

Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 31<sup>1)</sup>

## Das vinyloge Pentafulvalen Synthese, Zwölfelektronen-Cyclisierung, Cycloadditionen

Hubert Sauter, Bernd Gallenkamp und Horst Prinzbach\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 5. Juli 1976

Die Synthese des vinylogen Pentafulvalens **1** (1,2-Biscyclopentadienyliidenethan, 6,6'-Bifulvenyl, Pentafulvaladien) wird beschrieben. Es ist photochemisch inert und cyclisiert thermisch rasch und quantitativ ( $E_a = 20 \pm 0.4$  kcal/mol;  $\lg A = 11.3 \pm 0.3$ ;  $\Delta H^* = 19.4 \pm 0.4$  kcal/mol;  $\Delta S^* = -9 \pm 1$  e. u.) zu *trans*-8a,8b-Dihydro-*as*-indacen (**8**). Die Stereochemie von **8** und mithin der aus sterischen Gründen ohnedies wahrscheinliche, bei Beteiligung von 12 Elektronen symmetrierlaubte konrotatorische Verlauf dieses electrocyclischen Prozesses wird durch Vicinalkopplungen in den unsymmetrischen Folgeprodukten **19** ( $J_{8,9} = 12.7$  Hz) und **23** ( $J_{10,11} = 11.7$  Hz) und letztlich durch Nachweis der  $C_2$ -Symmetrie im Bisaddukt **21** mit Hilfe eines chiralen Shiftreagenzes bewiesen. **8** öffnet bei der direkten Lichtanregung einheitlich zu **1**. **1** und **8** gehen mit reaktionsfähigen Dienophilen [4+2]-Addition (**15–17**; **19**, **21**) ein; eine bei **8** angestrebte [ $\pi 2s + \pi 10a$ ]-Addition (z. B. zu **18**) ist nicht erreichbar.

Cyclic Cross-Conjugated Bond Systems, 31<sup>1)</sup>

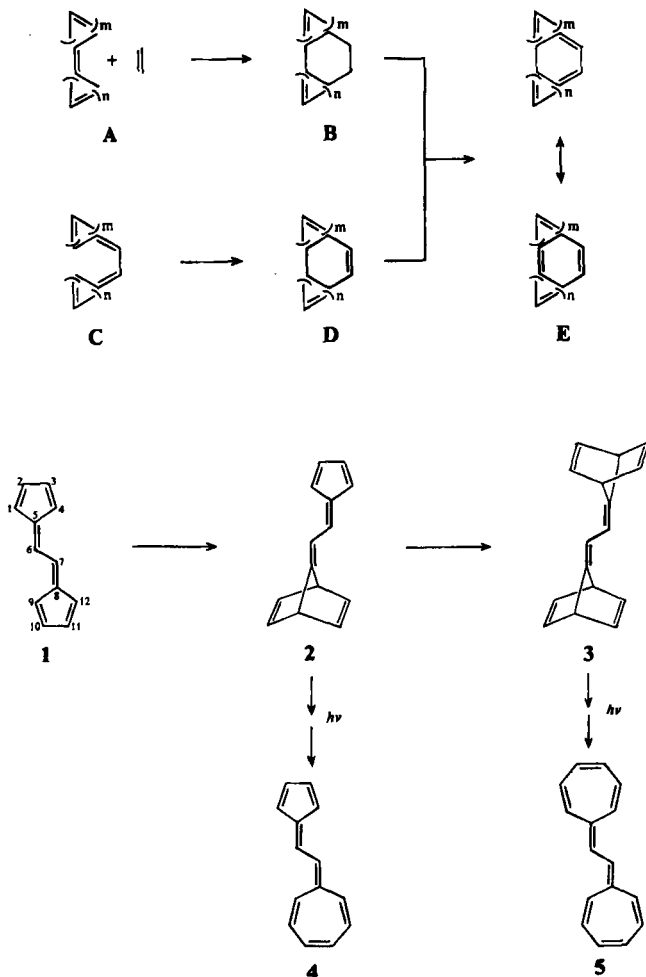
### The Vinylogous Pentafulvalene Synthesis, Twelve-Electron Cyclisation, Cycloadditions

The synthesis of the vinylogous pentafulvalene **1** (1,2-biscyclopentadienyliideneethane, 6,6'-bifulvenyl, pentafulvaladiene) is described. In solution, **1** is inert towards photoexcitation but cyclizes thermally rapidly and quantitatively ( $E_a = 20 \pm 0.4$  kcal/mole,  $\lg A = 11.3 \pm 0.3$ ;  $\Delta H^* = 19.4 \pm 0.4$  kcal/mole;  $\Delta S^* = -9 \pm 1$  e. u.) to *trans*-8a,8b-dihydro-*as*-indacene (**8**). The stereochemistry in **8** and consequently the conrotatory nature of this electrocyclic process – probable for steric reasons and with twelve participating bonding electrons symmetry-allowed – has been established by the vicinal coupling constants in the unsymmetrical derivatives **19** ( $J_{8,9} = 12.7$  Hz) and **23** ( $J_{10,11} = 11.7$  Hz) and finally by proving the  $C_2$ -symmetry in the symmetrical bisadduct **21** with the help of a chiral shift reagent. **8** is photolabile and on direct excitation is cleanly isomerized back to **1**. With reactive dienophiles **1** and **8** yield [4+2]-addition products (**15–17**; **19**, **21**); a [ $\pi 2s + \pi 10a$ ]-type addition hoped for **8** (e. g. to **18**) cannot be verified.

Die tricyclischen  $\pi$ -Systeme des Typs **E** können, wenigstens formal, als Annulene mit einem durch die beiden  $\sigma$ -Brücken versteiften Kohlenstoffgerüst gelten. Zum Aufbau derartiger Ringsysteme hatten wir zwei Synthesewege in Betracht gezogen: die  $\alpha,\omega$ -

<sup>1)</sup> 30. Mitteil.: L. Knothe, H. Fritz, J. Werp, H. Babsch und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Cycloaddition dienophiler Partner an die um jeweils zwei  $\pi$ -Elektronen ärmeren cyclisch gekreuz-konjugierten Fulvalene **A** und die Cyclisierung der zu **A** vinylogenen Systeme **C** mit jeweils nachfolgender Dehydrierung der Zwischenstufen **B** und **D**. Beispiele für den ersten Weg sind Cycloadditionen an Calicene (**A**,  $m = 1$ ,  $n = 2$ ), an Sesquifulvalene (**A**,  $m = 2$ ,  $n = 3$ ), an Heptafulvalene (**A**,  $m = n = 3$ ) und an Fidecene (**A**,  $m = 2$ ,  $n = 5$ )<sup>2)</sup>. Die Dehydrierung der Zwischenstufen **B** ist bislang allerdings nur in wenigen Fällen gelungen<sup>3)</sup>. Im Gegensatz dazu war eine  $\alpha,\omega$ -Addition an das Pentafulvalen-Gerüst (**A**,  $m = n = 2$ ) zu **B** ( $m = n = 2$ ) nicht erreichbar. Wo die Substitutionsverhältnisse einen solchen



<sup>2)</sup> Übersicht: H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **28**, 281 (1971).

<sup>3)</sup> H. Prinzbach und H.-W. Schneider, Angew. Chem. **85**, 1112 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1007 (1973); H. Prinzbach, L. Knothe und H.-W. Schneider, ebenda **85**, 1113 (1973); **12**, 1009 (1973).

Prozeß überhaupt zulassen, ist zweifache  $[4+2]$ -Addition stets begünstigt<sup>4,5)</sup>. Wir haben deshalb die Synthese des katakondensierten Indacens **E** ( $m = n = 2$ ) über den elektrocyclischen Ringschluß des vinylogen Pentafulvalens **1** (6,6'-Bifulvenyl; Pentafulvadien) (**C**,  $m = n = 2$ ) angestrebt<sup>6)</sup>. Einem präparativ mit vernünftigen Aufwand zugänglichen **1** war eine zentrale Rolle in dem durch die Sequenz **C** → **D** → **E** skizzierten Arbeitsprogramm zugeordnet. Durch einfache bzw. zweifache Diels-Alder-Addition sollten die Gerüste **2** und **3** zugänglich gemacht werden. Auf Grund unserer früheren Untersuchungen zur Photochemie von Methylennorbornadien-Verbindungen mit einem geeigneten Chromophor in 7-Position<sup>7)</sup> bestand durchaus eine Chance, über **2** und **3** photochemisch zum vinylogen Sesquifulvalen **4** (**C**,  $m = 2$ ,  $n = 3$ ) bzw. vinylogen Heptafulvalen **5** (**C**,  $m = n = 3$ ) zu kommen. **4** und **5** hinwieder waren – vgl. die Anmerkungen – potentielle Vorstufen für die Synthese der nächst höheren katakondensierten Ringsysteme **E** mit  $m = 2$ ,  $n = 3$  bzw.  $m = n = 3$ .

## Synthese von **1**

Pentafulvalen (**A**,  $m = n = 2$ ), das niedrigere Homologe von **1**, ist nach *Doering* und *Matzner* nur in sehr hoher Verdünnung existenzfähig<sup>4)</sup>, und auch einfache Derivate wie z. B. das 3,4-Diphenylpentafulvalen gehen sehr rasch intermolekulare Folgereaktionen ein<sup>5,8)</sup>. Insofern war es nicht überraschend, daß frühere Bemühungen<sup>8)</sup> zur Synthese von **1** durch *Thiele*-Kondensation von Glyoxal mit Cyclopentadien auch unter mehrfach modifizierten Bedingungen erfolglos geblieben waren. Zum Ziel führte schließlich eine Variante, die es erlaubt, der thermischen Empfindlichkeit des Produktes **1** auf allen Stufen Rechnung zu tragen, d. h. Additions- und Eliminierungsschritte sowie auch die Trennungs- und Reinigungsoperationen bei ausreichend tiefen Temperaturen durchzuführen. Dabei wird „Glyoxalsulfat“ (**6**) mit ca. 4.5 Äquivv. Natrium-cyclopentadienid bei  $-40^{\circ}\text{C}$  in Tetrahydrofuran-Lösung zum Bisaddukt **7** umgesetzt (daneben sind Produkte der dreifachen bzw. vierfachen Substitution möglich); ohne **7** zu isolieren, wurden bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit Triethylamin die zwei Sulfatreste abgespalten. Nach einem unter Eiskühlung vorgenommenen intensiven Waschvorgang wird die sehr verdünnte Pentanlösung an deaktiviertem Aluminiumoxid bei  $-15$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  chromatographiert. Mit Pentan eluiert man zuerst das Gemisch der bekannten Dihydro-*as*-indacene (**11**–**13**, 4–10%)<sup>9)</sup> und anschließend das rotviolette **1**. Aus der bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Sauerstoffausschluß aufgefangenen Lösung kristallisiert **1** in feinen rotviolettten Nadeln. Diese insbesondere auf die Einfachheit der Isolierung von **1** ausgerichtete Synthese erbringt allerdings reproduzierbare Ausbeuten von nur 3–6%.

