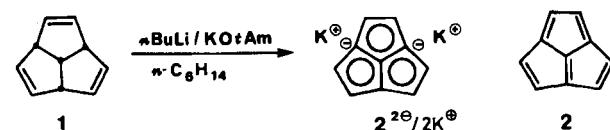


Dihydroacepentalendiid, das Dianion des Acepentalens^{**}

Von Thomas Lendvai, Thomas Friedl, Holger Butenschön, Timothy Clark* und Armin de Meijere*

Professor Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

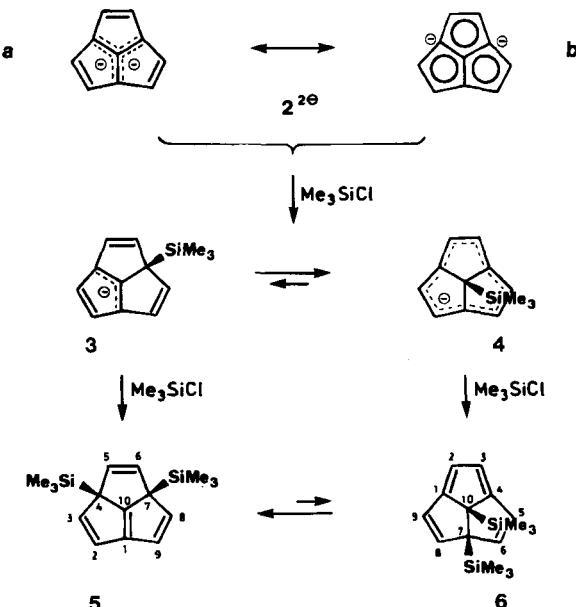
Dihydroacepentalendiid $2^{2\ominus}$, formal ein ethenüberbrücktes Dihydropentalendiid^[1], sollte wie dieses^[1,2] nach semiempirischen Rechnungen ein geschlossenschaliges System sein^[3]. Allerdings dürfte seiner Bildung die hohe Spannungsenergie in dem cyclisch und gekreuzt konjugierten Gerüst mit drei angular anellierten Fünfringen^[4] entgegenstehen. Bisher war es offenbar nicht gelungen, $2^{2\ominus}$ zu erzeugen, obwohl sich die Theoretiker schon lange für Acepentalen (Cyclopenta[cd]pentalen) **2** interessieren^[5]. Neueste Versuche, die beiden Dialkylaminogruppen aus den als Vorstufen geeigneten erscheinenden 4,7-Bis(dialkylamino)tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(10),2,5,8-tetraenen^[3] reduktiv zu eliminieren, führten lediglich zu 1,4,7-Tris(dialkylamino)-substituierten Monoanionen^[3,6]. Um so überraschender ist es, wie einfach sich $2^{2\ominus}$ direkt aus Triquinacen **1** darstellen lässt.



Gibt man **1** zu einer Suspension von *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-amylalkoholat^[7] in *n*-Hexan^[8], so bildet sich innerhalb 24 h bei Raumtemperatur eine tiefrote Farbe. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Mischung noch 24 h unter Rückfluß gekocht, danach das Lösungsmittel durch eine Fritte unter Stickstoff abgesaugt und die überschüssige Base durch fünfmaliges Waschen mit Hexan entfernt.

Das im Gemisch mit Kaliumhydrid anfallende rotbraune Pulver (Auswaage entspricht 130–135% Ausbeute) löst sich in Tetrahydrofuran (THF). Sein ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur ein Singulett (Tabelle 1). Sein ¹³C-NMR-Spektrum spricht zwar für die Konstitution des Dikalium-dihydroacepentalendiids $2^{2\ominus}/2K^{\oplus}$ (Tabelle 1), doch ist die Zuordnung des sehr schwachen Signals von C-10 nicht ganz sicher, weil sich $2^{2\ominus}/2K^{\oplus}$ in THF selbst bei –40°C langsam zersetzt und somit auch Signale von anderen Produkten auftauchen. Einen endgültigen Konstitutionsbeweis liefert die Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan. Röhrt man eine Suspension von $2^{2\ominus}/2K^{\oplus}$ in *n*-Hexan bei Raumtemperatur 48 h mit einer annähernd äquimolaren Menge Me_3SiCl , tritt Entfärbung ein, und nach üblicher Aufarbeitung ist ein Produkt zu isolieren (60–70% Ausbeute bezogen auf **1**), in dem sich durch GC-MS-Kombination zwei Komponenten mit $M_r=272$ nachweisen lassen. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) handelt es sich dabei um die isomeren Bis(trimethylsilyl)tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decatetraene **5** und **6** (Verhältnis 61:39).

