20 (H ⁸ , S); 6.20 (2H ¹⁰ , S); 8.62 (9 BuH, S); 8.70 (9 BuH, S) |
| (7) | [b] 376 (10500 ± 1000) | [f] 2.9–3.4 (H ¹ , H ⁶ , M); 3.7–4.15 (H ² –H ⁵ , M); 3.85 (H ⁸ , D, $J = 2.3$); 4.11 (H ¹⁰ , D, $J = 2.3$); 8.68 (9 BuH, S); 8.87 (9 BuH, S) |
| (8) | [b] 330 | [g] 2.99–3.16 (H ⁴ , H ⁵ , M); 3.25 (H ⁸ , D, $J = 1.0$); 3.31–3.69 (H ³ , H ⁶ , M); 4.32 (H ² , dD, $J = 9.0$ u. 7.0); 6.14 (H ¹⁰ , D, $J = 1.0$); 7.74 (H ¹ , dD, $J = 7.0$ u. ca. 1); 8.56 (9 BuH, breites S); 9.01 (9 BuH, S) |
| (9) | [c] 334 (Sch, 1300) 280 (7900) 232 (21950) | [f] 3.70–4.25 (H ¹ –H ⁶ , M); 3.77 (H ⁸ , D, $J = 1.6$); 5.52 (H ¹⁰ , D, $J = 1.6$); 6.28 (6 Ester-H, S); 8.77 (9 BuH, breites S); 8.95 (9 BuH, S) |
| (10) | [b] 500 283, 230 | |
| (11) | | [d] 3.00 (1H, S); 6.14 (2H, S); 7.13 (6H, S); 8.48 (9H, S); 8.65 (9H, S) |

[a] TMS als interner Standard, Kopplungskonstanten in Hz. Zum besseren Vergleich wird die Bezeichnung von (7) beibehalten.

[b] In CH₂Cl₂. [c] In Äthanol. [d] In CF₃COOH.
[e] BuH = tert.-Butyl-H. [f] In CCl₄. [g] In CDCl₃.

Auch das sehr langwellige erste UV-Maximum von (4) ist durch Analogiebeispiele [vgl. (10)] gut belegt [8, 10]. Die *cis*-Konfiguration im [12+2]-Addukt (8) wird aufgrund der Woodward-Hoffmann-Regeln postuliert. Auch für die davon abweichende Additionsrichtung des Acetylendicarbonsäuredimethylesters zu (9) gibt es mehrere Analogiebeispiele [11]. Die Hypothese, wonach der Ester wie das Tetracyanäthylen zuerst elektrophil an C-10 angreift, dann aber nicht mit C-1, sondern mit C-12 den Ring schließt, um eine sterische Kompression zwischen H-6 und der benachbarten tert.-Butylgruppe zu vermeiden, überprüfen wir am 8-tert.-Butylsesquifulvalen.

Eingegangen am 11. August 1969 [Z 88a]

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

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

[1] Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 19. Mitteilung. – 18. Mitteilung: H. Prinzbach u. E. Woischnik, Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. 698, 34 (1966); H. Prinzbach, D. Seip u. G. Englert, ibid. 698, 57 (1966).

[3] R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 18b, 641, 645 (1963).

[4] (2) und (3) wurden rein isoliert, (1) im Gemisch mit (2) und (3) durch NMR-Daten charakterisiert.

[5] W. R. Roth, Tetrahedron Letters 1964, 1009.

[6] A. P. terBorg u. H. Kloosterziel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 245 (1965).

[7] H. J. Dauben jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 (1957).

[8] H. Knöfel, Dissertation, Universität Freiburg, voraussichtlich 1970.

[9] H. Prinzbach u. W. Rosswog, Tetrahedron Letters 1963, 1217; C. Jutz u. F. Voithenleitner, Chem. Ber. 97, 1590 (1964).

[10] H. Prinzbach u. U. Fischer, unveröffentlicht.

[11] H. Prinzbach u. L. Knothe, Tetrahedron Letters 1969, 2093.

10,11-Dicyanpentaphenafulvalen [**] [1]

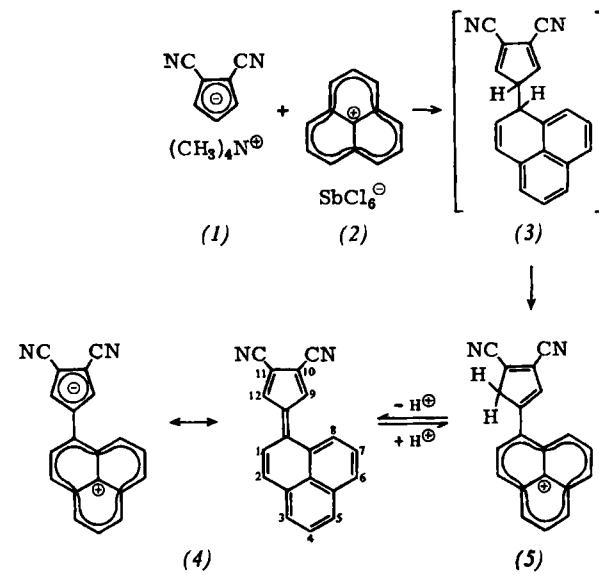
Von H. Prinzbach und E. Woischnik [*]