Mit anderen fulvenoiden Kohlenwasserstoffen teilt **1** die hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff; der Luft ausgesetzt zerfällt kristallines **1** ziemlich rasch unter Aufnahme von

<sup>4)</sup> *W. v. E. Doering* in *Theoretical Organic Chemistry*, S. 35, Butterworth, London 1959.

<sup>5)</sup> *H. Prinzbach, H. Sauter, H.-G. Hörster, H.-H. Limbach* und *L. Knothe*, *Liebigs Ann. Chem.*, in Vorbereitung.

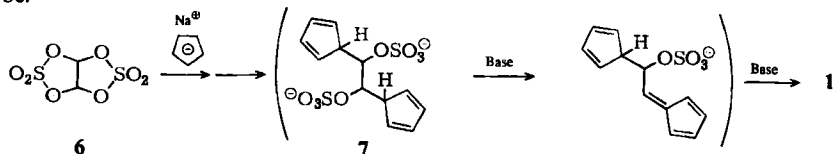
<sup>6)</sup> Vorläufige Mittel.: *H. Sauter* und *H. Prinzbach*, *Angew. Chem.* **84**, 297 (1972); *Angew. Chem.*, Int. Ed., Engl. **11**, 296 (1972).

<sup>7)</sup> *H. Prinzbach, H.-J. Herr* und *W. Regel*, *Angew. Chem.* **84**, 113 (1972); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **11**, 131 (1972); *H. Prinzbach* und *H. Sauter*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3049.

<sup>8)</sup> *H. Sauter*, Dissertation, Univ. Freiburg 1973.

<sup>9)</sup> *T. J. Katz, V. Balogh* und *J. Schulman*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 734 (1968).

mehr als zwei Äquivalenten Sauerstoff zu einem unlöslichen, gelbstichigen Material. Unter Schutzgas und bei Temperaturen unterhalb von  $-10^{\circ}\text{C}$  kann reines **1** aber über einen längeren Zeitraum (1 Jahr) auf Vorrat gehalten werden. Thermisch ist **1** im kristallinen Zustand stabiler als z. B. nach den Erfahrungen mit dem oben erwähnten Pentafulvalen<sup>4)</sup> erwartet werden konnte; beim Erhitzen der Nadeln tritt erst beim Schmelzpunkt ( $77^{\circ}\text{C}$ ) rasch Farbaufhellung ein, wobei die Schmelze aus dem praktisch reinen Cyclisierungsprodukt **8** besteht. In Lösung ist **1** sehr viel weniger beständig; beispielsweise verliert eine verdünnte Pentanlösung von **1** schon bei  $20^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 3 h ihre Farbe.



Für die Konstitution **1** ist neben Elementaranalyse, UV-, IR- und MS-Daten das bei  $-15^{\circ}\text{C}$  registrierte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweisend (Abb. 1). Sowohl hinsichtlich der tiefen Lage des 6-H,7-H-Singulets wie auch der relativ hohen Absorption von jeweils einem Ringproton besteht eine starke Ähnlichkeit mit dem in Lit.<sup>10)</sup> abgebildeten Spektrum des 6-Vinylfulvens. Wie dort bietet sich für die zweite Tatsache die Deutung an, daß nur einer der in einfachen Fulvenen bei höherem Feld absorbierenden  $\alpha$ -Wasserstoffe hier die übliche Lage beibehält (1-H, 12-H), während der andere (4-H, 9-H) anisotrop entschirmt wird. Für die annähernd planare *s-trans*-Konformation von **1** wird ein solcher Einfluß der C(5)=C(6)- bzw. C(7)=C(8)-Doppelbindungen auf 9-H bzw. 4-H erwartet. Im Massenspektrum fällt die Ähnlichkeit des Zerfallmusters mit dem des Biphenyls auf. Entsprechendes war schon beim Isomerenpaar 6,6'-Difulvenylether und Diphenylether festgestellt worden<sup>11)</sup>.

Von einigem theoretischen Interesse ist der Vergleich des Elektronenspektrums mit dem des Pentafulvalens (Abb. 2). Pullman und Berthier<sup>12)</sup> hatten in einer frühen einfachen Hückel-Rechnung eine hypsochrome Verschiebung bei Kettenverlängerung, Stegemeyer<sup>13)</sup> später nach einem modifizierten Hückel-Verfahren eine bathochrome Verschiebung errechnet. Mit einer SCF-Technik (PPP-Verfahren) ergab sich schließlich für die beiden längstwelligen Übergänge eine hypsochrome, für das intensive Hauptmaximum eine bathochrome Verschiebung<sup>14)</sup>. Ist auch eine abschließende Betrachtung – von Interesse auch im Zusammenhang mit den Arbeiten von Klessinger und Lüttke<sup>15)</sup> in der Reihe der Indigovinologen – nicht möglich, so belegt das Experiment auf jeden Fall die Verschiebung des intensivsten Übergangs nach längeren Wellen für **1**. Der langsame Abfall der Absorptionskurve weit in den Bereich des sichtbaren Lichts hinein verleiht der Verbindung ihre tiefe Farbigkeit.

<sup>10)</sup> M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1022 (1964).

<sup>11)</sup> K. Hafner und F. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2237.

<sup>12)</sup> B. Pullman und G. Berthier, *C. R. Acad. Sci.* **229**, 717 (1949).

<sup>13)</sup> H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 612 (1969).

<sup>14)</sup> H. G. Unger, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1971.

<sup>15)</sup> M. Klessinger und W. Lüttke, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 315 (1963); vgl. H. Hermann und W. Lüttke, *Chem. Ber.* **101**, 1715 (1968).

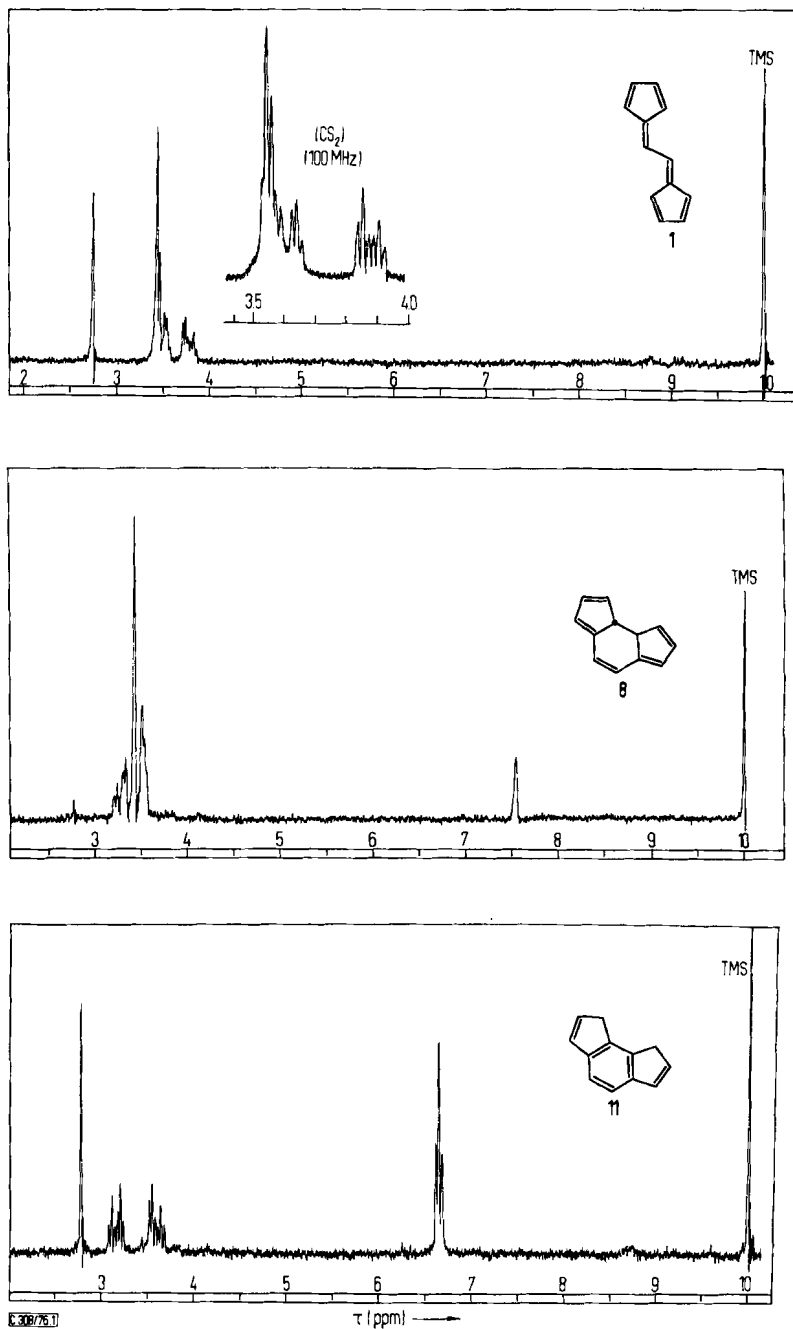


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (60 MHz) einer Probe 1 (CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> (5:1)), registriert bei -10°C (oben), nach 5stdg. Stehenlassen bei 20°C (Mitte) und nach 2stdg. Erhitzen auf 80°C (unten)