Besonders bemerkenswert ist die Bildung von **6** mit Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,3,5,8-tetraen-Gerüst, das nach Kraftfeldrechnungen um 18.2 kcal/mol stärker gespannt ist^[4] als das Gerüst von **5**, von dem auch 4,7-Bis(dialkylamino)derivate leicht zugänglich sind^[3]. Nach MNDO-Rechnungen wird die Ladungsverteilung im Dihydroacepentalendiid $2^{2\ominus}$ am besten durch die Struktur **a**, ein tris-



ethenüberbrücktes Trimethylenmethan-Dianion, wiedergegeben; Struktur **b** spielt nur eine untergeordnete Rolle^[3]. Kinetisch kontrolliert sollte deshalb aus $2^{2\ominus}$ und Me_3SiCl im ersten Schritt das 4-Trimethylsilyl-Anion **3** entstehen; dieses dürfte sich zum Teil durch 1,2- oder 1,5-silatropische Verschiebung in das thermodynamisch stabilere 10-Trimethylsilyl-Anion **4**^[10] mit einem 10 π -Perimeter umlagern, bevor es zum Bis(trimethylsilyl)derivat **5** weiterreagiert. Erwartungsgemäß ist **5** thermodynamisch stabiler als **6**;

Tabelle 1. Einige charakteristische Daten des Dikaliumdihydroacepentalendiids $2^{2\ominus}/2K^{\oplus}$ und seiner Abfangprodukte **5** und **6**.

2^{2\ominus}: ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF): $\delta=6.16$ (s, 6 H). – ¹³C-NMR (100.63 MHz, [D₈]THF): $\delta=109.87$ (d, $^{1}J_{C,H}=148.8$ Hz, C-2,3,5,6,8,9), 121.79 (s, C-1,4,7), 140.64 oder 159.89 (s, C-10) (siehe Text)

5: ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): $\delta=0.07$ (s, 18 H), 5.26 (s, 5,6-H), 5.44 (d, $^{3}J_{H,8,2(9)}=5.4$ Hz, 3,8-H), 5.65 (d, 2,9-H). – MS: M^{\oplus} ber. 272.14166, gef. 272.13976

6: ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): $\delta=0.08$ (s, 9 H), 0.20 (s, 9 H), 5.37 (s, 2,3-H), 5.56 (d, $^{3}J_{H,8,5(9)}=5.4$ Hz, 6,8-H), 5.65 (d, 5,9-H). – MS (NH₃-Cl): m/z 273 (100%, $M^{\oplus}+H$)

unter geringfügig geänderten Bedingungen entstehen **5** und **6** im Verhältnis 83:17 oder 100:0. Das Isomer **6** lagert sich unter Me_3SiCl -Katalyse bei Raumtemperatur schnell, rein thermisch dagegen allenfalls langsam oberhalb 90°C^[11], in **5** um.

Eingegangen am 24. März 1986 [Z 1708]

CAS-Registry-Nummern:

1: 6053-74-3 / **2:** 103148-72-7 / **5:** 103148-69-2 / **6:** 103148-70-5.

[1] Entgegen den IUPAC-Nomenklaturregeln ist das Dihydropentalendiid meist Pentalendiid genannt worden; T. G. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 865.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. H. Butenschön, Dipl.-Chem. T. Lendvai
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. T. Clark, Dipl.-Chem. T. Friedl
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [2] J. J. Stelzowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1263.
 [3] H. Butenschön, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1658.
 [4] Vgl. H. Butenschön, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2557.
 [5] a) A. Streitwieser, Jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961, S. 290f; b) R. Zahradník, J. Michl, J. Koutecký, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 29 (1964) 1932; c) R. Zahradník, J. Michl, *ibid.* 30 (1965) 3529; d) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; e) F. Tomas, J. I. Fernandez-Alonso, *An. Quim.* 72 (1976) 122; f) I. Gutman, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta* 47 (1975) 35; g) I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1692.
 [6] K. Müllen, H. Butenschön, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.
 [7] Vgl. L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* 1966, 257; vgl. M. Schlosser, S. Strunk, *ibid.* 25 (1984) 741.
 [8] Analog der Darstellung zahlreicher Polyanionen durch Metallierung-Eliminierung; D. Wilhelm, T. Clark, T. Friedl, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* 116 (1983) 751; D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4071.
 [9] Alle an anderen Systemen gesammelten experimentellen Erfahrungen sprechen für das Vorliegen eines Dikaliumsalzes. Vgl. D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, J. L. Courtneidge, A. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) C1.
 [10] Nach MNDO-Rechnungen ist das 10-Me₃Si-Anion 4 um 2.9 kcal/mol stabiler als das 4-Me₃Si-Anion 3. Danach zeigt 4 im 10π-Perimeter erstaunlicherweise kaum Bindungsalternanz. T. Clark, unpublizierte Ergebnisse.
 [11] Dies überrascht in Anbetracht der Berichte, daß die silatropo 1,5-Verschiebung an Cyclopentadienen 10⁶mal so schnell ist wie die prototrope. Vgl. A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1233; S. McLean, G. W. B. Reed, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 3110; C. W. Spangler, *Chem. Rev.* 76 (1976) 187.