Bemühungen, die Reihe der „gemischten“ Fulvalene (Calicen, Sesquifulvalen, Fidecen [2]) auf Kombinationen mit dem Phenaleniumkation und -anion auszudehnen, blieben lange Zeit erfolglos [3]. Lediglich einige durch starke Acceptorreste stabilisierte [4] sowie dimethylaminosubstituierte vinylogene „Phenafulvene“ [5] konnten rein dargestellt und charakterisiert werden.

Mit der Dicyanverbindung (4) haben wir ein stabiles, vergleichsweise einfaches Derivat mit 6π–12π-System herstellen können [6].

Das bei der Umsetzung des Dicyancyclopentadienyl-Salzes (1) [7] mit dem Phenalenium-Salz (2) [8] gebildete Dihydroprodukt (3) setzt sich so rasch zu (5) und unter Abspaltung von HSbCl₆ zu (4) um, daß auf eine Isolierung der Zwischenstufen (3) und (5) verzichtet wurde. Wegen der Reaktionsfreudigkeit und der gerade im Kontakt mit diversen Chromatographieträgermaterialien hohen Zersetzungswertigkeit von (4) wurden solche Reaktionsbedingungen gewählt, daß auf Trenn- und Reinigungsoperationen verzichtet und das Produkt aus der Reaktionslösung schon rein isoliert werden konnte. In reinem kristallinem Zustand kann (4) unter Luftausschluß einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden.

Im Einklang mit der geringen Basizität des 14,14-Dicyanphenafulvens [4] liegt das Gleichgewicht (4) ⇌ (5) in CF₃CO₂H (ca. 5-proz. Lösung) weitgehend auf der Seite von (4) (H/D-



Austausch in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ in den Positionen 9 und 12 braucht mehrere Tage); hingegen wird (4) in 80-proz. Schwefelsäure praktisch vollständig zu der in diesem Milieu nicht sehr stabilen, orangefarbenen konjugaten Säure (5) protoniert. Durch raschen Zusatz von Wasser läßt sich (4) weitgehend zurückgewinnen [9].

Die Strukturen (4) und (5) sind durch die Ergebnisse der Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten gesichert [10].

(4), m/e: 278 (M^+). IR (KBr): $\nu = 2205, 1609, 1558, 1508, 1489, 1474, 1312, 1205, 928, 767 \text{ cm}^{-1}$. UV: $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) = 587 \text{ nm}$ ($\epsilon = 23400$), 394 (S, 4500), 368 (5100), 348 (S, 4700), 300 (S, 12600), 287 (13800), 270 (12000).

Die erste Bande weist eine stark positive Solvatochromie auf: 555 nm (C_6H_{12}), 560 (CCl_4), 569 (C_6H_5), 579 (CHCl_3), 585 (CH_2Cl_2), 585 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 587 (CH_3CN), 596 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$).

NMR (220 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\tau = 1.67$ (1, D, $J = 8.1 \text{ Hz}$; H^8), 1.78 (1, D, $J \approx 8 \text{ Hz}$; H^6), 1.82 (1, D, $J \approx 7 \text{ Hz}$; H^5), 2.01 (1, D, $J = 7.2 \text{ Hz}$; H^3), 2.10–2.35 (2, M; H^7, H^4), 2.22 (1, D, $J = 9.5 \text{ Hz}$; H^2), 2.41 (1, D, $J = 9.5 \text{ Hz}$; H^1), 2.94 (2, S; $\text{H}^9, \text{H}^{12}$).

(5), UV: λ_{\max} (80% H_2SO_4) = 528 nm (S, $\epsilon = 7900$), 458 (16100), 401 (16300), 327 (8300), 314 (8100), 226 (27200).

NMR (60 MHz, 80% H_2SO_4): $\tau = 0.95$ –1.35 (5, D+T), 1.80–2.20 (3, D+T), 3.15 (1, S), 5.85 (2, br. S).

Die Signale mit $\tau = 3.15$ und 5.85 verschwinden in 80% $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$; offensichtlich addiert sich das Proton in beide Positionen H^9 und H^{12} von (4).