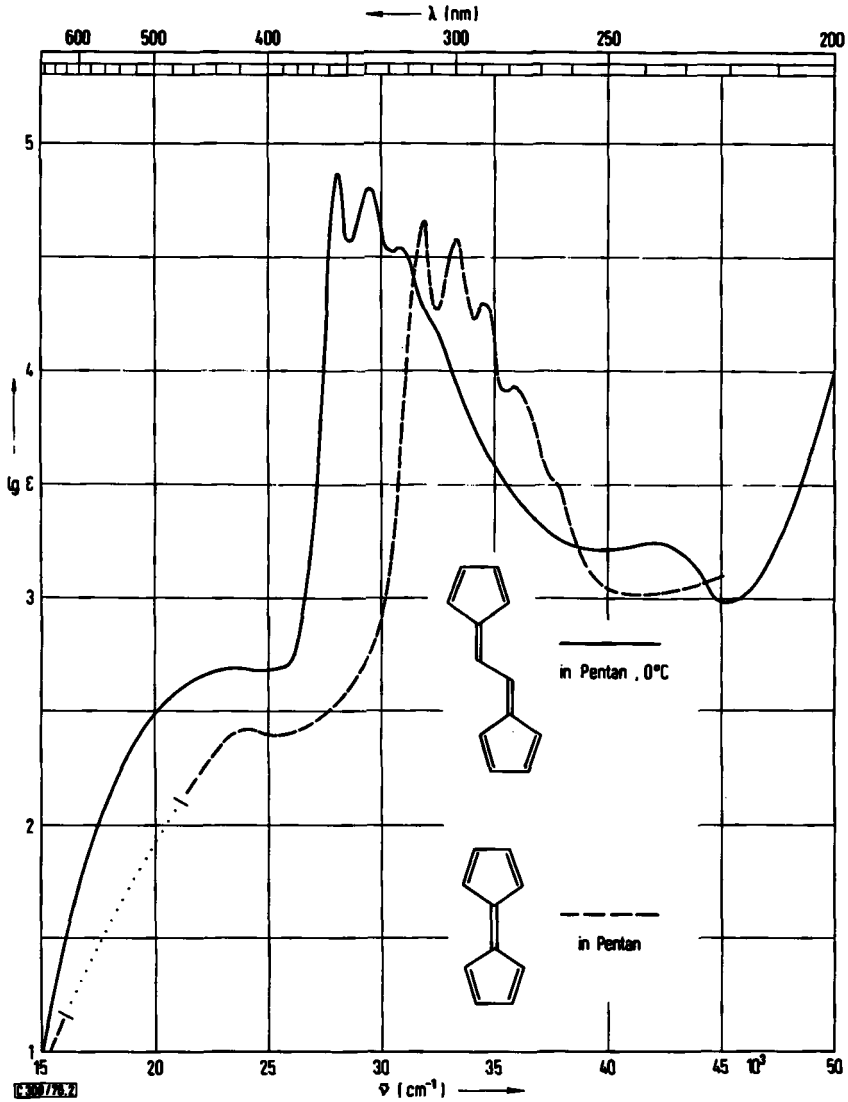
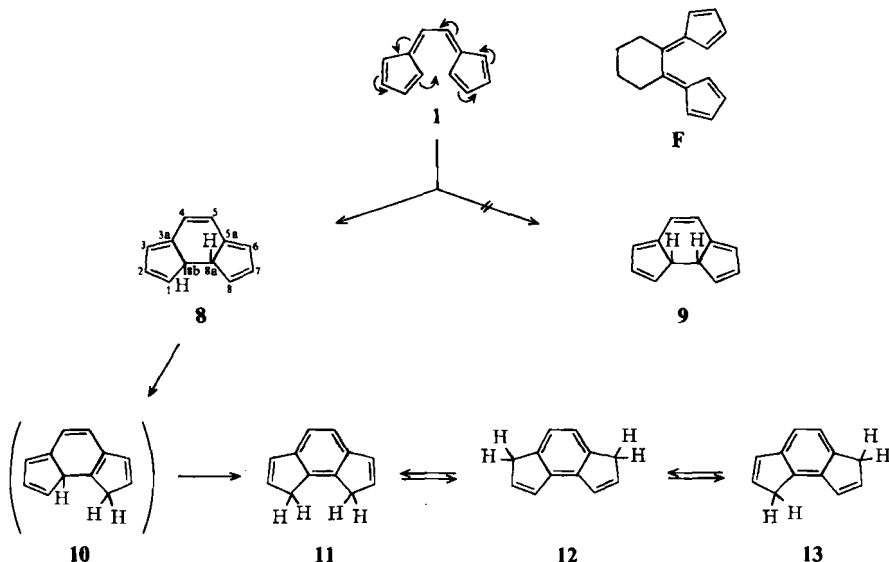


Abb. 2. Elektronenspektren von **1** (Pentan,  $0^\circ\text{C}$ ) und von Pentafulvalen (entnommen der Dissertation von E. A. Matzner, Yale Universität, New Haven 1958 ( $\lg \epsilon_{650\text{ nm}} = 1$ )).

### Elektrocyclisierung **1** $\rightarrow$ **8**

Ursache der thermischen Labilität von **1** ist der sehr leichte Ringschluß zum *trans*-8a,8b-Dihydro-*as*-indacen (**8**). Dessen Elektronenspektrum ist mit einem unstrukturierten längstwelligen Maximum bei 355 nm (Pentan,  $\epsilon = 9800$ ) und einem etwas intensiveren zweiten Maximum bei 266 nm ( $\epsilon = 12600$ ) so typisch von dem Spektrum von **1** verschieden

(Abb. 2), daß die  $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlung **1**  $\rightarrow$  **8** bequem UV-spektrometrisch verfolgt werden kann. Klar ausgeprägte isobestische Punkte bei 281, 362 und 399 nm weisen auf die Einheitlichkeit, die Extinktionsabnahme auf Null bei  $\lambda > 500$  nm auf die Vollständigkeit der Reaktion hin. Auch unter den sehr viel höheren Konzentrationsverhältnissen der  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen sind die bei Fulvalenen üblichen intermolekularen Konkurrenz-



prozesse nicht abträglich. Wird eine bei  $-15^\circ\text{C}$  vermessene Probe **1** nach 5stdg. Stehenlassen bei  $20^\circ\text{C}$  erneut spektroskopiert, so ist im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode ausschließlich **8** zu erkennen (Abb. 1). Wir haben bei sechs Temperaturen zwischen  $23$  und  $39^\circ\text{C}$  die Geschwindigkeiten an Hand der Extinktionsänderung bei  $257 \pm 1$  nm gemessen und rechnerisch für die strikt dem Gesetz erster Ordnung gehorchenden Daten folgende kinetischen Größen ermittelt:

$$E_a = 20.0 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}; \lg A = 11.3 \pm 0.3$$

$$\Delta H^* = 19.4 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}; \Delta S^* = -9 \pm 1 \text{ e. u.}$$

Gegenüber Licht ist **1** inert. Weder direkte Einstrahlung von Licht sehr unterschiedlicher Wellenlänge ( $-15^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 250, 290, 400$  nm; **8** ist bei 400 nm praktisch transparent) noch durch Aceton-sensibilisierte Anregung führen zu einer meßbaren Veränderung. Demgegenüber ist **8** sehr lichtempfindlich und geht schon im Tageslicht langsam Rückisomerisierung zu **1** ein. Bei Verwendung von pyrex-gefiltertem UV-Licht ist die Umwandlung quantitativ.

Dieser Befund legte ein Experiment nahe, welches im Zusammenhang mit den mechanistischen Implikationen der Electrocyclisierung **1**  $\rightarrow$  **8** von Interesse war. Es sollte festgestellt werden, ob möglicherweise eine aus **8** durch Belichtung erzeugte und in einer Matrix fixierte *cisoid*e Konformation (**1a**, **1b**) eher als **1** zu einer photochemischen Cyclisierung, speziell in einem disrotatorischen Prozeß (**1b**) zu dem *cis*-Isomeren **9** bereit ist. Dazu wurde **8** in einem Glas aus Ether/Ethanol (2:1) bei  $-190^\circ\text{C}$  eingefroren und mit

Licht der Wellenlänge  $\lambda = 365$  nm belichtet. Die nach 10 min registrierte Absorptionskurve war indes praktisch deckungsgleich mit der einer Originalprobe **1**. Anregung dieses Glases bei  $\lambda = 436$  und  $313$  nm läßt das Absorptionsverhalten der Probe unberührt<sup>16)</sup>. Sofern dieses Ergebnis anzeigt, daß **1** selbst unter dem äußeren Zwang einer Matrix nicht in der *cisoiden* Konformation stabilisiert werden kann, bliebe zu überprüfen, ob nach sterischer Fixierung – wie z. B. im annelierten Derivat **F** – eine Photocyclisierung stattfindet.

Die Reindarstellung des als gelbliches Öl isolierten **8** wird entscheidend dadurch erleichtert, daß die bei anderen 5-Alkyl-5H-cyclopentadienen bereits bei 20°C sehr rasche thermische [1,5]-H-Verschiebung<sup>17)</sup> ziemlich langsam ist; nach 24stdg. Stehenlassen bei 20°C haben sich erst ca. 10% umgewandelt. Hier wie auch bei der präparativ bei 80°C ausgelösten Isomerisierung ist das 1,8-Dihydro-*as*-indacen (**11**) einziges Produkt (Abb. 1); in diesem Temperaturintervall erreicht die Zwischenstufe **10** keine nachweisbare (<sup>1</sup>H-NMR) Stationärkonzentration. Verständlicherweise ist der zweite Schritt zum benzoiden Molekül sehr viel schneller als der erste. Die zu **10** alternative, aus einer sterisch ebenfalls günstigen suprafacialen [1,11]-H-Verschiebung hervorgehenden fulvenoide Zwischenstufe ist wegen des Symmetrieverbots<sup>18)</sup> weniger wahrscheinlich. Bei der Behandlung mit Triethylamin tautomerisiert **11** zu dem bei der Herstellung von **1** anfallenden Gemisch der benzoiden Dihydro-*as*-indacene **11** – **13**.