Synthesen und spektroskopische Eigenschaften von Triafulvalenderivaten**

Von Richard Neidlein*, Volker Poignée, Walter Kramer und Christian Glück

Professor Siegfried Hünig zum 65. Geburtstag gewidmet

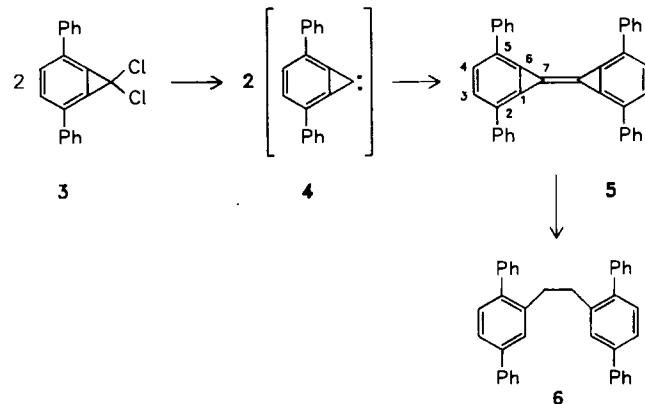
Während Triafulven 1, das einfachste cyclisch-gekreuzt-konjugierte Molekül, vor kurzem synthetisiert wurde^[1,2], ist Triafulvalen 2 noch unbekannt^[3]. Von seinen Derivaten wurde lediglich das Benzophenanthrotriafulvalen-Radikal-Kation anhand massenspektrometrischer Untersuchungen postuliert^[4]. Bei Untersuchungen über neue Reaktionen von Cyclopropabenzol und seinen Derivaten ist es uns nun gelungen, substituierte Dibenzotriafulvalene darzustellen.



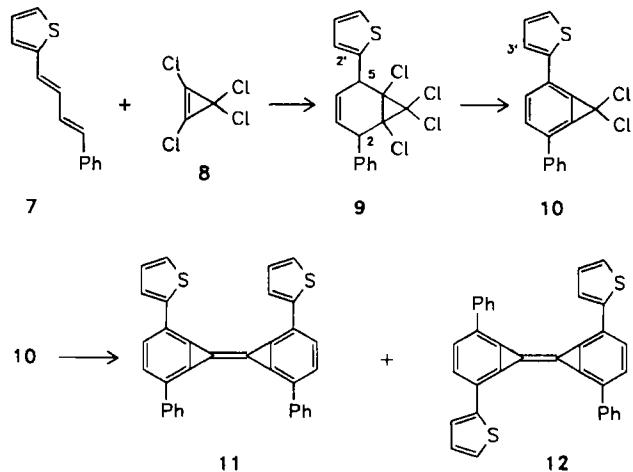
Als Edukt für die erste Synthese benutzten wir 7,7-Dichlor-2,5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trien 3^[5]. Aus 3 ließ sich mit einer geeigneten Base das Carben 4 erzeugen, welches zu 7,7'-Bis(2,5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trienyliden)5 dimerisierte. Diese Reaktion hängt sehr von der gewählten Base ab. Mit Methylolithium reagiert 3 zu anderen, jedoch nicht erwünschten Produkten^[6]; dagegen wird mit *n*-Butyllithium aus 3 das Triafulvalenderivat 5 erhalten. Bezeichnend für 5 ist die geringe Löslichkeit.

Zur Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums wurde CS₂ benutzt, in welchem die Verbindung eine starke gelbe Fluoreszenz zeigt. Das ¹H-NMR-Spektrum steht im Einklang mit der angegebenen Struktur. Die aromatischen Protonen sind bezüglich chemischer Verschiebung und Aufspaltungsmuster denen von 3, H₂ statt Cl₂, sehr ähnlich^[7]. ¹³C-NMR-Untersuchungen von 5 scheiterten an der außerordentlich geringen Löslichkeit.

Die Hydrierung von 5 mit Pd/C und Wasserstoff bei Raumtemperatur ergibt in sehr guter Ausbeute das zu erwarten 1,2-Bis(1,1':4',1"-terphenyl-2'-yl)ethan 6.



Zwei isomere Triafulvalenderivate lassen sich über 7,7-Dichlor-2-phenyl-5-(2-thienyl)-bicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trien 10 darstellen. Zu Verbindung 10 gelangt man, indem man 2-(4-Phenyl-1,3-butadienyl)thiophen 7 mit Tetrachlorcyclopropen 8 reagieren läßt.



Das dabei entstandene Diels-Alder-Produkt 9 wird bei -78°C mit Kalium-*tert*-butylalkoholat zu 10 umgesetzt. In Analogie zu 3 ergibt 10 mit *n*-Butyllithium bei -78°C ein 1:1-Gemisch von 11 und 12. Wegen der gleichfalls geringen Löslichkeit konnten die reinen Isomeren 11 und 12 nicht isoliert werden. Das Isomerenverhältnis konnte ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden.

Arbeitsvorschriften

5: 625 mg (2 mmol) 3 werden in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) unter Argon gelöst. In die auf -78°C gekühlte Lösung gibt man 0.65 mL 1.6 M *n*-BuLi in Hexan. Nach 15 min läßt man aufstauen, saugt den intensiv roten Niederschlag durch eine Porzellanfräte ab und wäscht ihn mit Diethylether. Man erhält nach Trocknen an der Luft 110 mg (23%) 5 als mikro-

[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dipl.-Chem. V. Poignée, Dr. W. Kramer, C. Glück

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.