Unzureichende Löslichkeit hat die exakte Bestimmung des Dipolmomentes von (4) verhindert. Beurteilt nach den chemischen Verschiebungen der von Anisotropieeffekten unbeeinflußten Protonen ist die Elektronendichte an den Träger-Kohlenstoffatomen des Phenalengerüstes durchweg kleiner als im Phenalenon und vergleichbar den Verhältnissen im 14,14-Dicyanphenafulvalen.

10,11-Dicyanpentaphenafulvalen (4)

Unter striktem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit wird die CH_2Cl_2 -Lösung von (1) [760 mg (4 mmol); 100 ml] zu dem in CH_2Cl_2 aufgeschlämmten, fein pulverisierten (2) [4.0 g (8 mmol); 80 ml] bei 0 °C während ca. 30 min zuge tropft. Die rasch von rot nach tiefviolettt umschlagende Lösung wird bei 30 °C 4 Std. gerührt, das $(\text{CH}_3)_4\text{NSbCl}_6$ unter N_2 abgesaugt und das Filtrat auf ca. ein Viertel eingengegt. Beim Stehen fällt das 10,11-Dicyanpentaphenafulvalen (4) in Form blauschwarzer Kristalle mit rötlichem Oberflächen glanz ($F_p = 255$ –258 °C) praktisch analysenrein aus (380 bis 400 mg; 34–36% Ausbeute).

Eingegangen am 11. August 1969 [Z 88b]

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

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

[1] Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 20. Mitteilung – 19. Mitteilung: H. Prinzbach u. H. Knöfel, Angew. Chem. 81, 900 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 11 (1969).

[2] E. D. Bergmann, Chem. Reviews 68, 41 (1968).

[3] Wir konnten zwei isomere Dihydrostufen des Heptaphenafulvalens darstellen; die Dehydrierung ist aber bisher an der raschen Bildung von Phenalenradikalen und deren Dimerisierungsprodukten gescheitert. E. Woischnik, Dissertation, Universität Freiburg, voraussichtlich 1970.

[4] H. Prinzbach u. V. Freudberger, Angew. Chem. 77, 346 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 243 (1965); vgl. auch S. Hüning u. E. Wolff, Chimia 22, 33 (1968); vgl. auch [8].

[5] Ch. Jutz, R. Kirchlechner u. H.-J. Seidel, Chem. Ber. 102, 2301 (1969).

[6] Ein weiteres, hochsubstituiertes Derivat, das 2-Äthoxy-9,10,11,12-tetrachlorpentaphenafulvalen, wurde jüngst von I. Murata, T. Nakazawa u. M. Okazaki, Tetrahedron Letters 1969, 1921, beschrieben.

[7] O. W. Webster, J. Amer. chem. Soc. 88, 1320 (1966).

[8] H. Prinzbach, V. Freudberger u. U. Scheidegger, Helv. chim. Acta 50, 1087 (1967).

[9] Das gleiche Verhalten wird bei den Dicyan-diphenylcalicenen beobachtet: H. Prinzbach u. E. Woischnik, Helv. chim. Acta, im Druck.

[10] Zusätzliche Information liefert das ESR-Spektrum des mit Kalium in Dimethoxyäthan aus (4) erzeugten Anionradikals: H. Prinzbach, E. Woischnik u. K. Volkamer, noch unveröffentlicht.

Photochemische $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionen in Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decen-Systemen [**] [1]

Von H. Prinzbach, M. Klaus und W. Mayer [*]

Vor kurzem haben wir gezeigt, daß eine photochemische $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition auch im Bicyclo[2.2.2]octadien-Gerüst möglich ist und daß im Monohomobarren (2) diese $[2\pi + 2\pi]$ -Addition (2) → (3) der $[2\pi + 2\sigma]$ -Addition (2) → (1) keine Chance läßt [2].

Solche $[2\pi + 2\sigma]$ -Additionen haben wir nun an den beiden aus (2) hergestellten [3] Tetracyclen (5a) und (5b) realisiert. Bei der direkten Lichtanregung isomerisieren (5a) und (5b) in einer glatten, sehr wahrscheinlich über den angeregten Singulettzustand [4] ablaufenden Reaktion zu den „Trishomo-benzol“-Abkömmlingen (6a) bzw. (6b) (Ausbeute 86–96%). Für die konkurrierende Bildung von (4a) bzw. (4b) fehlen überzeugende Hinweise [5]. Diese Selektivität der Cycloaddition zwischen angeregtem Maleinchromophor und exo-ständigem Dreiring [6] unterstreicht die schon früher beobachtete Bedeutung stereoelektronischer Faktoren für derartige $[2\pi + 2\sigma]$ -Additionen.

Die Strukturen werden durch Elementaranalyse und spektrale Daten (Tabelle) belegt. Zum Vergleich synthetisierten