Ließen chemisches Verhalten und spektroskopische Kriterien an der Richtigkeit der 8a,8b-Dihydro-*as*-indacen-Struktur keinen Zweifel, so erlaubte auch die Summe dieser Fakten keine eindeutige experimentelle Unterscheidung des chiralen ( $C_2$ -Symmetrie) *trans*- (**8**) und des achiralen ( $\sigma$ -Symmetrie) *cis*-Isomeren (**9**). Plausibel im vorhinein war eigentlich nur **8**. Wie am Modell deutlich wird, ist die zu **8** führende „symmetrieerlaubte“ s,a-Überlappung<sup>18)</sup> zwischen den endständigen Orbitalen C-(4), C-(9) durch Rotation um die C(6)–C(7)-Einfachbindung erreichbar und in der helixähnlichen *s-cisoiden* Konformation (**1a**) sterisch vorgegeben. Die „symmetrieverbotene“, disrotatorische Cyclisierung zu **9** hingegen erfordert eine weitgehende Entkopplung der Doppelbindungen C(5)=C(6) und C(7)=C(8) zu **1b**, wobei im Anfangsstadium der Verdrillung eine zunehmende Kompression zwischen 4-H/9-H erschwerend hinzukommt. Zwar ist die Energiebarriere für die Rotation um exocyclische C=C-Doppelbindungen in spezifisch substituierten Fulvenen<sup>19)</sup> und gemischten Fulvalenen<sup>20)</sup> stark herabgesetzt, in **1** sollte sie aber kaum kleiner sein als im Stammfulven (berechnet 46 kcal/mol)<sup>21)</sup>. Den experimentellen Nachweis der *trans*-Geometrie **8** werden wir weiter unten an Hand der Folgeprodukte **19**, **21**, **23** und **25** erbringen.

<sup>16)</sup> Diese Messungen verdanken wir Herrn Doz. Dr. G. Kaupp.

<sup>17)</sup> Z. B. W. R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009; S. McLean und P. Hayes, *Tetrahedron* **21**, 2329 (1965).

<sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969). – <sup>18b)</sup> M. J. S. Dewar, ebenda **83**, 859 (1971); **10**, 761 (1971).

<sup>19)</sup> A. Mannschreck und M. Koelle, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 863; A. P. Downing, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 111; K. Hartke und G. Salamon, *Chem. Ber.* **103**, 133, 147 (1970).

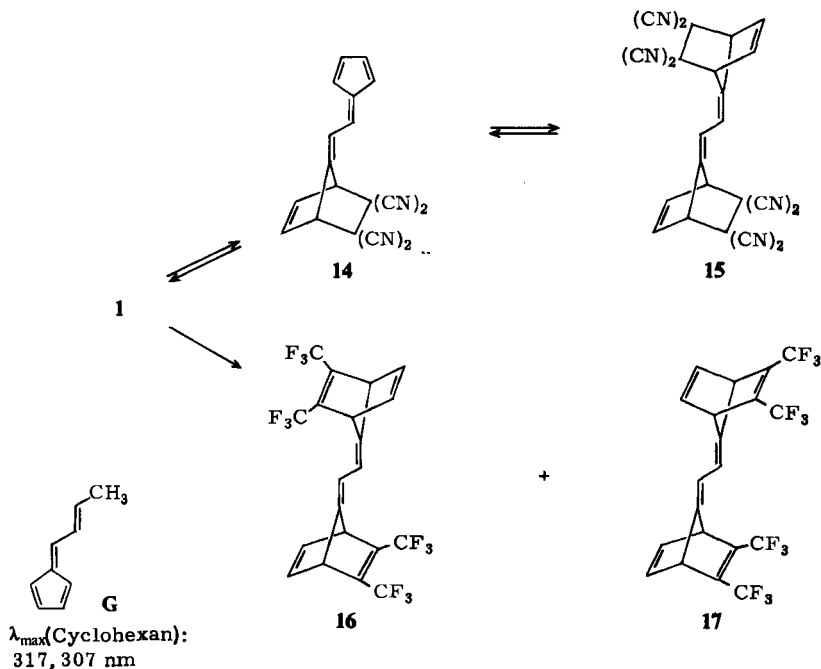
<sup>20)</sup> A. S. Kende, P. T. Izzo und W. Fulmor, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3697; H. Prinzbach, H. Knöfel und E. Woischnik in *Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry*, 1. Aufl., Bd. 3, S. 269, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971.

<sup>21)</sup> G. J. Gleicher und J. C. Arnold, *Tetrahedron* **29**, 513 (1973); M. J. S. Dewar und M. C. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2699 (1972).



## Cycloadditionen an 1 und 8

Wegen der Leichtigkeit der Umwandlung 1 → 8 kommen für den Aufbau der eingangs skizzierten Systeme 2 und 3 aus 1 nur sehr reaktionsfreudige Dienophile in Frage. In einem orientierenden Modellversuch wurde 1 mit zwei Äquiv. Tetracyanethylen (TCE) bei 0°C zur Reaktion gebracht. Das fast momentan anfallende farblose Festprodukt hat laut Elementaranalyse die Zusammensetzung eines 1:2-Adduktes (15, *syn/anti*-Gemisch). Die

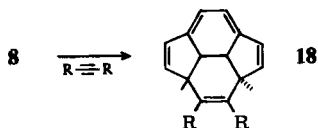


extreme Schwerlöslichkeit bzw. die Reversibilität der Adduktbildung im polaren Medium verhinderten aber strukturbeweisende Untersuchungen. Beim Lösen in Tetrahydrofuran treten zuerst neue UV-Maxima bei 312 und 302 nm auf, die allmählich durch das typische Spektrum von 1 ersetzt werden. Eine stufenweise Dissoziation über 14 zu 1 ist plausibel. Daß die intermediären Absorptionsmaxima dem Monoaddukt 14 zugehören, wird durch den Vergleich mit den UV-Maxima des Fulvens **G** wahrscheinlich<sup>10)</sup>. Anders als TCE setzt sich Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) zwischen 0 und 80°C mit 1 nicht rasch genug um; selbst in ADM als Lösungsmittel dominiert die monomolekulare Cyclisierung zu 8 (bzw. die Folgereaktion zu 21). Der Einsatz üblicher Katalysatoren führte – bei der Empfindlichkeit von 1 gegenüber Lewis-Säuren durchaus verständlich – nur zu einem komplexen Produktgemisch.

Reaktiver ist Hexafluor-2-buten; bei 15°C im Bombenrohr liefert eine Lösung von 1 in 6–8 Teilen des Dienophils nach 70 h ca. 44% eines 1:1-Gemisches zweier kristalliner C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>F<sub>12</sub>-Addukte, bei denen es sich vor allem wegen ihrer typischen und praktisch

deckungsgleichen  $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Daten (exp. Teil)<sup>22)</sup> um die *syn/anti*-Isomeren 16/17 – und nicht etwa um Addukte mit 8 – handelt. Bei der großen Ähnlichkeit sämtlicher Strukturdaten ist eine Zuordnung allerdings nicht möglich.

Resistenz gegenüber thermischer Tautomerisierung und die Twistgeometrie schienen 8 für eine – bislang unbekannte – thermische  $[\pi 2s + \pi 10a]$ -Addition zu 18 zu prädestinieren<sup>23)</sup>. Die Hoffnung war, damit einen neuen – wenngleich bei dem derzeitigen Syntheseaufwand für 1 mühsamen – Zugang zu mehrfach überbrückten [12]-Annulenen erschließen zu können. Selbst wenn dieser Additionstyp kinetisch gegenüber der [4 + 2]-Addition nicht aufkommen sollte, bestand immer noch die Chance einer nachträglichen thermodynamischen Begünstigung von 18<sup>24)</sup>.



8 ist gegenüber ADM reaktionsfreudiger als 1 und setzt sich schon bei 20°C so schnell um, daß H-Verschiebungen im Edukt und im Produkt hintangehalten werden können. Ein mit 1.3 Äquivv. Dienophil bei 20°C durchgeführter, nach 80proz. Umsatz ( $^1\text{H-NMR}$ ) abgebrochener Versuch bringt neben restlichem ADM und wenigen Prozent des Dihydroindacengemisches 11 – 13 (5–8%, vornehmlich 11) ein 1:1-Addukt (ca. 70%) mit gelbstichiger Lösungsfarbe und ein farbloses kristallines 1:2-Addukt (ca. 10%). Das nicht kristallisierende, als Öl isolierte Hauptprodukt ist thermisch labil und wurde deshalb lediglich  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch identifiziert. Schon das Verhältnis von „aliphatischen“ zu „olefinischen“ Gerüstprotonen (3:7) schließt ein [10 + 2]-Addukt (z. B. 18) aus. Sämtliche Details des Spektrums, so vor allem die für die Cyclohexen- bzw. Norbornadien-Einheiten typischen Kopplungskonstanten ( $J_{2,3} = 10$ ,  $J_{13,14} = 5$  Hz)<sup>25)</sup> sind mit dem aus einer Diels-Alder-Addition an C-1, C-3a resultierenden tetracyclischen Gerüst 19 im Einklang. Von speziellem Interesse ist die hier direkt ablesbare  $J_{8,9}$ -Kopplung von 12.7 Hz. Da diese Protonen in beiden aus 8 wie auch aus 9 hervorgehenden [4 + 2]-Addukten 19a, b bzw. 20a, b etwa gleiche Torsionswinkel einschließen wie in 8 bzw. 9 (180° bzw.  $0 \pm 5^\circ$ ), und da für Torsionswinkel um 0° selten Kopplungen  $> 10$  Hz gefunden werden<sup>26)</sup>, ist die *trans*-Konfiguration in 19a, b erstmals experimentell angezeigt. Dabei ist allerdings noch ungeklärt, von welcher Seite sich ADM an C-1, C-3a in 8 addiert. Eine oberflächliche Bewertung der sterischen Faktoren (s. Skizze) läßt keine bevorzugte Angriffsrichtung

<sup>22)</sup> Vgl. die  $\text{CF}_3$ -substituierten Binorbornadienylidene: H. Sauter, H.-G. Hörster und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **85**, 1106 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 991 (1973).

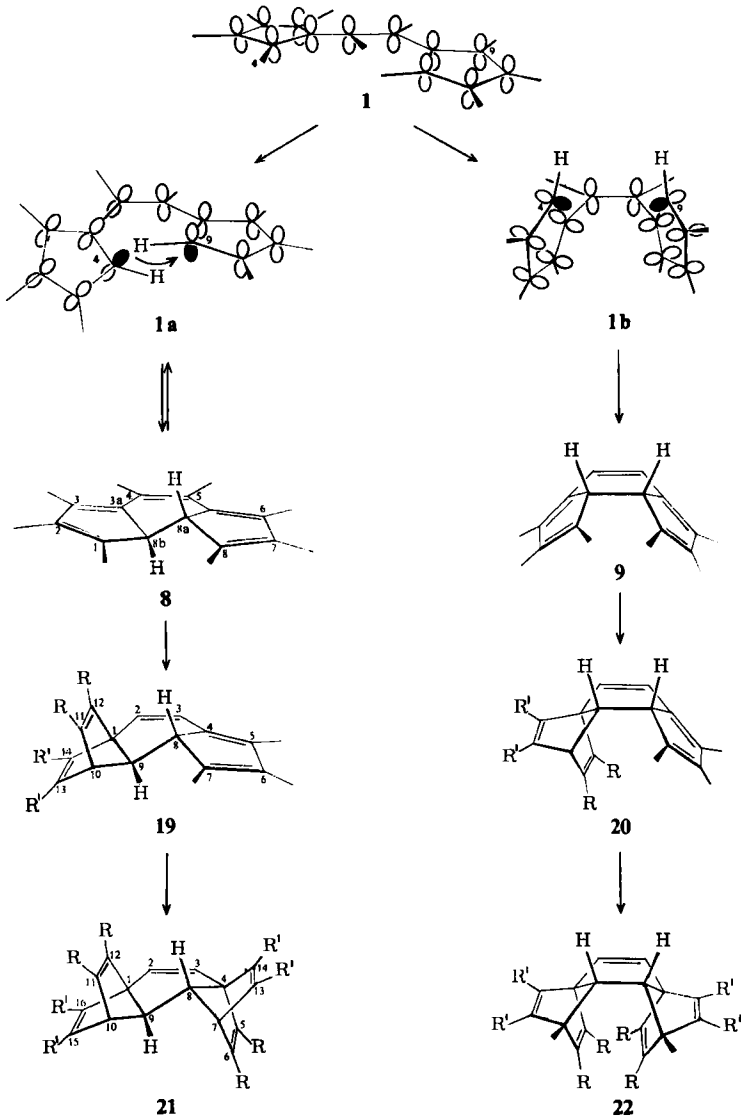
<sup>23)</sup> Vgl. die  $[\pi 2s + \pi 12s]$ - und  $[\pi 2s + \pi 14a]$ -Additionen an Sesquifulvalene (R. E. Davis, W. Henslee, A. Garza, H. Knöfel und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2823; W. Henslee und R. E. Davis, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1511 (1975)) bzw. Heptafulvalen (W. v. E. Doering, zitiert in Lit.<sup>18a)</sup>, S. 832).

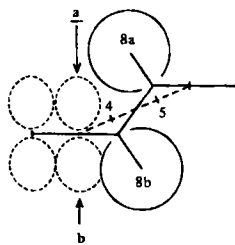
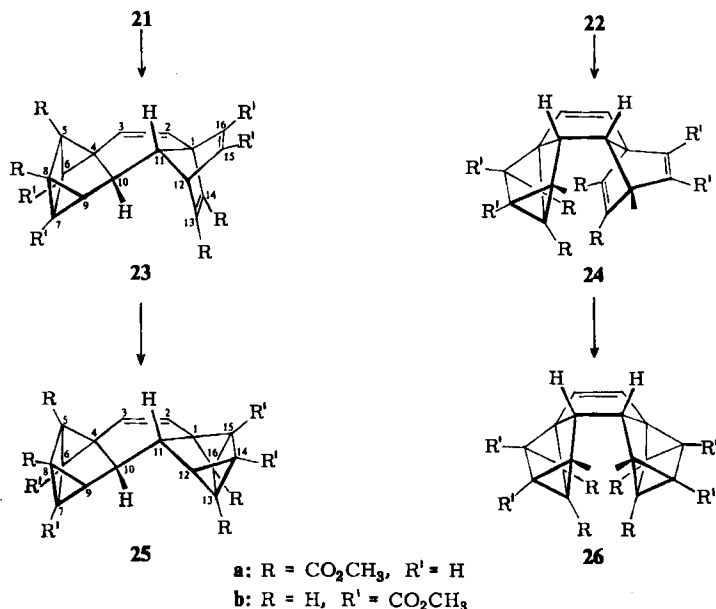
<sup>24)</sup> Beispiele hierfür sind die Umwandlung des TCE-[4 + 2]-Adduktes an 1,2-Bismethoxycarbonyl-8,9-diphenylsesquifulvalen zum [12 + 2]-Addukt (H. Prinzbach und H. Sauter, *Angew. Chem.* **84**, 115 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 133 (1972)) oder die des TCE-[4 + 2]-Adduktes an 6,6-Dicyclopropylfulven zum [6 + 2]-Addukt (A. Cornelis und P. Laszlo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 244 (1975)).

<sup>25)</sup> L. M. Jackman und S. Sternhell, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 286, Pergamon Press, Oxford 1969.

<sup>26)</sup> Lit.<sup>25)</sup>, S. 292.

erkennen. Gegenüber einer senkrecht zum Cyclopentadiengerüst einsetzenden Addition scheint die Abschirmung der Oberseite (a) durch 8a-H (zu **19a**) geringfügig effizienter als die der Unterseite (b) durch 8b-H (zu **19b**). Verwunderlich ist demnach eher die Stereospezifität der Reaktion. Zugunsten von **19a**, und damit des Angriffs von Seiten von 8a-H sprechen die mit der Addition verbundenen Verschiebungsänderungen von 8a-H und 8b-H. Nachdem 8-H ( $\tau = 6.79$ ) und 9-H ( $\tau = 7.85$ ) durch Entkopplungsversuche – bei der Einstrahlung der 10-H-Frequenz verliert das Dublett bei  $\tau = 7.85$  die zusätzliche Aufspaltung von ca. 1 Hz, während das durch mehrere kleine Kopplungen strukturierte Dublett bei  $\tau = 6.79$  unverändert bleibt – zugeordnet waren, ergab sich gegenüber 8a-H





bzw. 8b-H in **8** ( $\tau = 7.52$ ) eine Verschiebung um  $-0.73$  bzw.  $+0.33$  ppm. Selbst wenn man davon ausgeht, daß hierfür mehrere Faktoren verantwortlich sind, so dürfte die starke paramagnetische Beeinflussung von 8-H – eventuell noch partiell kompensiert durch den abschirmenden Einfluß der C(11)=C(12)-Doppelbindung – mit großer Wahrscheinlichkeit weitgehend auf die Nachbarschaft der Estersubstituenten an C-11, C-12 zurückzuführen sein. Anisotropieeffekte ähnlicher Größenordnung der Estergruppe sind literaturbekannt<sup>27)</sup>. Da weder **20a** noch **20b** eine derartige Verschiebungsänderung von 8-H gegenüber 8a-H in **9** verstehen lassen, sehen wir darin ein weiteres qualitatives Indiz gegen **9**.

Das neben **19a** (**19b**) in ca. 10proz. Ausbeute isolierte Bisaddukt ist nach totalem Umsatz von **8** in ADM als Lösungsmittel (20°C, 15 h) laut <sup>1</sup>H-NMR- und dünnschichtchromatographischer Analyse des rohen Reaktionsgemisches einziges Umsetzungsprodukt und wird durch Umkristallisation aus Methanol frei von **11–13** in farblosen Prismen (70%) erhalten. Wie die Addition an **8** verläuft demnach auch die Addition an **19a** (**19b**) stereospezifisch. Unter dem Gesichtspunkt dieser Stereospezifität und einer gleichartigen

<sup>27)</sup> Z. B. W. Eberbach, Chem. Ber. **107**, 3287 (1974).

„sterischen Additionslenkung“<sup>28)</sup> wie bei der Bildung von **19a** (**19b**) kommen nur die beiden Strukturen mit  $C_2$ -Symmetrie **21a** (**21b**) in Frage. <sup>1</sup>H-NMR- (Abb. 3) und <sup>13</sup>C-Spektrum weisen in der Tat  $C_2$ - (bzw.  $\sigma$ -)Symmetrie aus. Ersteres liefert mit dem  $\tau$ -Wert = 7.08 für 8(9)-H ein zusätzliches Argument dafür, daß die Addition des Dienophils jeweils *trans* zu dem am Dien-Fünfring fixierten aliphatischen Wasserstoff zu **19a** bzw. **21a** erfolgt. Mit  $\Delta\tau$ -Werten von  $-0.77$  und  $+0.29$  ppm sind die anisotropen Auswirkungen auf 8-H und 9-H bei der Zweitaddition **19a**  $\rightarrow$  **21a** praktisch die gleichen wie bei der Erstaddition **8**  $\rightarrow$  **19a**. Die „syn“-Stellung von 8-H,13(14)-H und 9-H,15(16)-H in **21a** macht das Ausbleiben von Fernkopplungen verständlich, die man bei der *anti*-Anordnung von **21b** erwartet hätte. Auch im unentkoppelten <sup>13</sup>C-Spektrum konnten keine strukturtypischen <sup>13</sup>C,H-Kopplungen eruiert werden. Einmal mehr sind die Alternativstrukturen **22a** (**22b**) mit den <sup>1</sup>H-NMR-Daten schwerlich zu vereinbaren. Um diese Entscheidung zwischen **8** und **9**, **19a** (**19b**) und **20a** (**20b**) bzw. **21a** (**21b**) und **22a** (**22b**) durch eine weitere. gegenüber  $J_{8,9}$  im Monoaddukt **19a** (**19b**) möglichst größere und damit zuverlässigere Kopplungskonstante experimentell sichern zu können, wurde die Symmetrie in **21a** (**21b**) durch Umwandlung einer Norbornadien-Einheit zum Quadricyclan aufgehoben. Die direkte Belichtung unter den für Norbornadien-diester bewährten Bedingungen ( $\lambda > 280$  nm, Acetonitril)<sup>29)</sup> führt zu einem mit der Belichtungsdauer variierenden Gemisch der einfach bzw. zweifach cyclisierten Produkte **23a** (**23b**) und **25a** (**25b**). Die chromatographisch rein isolierten kristallisierten Verbindungen sind durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, MS-, UV- und IR-Daten (exp. Teil) voll charakterisiert. Speziell die Kopplungen  $J_{6,7} = 2.2$  und  $J_{7,9} = 5.2$  Hz in **23a** (**23b**) bzw.  $2.2$  und  $5.0$  Hz in **25a** (**25b**) sind in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen<sup>29,30)</sup>. Die diamagnetische Verschiebung von 3-H in **23a** (**23b**) ( $\tau = 4.36$ ) bzw. 2(3)-H in **25a** (**25b**) ( $\tau = 4.37$ ) um ca.  $0.7$  ppm gegenüber 2(3)-H in **21a** (**21b**) ( $\tau = 3.68$ ) manifestiert den bekannten Einfluß von Cyclopropanringen auf in etwa senkrecht zur Dreiringebene festgelegte Protonen<sup>31)</sup> – eine sterische Voraussetzung, die sehr wohl in **23a** (**23b**) und **25a** (**25b**), nicht aber in **24a** (**24b**) und **26a** (**26b**) gegeben ist. Die für **23a** (**23b**) gemessene  $J_{10,11}$ -Kopplung von  $11.7$  Hz ist allerdings noch kleiner als  $J_{8,9}$  in **19a** (**19b**) ( $12.7$  Hz) und damit noch weniger typisch für die *trans*-Stellung. Der schlüssige Beweis der *trans*-Stellung von 8a- und 8b-H in **8** und dessen Folgeprodukten **19**, **21**, **23**, **25** ist schließlich dadurch möglich geworden, daß die Esterreste in **21a** (**21b**) mit dem chiralen paramagnetischen Verschiebungsreagenz Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-d-camphorato]europium (THFC-Eu)<sup>32)</sup> wirksam komplexieren. Für das Antipodengemisch von **21a** (**21b**) erwartet man ein Paar von Solvationskomplexen mit  $C_2$ -Symme-

<sup>28)</sup> H. Wollweber, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1c, 4. Aufl., S. 999 ff., Thieme, Stuttgart 1970.

<sup>29)</sup> H. Prinzbach, W. Eberbach, H. Hagemann und G. Philippossian, Chem. Ber. **107**, 1957 (1974), dort zit. Lit.

<sup>30)</sup> Z. B. H. Prinzbach, J. Rivier und G. Englert, Helv. Chim. Acta **53**, 2219 (1970); H. Prinzbach und M. Thyes, Chem. Ber. **104**, 2489 (1971).

<sup>31)</sup> S. Forsen und T. Norin, Tetrahedron Lett. **1964**, 2845; K. Tori und K. Kitahonoki, J. Am. Chem. Soc. **87**, 386 (1965); N. S. Bhacca, M. E. Wolff und W. Ho, Tetrahedron Lett. **1968**, 5427; H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus und G. v. Veh, Chem. Ber. **101**, 4066 (1968); H. Prinzbach und W. Eberbach, ebenda **102**, 4164 (1969); C. D. Poulter, R. S. Boikess, J. J. Braumann und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3143 (1972).

<sup>32)</sup> A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden und D. M. Rackham, Chem. Rev. **73**, 553 (1973); R. E. Sievers, Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents, Academic Press, New York 1973.

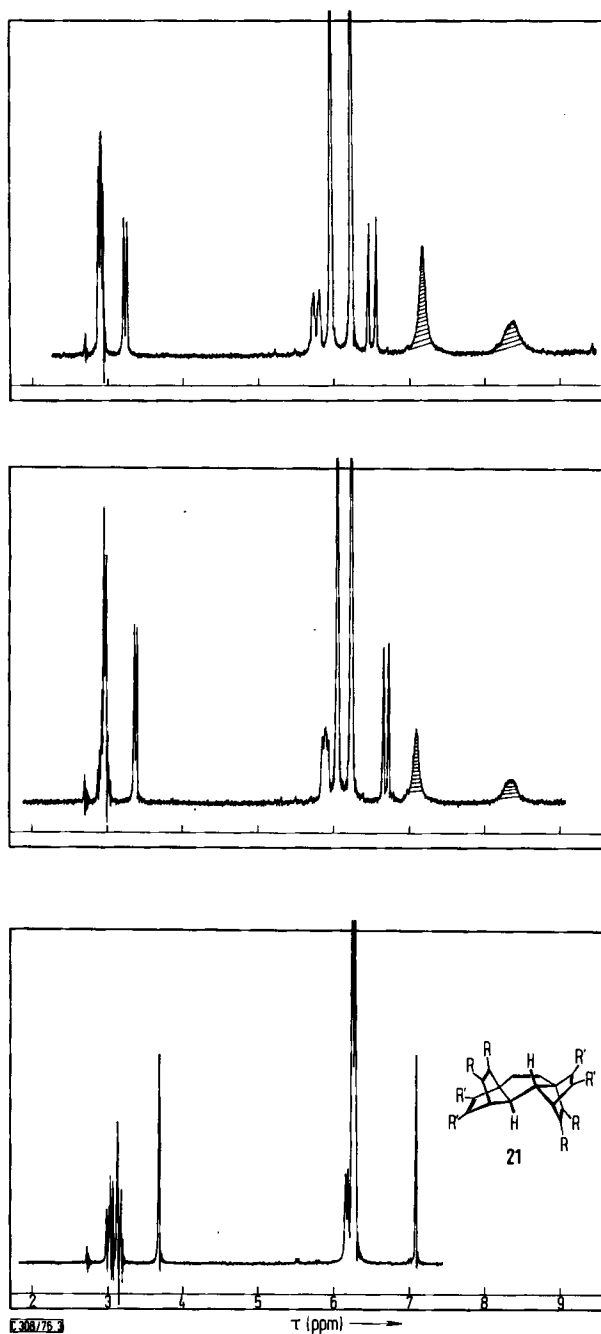
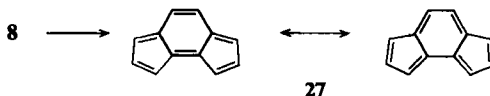


Abb. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 21 a (21 b) (100 MHz, 50 mg/0.3 ml  $\text{CDCl}_3$ ) (unten), nach Zusatz von 100 mg (Mitte) bzw. 200 mg THFC-Eu (oben)

trie, für welche die  $\Delta\tau$ -Werte entsprechender Protonen mit zunehmender Konzentration an Shiftreagenz größer werden. Im Komplex der *meso*-Verbindung **22a** (**22b**) sollte die  $\sigma$ -Symmetrie verloren gehen, speziell die enantiotopen Protonenpaare 2(3)-H und 8(9)-H sollten anisochron werden und jeweils AX-Quartette mit Kopplungskonstanten von mindestens 10 Hz (vgl.  $J_{2,3}$  in **19a** und **23a**; 8(9)-H-Torsionswinkel ca.  $0^\circ$ ) geben. In den mit zwei verschiedenen Konzentrationen an THFC-Eu registrierten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 3) werden zuerst die 2(3)-H- und 8(9)-H-Singulettsignale und anschließend, wenn auch weniger deutlich, das 7(10)-H-Dublettsignal verdoppelt. Die *meso*-Struktur **22a** (**22b**) ist damit eindeutig ausgeschlossen.

## Anmerkungen

Im Rahmen des eingangs verallgemeinerten Synthesepinzips konnte mit der Synthese von **1** an einem ersten Beispiel die Brauchbarkeit der vinylogen Fulvalene C für den Aufbau katakondensierter Ringsysteme bzw. überbrückter „Annulene“ des Typs E insoweit bestätigt werden, als der Cyclisierungsschritt C  $\rightarrow$  D (**1**  $\rightarrow$  **8**) leicht und einheitlich realisierbar ist. Trotz der Einfachheit der Synthese und der guten Manipulierbarkeit von **1** setzt allerdings die bescheidene Ausbeute einem präparativen Einsatz relativ enge Grenzen<sup>33)</sup>. Um die Dehydrierung von **8** zu dem noch immer unbekanntem *as*-Indacen **27** bemühen wir uns seit einiger Zeit.



Mechanistisch gesehen vertritt der Ringschluß **1**  $\rightarrow$  **8** in der Reihe der electrocyclicen Reaktionen die noch unbekannt Valenzisomerisierung des Dodecahexaens zum Cyclododecapentaen<sup>34)</sup>. Gegenüber einem solchen linearen Hexaen bietet **1** mehrere offensichtliche Vorteile: a) der 12-Elektronenprozeß führt zu einem Sechsring, b) in der helixähnlich verdrillten und energetisch sehr leicht zugänglichen *s-cis*-Konformation bestehen optimale Voraussetzungen für eine *a,s*-Überlappung zwischen den endständigen Orbitalen, c) im Produkt bzw. auf dem Weg von der *s-cis*-Konformation zum Produkt werden die Überlappungsverhältnisse im Polyenchromophor eher besser. Verglichen mit den bislang längsten, zur konrotatorischen Cyclisierung fähigen Polyenen, den von Huisgen et al.<sup>37)</sup> bearbeiteten isomeren Decatetraenen ( $\Delta H^\ddagger = 15.1 - 21.8$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = -12$  bis  $-19$  e. u.) schlagen sich die sterischen Faktoren in einem deutlich positiveren  $\Delta S^\ddagger$ -Wert ( $\Delta S^\ddagger = -9 \pm 1$  e. u.) nieder.

Wegen der präparativen wie auch dieser mechanistischen Aspekte haben wir uns außer um **1** auch um das vinyloge Sesquifulvalen **4** und das vinyloge Heptafulvalen **5** bemüht. Es steht allerdings schon ziemlich fest, daß die oben formulierten, über **1** führenden Synthesewege zu **4** und **5** nicht gangbar sind. Bei Modellreaktionen mit mehreren Derivaten von **2** wie auch von **3** (z. B. **16**, **17**) wurde deutlich<sup>38)</sup>, daß die 1,3-sigmatrope C-Wanderung mit den [2+2]-Cycloadditionen nur

<sup>33)</sup> Nach einer Privatmitteilung von K. Hafner ist vom Darmstädter Arbeitskreis eine weitere Synthese für **1** entwickelt worden. Es ist noch zu prüfen, ob diese neue Synthese präparative Vorteile bietet.

<sup>34)</sup> Mit **1**  $\rightarrow$  **8** formal vergleichbare Schritte in der Synthese des *s*-Indacens<sup>35)</sup> und des Azulens<sup>36)</sup> müssen wohl eher als intramolekulare elektrophile Additionen betrachtet werden.

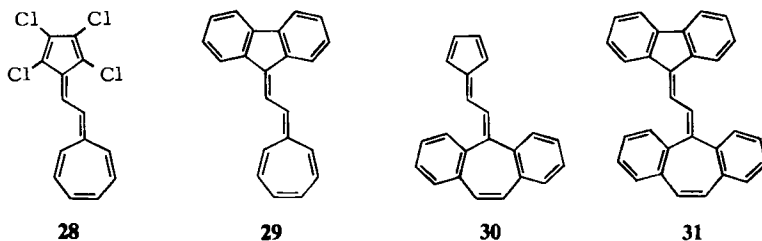
<sup>35)</sup> K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 123 (1963).

<sup>36)</sup> K. Ziegler und K. Hafner, *Angew. Chem.* **67**, 301 (1955).

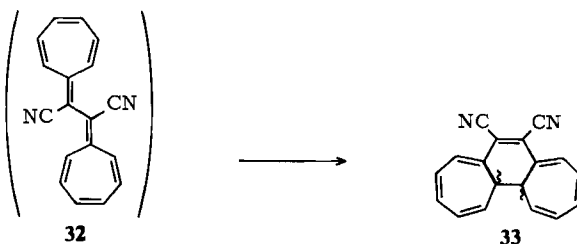
<sup>37)</sup> R. Huisgen, A. Dahmen und H. Huber, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1461; A. Dahmen und R. Huisgen, ebenda **1969**, 1465; vgl. auch die verwandte Isomerisierung des Vinylfulvens zum Dihydro-pentalen (J. J. Gajewski und C. J. Cavender, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1057).

<sup>38)</sup> V. Blumenstock, Dissertation, Univ. Freiburg 1977.

in wenigen, noch nicht durchschaubaren Ausnahmefällen konkurrieren kann. Die von Kitahara et al.<sup>39)</sup>, Hafner et al.<sup>40)</sup> sowie von Bergmann et al.<sup>41)</sup> auf anderem Weg gewonnenen Derivate von **4** (**28**–**31**) sind derart substituiert – und dadurch stabilisiert – daß der Ringschluß zum „Phenazulen“-Gerüst – erstmals hergestellt nach der Sequenz  $A \rightarrow B \rightarrow E$ <sup>3)</sup> – nicht eintreten kann. Dabei ist gerade dieses Beispiel reizvoll: nach Modellbetrachtungen ist in **4** die konrotatorische, photochemisch „erlaubte“ Cyclisierung sterisch zwar immer noch wesentlich vorteilhafter, die disrotatorische, thermisch „erlaubte“ Cyclisierung aber nicht mehr so einschneidend behindert wie in **1**. Die Konsequenzen für die Erreichbarkeit bzw. die Kinetik und Stereochemie der 14-Elektronencyclisierung in **4** ( $C, m = 2, n = 3$ ) bleiben demnach noch offen.



Sehr viel weiter gediehen sind die Untersuchungen zum 16-Elektronen-Ringschluß in **5** ( $C, m = n = 3$ ). Der japanischen Arbeitsgruppe ist kürzlich die Synthese von **5** gelungen<sup>42)</sup>. Wie **1** ist **5** oxidationsempfindlich, thermisch aber stabiler (wird bei 20°C umkristallisiert). In einer jüngst erschienenen Mitteilung aus dem gleichen Arbeitskreis<sup>43)</sup> wird die Bildung von **33** (Stereochemie nicht spezifiziert) bei der Ullmann-Kupplung des 8-Brom-8-cyan-heptafulvens auf das intermediäre Auftreten von **32** zurückgeführt. In diesem Zusammenhang wird auch erwähnt (Fußnote<sup>49)</sup>), daß die Stammverbindung **5** bei thermischer Belastung zu einem tricyclischen Produkt nicht bekannter Struktur isomerisiert.



*Anmerkung bei der Korrektur (15. 2. 1977):* Inzwischen haben wir unter Ausnutzung der kürzlich gefundenen Quadricyclanon  $\rightarrow$  Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptonon  $\rightarrow$  Tropon-Isomerisierung (Tetrahedron Lett. 1976, 2129), von 8-Formyl-methylenquadricyclanon ausgehend, das 8-Formylheptafulven und daraus konventionell das vinyloge Sesquifulvalen **4** herstellen können [tiefviolette Nadeln,  $\lambda_{\max}$  (Pentan) = 450, 424, 414 nm; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 180 MHz):  $\tau = 3.24$  (d, 8-H;  $J = 13$  Hz), 3.38 (m, 2H), 3.47 (sd, 1H,  $J = 5$  Hz), 3.70 (dt, 1H,  $J = 5, J' = 2$  Hz), 3.89 (d, 1H,  $J = 11$  Hz), 3.99 (d, 9-H,  $J = 13$  Hz), 4.37 (d, 1H,  $J = 11$  Hz), 4.64 (m, 2H), 4.7–4.85 (m, 2H)]. **4** ist

<sup>39)</sup> S. Kuroda, M. Oda und Y. Kitahara, Chem. Lett. 1974, 773.

<sup>40)</sup> H. J. Lindner, K. Hafner, M. Römer und B. v. Gross, Liebigs Ann. Chem. 1975, 731.

<sup>41)</sup> E. D. Bergmann, H. Weiler-Feilchenfeld und N. Mandel, Vietnam. Chim. Acta 1966, 129 [C. A. 72, 295 (1970)].

<sup>42)</sup> S. Kuroda, M. Oda und Y. Kitahara, Angew. Chem. 85, 93 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 76 (1973).

<sup>43)</sup> S. Kuroda, T. Asao, M. Funamizu, H. Kurihara und Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. 1976, 251.



stabiler als **1** und geht erst bei höherer Temp. ( $t_{1/2}$  in Benzol, 80°C, ca. 10 min) die – in ca.  $10^{-2}$  mol. Lösung praktisch quantitative – 14-Elektronen-Cyclisierung ein. Dabei sind nach ersten Beobachtungen die nachfolgenden Wasserstoffwanderungen zum bisher allein isolierten Cyclohepta[*e*]inden so rasch, daß die Aufklärung der stereoelektronischen Aspekte der thermischen Cyclisierung problematisch wird. Die Möglichkeit des photochemischen Ringschlusses wird derzeit überprüft (H. Babsch, A. Beck und H. Prinzbach, in Vorbereitung).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy, Basel, verdanken wir die Hochfeld-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Experimente mit **1** und **8** werden unter striktem Ausschluß von Luft durchgeführt. Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) unkorrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: Beckman IR 5 A (es werden nur einzelne charakteristische Banden aufgeführt). – UV: Zeiss RPQ 20 A/C und DMR 21. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian A-60, Varian HA-100, Bruker HX-360 ( $\tau$ -Werte jeweils auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen). – <sup>13</sup>C-NMR: Varian XL-100/15 ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ; bei den durch \* markierten Werten ist die Zuordnung nicht eindeutig). – MS: Varian-MAT CH4, SM 1-B.

6,6'-Bifulvenyl (vinylloges Fulvalen) (**1**): 7.6 g (0.35 mol) Natrium werden in 200 ml Xylol zum Schmelzen gebracht, mit einem Zerstäuber zerschlagen und nach Abkühlen von Xylol befreit (3 mal mit Tetrahydrofuran (THF) dekantierend nachwaschen). Nach Zugabe von 100 ml THF werden bei 20°C unter kräftigem Rühren 25 g (0.38 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zuge tropft. Die Lösung von Natrium-cyclopentadienid wird nach weiterem 5stdg. Rühren in einen Tropftrichter übergeführt und zu einer inzwischen auf –40°C gekühlten Lösung von 26.2 g (0.12 mol) „Glyoxalsulfat“ (**6**) in 400 ml THF getropft, wobei die Innentemp. nicht über –20°C steigen soll. Unter ständigem kräftigem Rühren (die Mischung wird viskos!) läßt man den dunkel gefärbten Ansatz über Nacht langsam auf 0°C kommen. Nach Zusatz von 100 ml THF sowie 70 ml Triethylamin (ca. 0.5 mol) wird 2 h bei 0°C gerührt. Anschließend gießt man alles auf 400 ml Eiswasser (nicht mehr!\*) und extrahiert vorsichtig\*) 3 mal mit je 300 ml vorgekühltem Pentan. Die vereinigten organischen Phasen werden 15 mal mit je 200 ml Eiswasser THF-frei gewaschen, anschließend mit KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>- und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Die dabei an der Phasengrenze sich ansammelnden unlöslichen Produkte werden verworfen. Den getrockneten und bei 0°C auf ca. 500 ml eingeengten Pentanextrakt chromatographiert man in einer Kühlmantelsäule an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bas., 7% H<sub>2</sub>O, 60/4 cm, Pentan) bei –15°C. Aus dem Eluat der ersten, farblosen Zone gewinnt man 0.8–2.0 g (4–10%) eines Gemisches der Dihydro-*as*-indacene (**11–13**) als Öl. Die nächste, violett gefärbte Fraktion wird in einer auf –78°C gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach 2 h saugt man 0.5–1.1 g (3–6%) **1** in Form dunkelvioletter Nadeln ab; Schmp. 77°C (unter Cyclisierung zu **8**). Die hellrote Mutterlauge des Kristallisats ergibt nach 20 h Stehenlassen bei 20°C 0.3–0.9 g (1.5–5%) Dihydroindacengemisch (hauptsächlich **11**).

Die Ausbeuten an kristallinem **1** hängen in starkem Maße von der Dauer der Aufarbeitung ab; sie waren bei sechs Ansätzen innerhalb der angegebenen Grenzen reproduzierbar.

Eine kristalline Probe **1** war, unter Stickstoff bei –20°C aufbewahrt, noch nach einem Jahr unverändert.

UV (Pentan, 0°C):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 419 (490), 357 (73500), 339 (63000), 324 (34500), 310 nm (sh, 16000). – IR (KI): 3095, 3050 (C–H), 1618, 1589 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> (5:1),

\*) Emulsionsgefahr! Die Phasentrennung nach behutsamem Umschwenken dauert etwa 15 min.

–15°C):  $\tau = 2.72$  (s, 6-, 7-H), 3.3–3.6 (m, 6H), 3.7–3.9 (m, 4-, 12-H); (Abb. 1). – (100 MHz, CS<sub>2</sub>, –10°C):  $\tau = 2.88$  (s, 6-, 7-H), 3.5–3.7 (m, 6H), 3.85 (ddd, 4-, 12-H),  $J = 5.1, J' \approx J'' \approx 1.7$  Hz); (Abb. 1). – MS (Verdampfungstemp. 60°C, 70 eV):  $m/e = 154$  (88%, M<sup>+</sup>), 153 (100), 152 (87), 151 (56), 150 (17), 139 (9), 128 (17), 127 (24), 126 (20), 115 (21), 102 (12), 101 (17), 89 (10), 87 (9), 77 (77, M/2, M<sup>++</sup>), 76.5 (23), 76 (57), 75 (26), 74 (19), 64 (25), 63 (52), 62 (16).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> (154.2) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 92.56 H 6.70

*trans-8a,8b-Dihydro-as-indacen* (8)

a) *NMR-Versuch* (Abb. 1): 15 mg 1 werden im NMR-Röhrchen unter N<sub>2</sub> in 0.6 ml CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> (5:1) bei –15°C gelöst und zunächst bei dieser Temp. vermessen. Bei anschließendem 3stdg. Stehenlassen bei 25°C im Dunkeln verfärbt sich die ursprünglich tiefviolette Lösung allmählich nach Bläßgelb. Das erneut registrierte Spektrum weist nur 8 aus. Die Probe wurde danach weiter bei 80°C zu 1,8-Dihydro-as-indacen (11) umgelagert (s. dort).

b) *Präparativer Ansatz*: Man löst 0.54 g (3.5 mmol) 1 in 100 ml Pentan (oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und läßt bis zum Verschwinden der rötlichen Farbe bei Raumtemp. im Dunkeln unter N<sub>2</sub> stehen (ca. 3 h). Für weitere Reaktionen setzt man diese – evtl. eingeengte – Lösung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelbliches, sehr luftempfindliches Öl zurück, das auch bei tiefen Temperaturen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Bei 20°C isomerisiert 8 langsam zu 11 (nach 20 h ca. 10%).

UV (Pentan, 1 eingewogen und nach Cyclisierung gemessen):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 355$  nm (9800), 266 (12600). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3050, 2910, 2840 (C–H), 1650, 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> (5:1)):  $\tau = 3.1$ –3.6 (m, 8H), 7.52 (br. s, 8a-, 8b-H); (Abb. 1).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> (154.2) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 92.77 H 6.65

*Aktivierungsparameter für den electrocyclischen Ringschluß 1 → 8*: Die UV-spektrometrischen Messungen der Geschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich von 23–39°C erfolgten in entgaster n-Hexanlösung. Die Temperatur wurde am Thermometer des Thermostaten abgelesen; die Temperaturschwankungen betragen maximal ±0.1°C. Die Küvetten wurden mit dem Lösungsmittel gefüllt und im Küvettenraum des UV-Gerätes vortemperiert. Ohne die Meßküvette aus ihrer temperierten Halterung zu entfernen, wurde ein Kriställchen 1 eingebracht und innerhalb von 10–20 s gelöst. Das Gerät zeichnete sodann die zeitabhängige Extinktionskurve  $\lambda_{\text{const}} = 257 \pm 1$  nm auf. Die Anfangsextinktion ließ sich durch Extrapolation auf  $t = 0$  ermitteln. Die jeweils nach 10 (Umsatz 99.9%) und nach 20 Halbwertszeiten abgelesenen Endwerte der Extinktion stimmten überein.

Um die zu Beginn jeder Messung auftretenden Fehlerquellen (Störung der Temperaturkonstanz; Zeitaufwand für die Lösung der Kristalle) weitgehend auszugleichen, wurden die Meßpunkte jeweils erst nach Ablauf einer Halbwertszeit ermittelt.

Die Auswertung für die Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung) und die Berechnung der Aktivierungsparameter ergaben folgende Werte<sup>44)</sup>:

| T (°C) | k (s <sup>-1</sup> )    | E <sub>a</sub> = 20.0 ± 0.4 kcal/mol  |
|--------|-------------------------|---------------------------------------|
| 23.0   | 3.08 · 10 <sup>-4</sup> | lg A = 11.3 ± 0.3                     |
| 27.45  | 5.01 · 10 <sup>-4</sup> | ΔH <sup>‡</sup> = 19.4 ± 0.4 kcal/mol |
| 30.15  | 6.89 · 10 <sup>-4</sup> | ΔS <sup>‡</sup> = -9 ± 1 e. u.        |
| 32.4   | 8.60 · 10 <sup>-4</sup> |                                       |
| 37.25  | 1.44 · 10 <sup>-3</sup> |                                       |
| 39.25  | 1.82 · 10 <sup>-3</sup> |                                       |

<sup>44)</sup> Herrn Dr. H. Langhals danken wir für die Überlassung der Rechenprogramme.

**Belichtung von 1 in Lösung:** 1 wurde unter den nachstehenden Bedingungen belichtet. Als Lichtquelle diente ein Hanovia-Hochdruckbrenner (450 W). Die Temperatur in der Probelösung betrug maximal  $-10^{\circ}\text{C}$ .

| Versuch Nr. | Lösungsmittel | Glasfilter | Zusatzfilter <sup>a)</sup> | Belichtungsdauer | Kontrolle |
|-------------|---------------|------------|----------------------------|------------------|-----------|
| 1           | Pentan        | Vycor      | —                          | 20 h             | DC, UV    |
| 2           | Pentan        | Pyrex      | —                          | 6 h              | DC, UV    |
| 3           | Pentan        | Pyrex      | +                          | 30 h             | DC, UV    |
| 4           | Ether         | Pyrex      | —                          | 1 h              | DC, UV    |
| 5           | Aceton        | Pyrex      | —                          | 6 h              | DC        |

<sup>a)</sup> 0.5 g Fluorenon in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Schichtdicke 0.5 cm.

In keinem Fall war eine Cyclisierung zu **9** feststellbar. Die geringfügige Extinktionsabnahme im UV-Spektrum (Bandenschar um 360 nm) rührte von der thermischen Cyclisierung zu **8** her, ebenso ein im Dünnschichtchromatogramm erkennbarer neuer Fleck.

**Belichtung von 8 in Lösung:** Eine UV-Probe von **1** in Pentan wurde spektroskopiert, sodann bei Raumtemp. der thermischen Cyclisierung zu **8** unterzogen, spektroskopiert und anschließend in der UV-Küvette 5 min belichtet (Hanau Q 81, Pyrexfilter). Das danach aufgenommene Spektrum ist mit dem Originalspektrum von **1** identisch.

**Belichtung von 8 in einer Matrix:** Eine UV-Probe **8** wurde in einem Glas (Ether/Ethanol (2/1), Dicke 1 mm) bei  $-190^{\circ}\text{C}$  eingefroren und spektroskopiert (Spectronic 600 E, Fa. Bausch und Lomb):  $\lambda_{\text{max}} = 355$  nm. Ebenso wurde mit einer Probe **1** verfahren:  $\lambda_{\text{max}}$  365, 345, 329, 316 (sh) nm. Das eingefrorene **8** wurde 10 min lang monochromatisch (365 nm, Bandpaß 9.6 nm) belichtet. Es trat danach das Spektrum von **1** auf. Dieses Spektrum veränderte sich bei jeweils 10 min. Belichtungen bei  $\lambda = 436, 313$  und 365 nm nicht mehr.

#### 1,8-Dihydro-as-indacen (11)

a) **NMR-Versuch** (Abb. 1): Die NMR-Probe von **8** ( $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ ) wird im geschlossenen Röhrchen auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die laut  $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle einheitliche Isomerisierung zu **11** ist nach 2 h beendet. Ein Zwischenprodukt konnte nicht erfaßt werden.

b) **Präparativer Ansatz:** Man löst 0.54 g (3.5 mmol) **8** in 10 ml Acetonitril und kocht 4 h rückfließend. Nach Zusatz von 30 ml Pentan wird die Lösung ca. 30mal zur Entfernung von Acetonitril mit je 5 ml Wasser extrahiert. Der Rückstand der organischen Phase läßt sich nach Abdestillieren des Pentans bei  $40^{\circ}\text{C}/20$  Torr sublimieren. 0.39 g (72%) farblose, luftempfindliche Blättchen; Schmp.  $51^{\circ}\text{C}$ .

UV (Pentan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 304 (sh, 6900), 299 (10800), 286 (16000), 276 (sh, 12900), 241 (5100), 233 (6900), 226 (6800), 205 nm (35000). — IR (KI): 3040, 2900 (C—H), 1625,  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$  (5:1)):  $\tau = 2.73$  (s, 2H), 3.05–3.25 (ddd, 2H,  $J = 5.5$  Hz,  $J' \approx J'' \approx 2$  Hz), 3.45–3.65 (ddd, 2H,  $J = 5.5$  Hz,  $J' \approx J'' \approx 2$  Hz), 6.65 (dd, 4H,  $J' \approx J'' \approx 2$  Hz); (Abb. 1). — MS (70 eV):  $m/e = 154$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 153 (96), 152 (67), 151 (21), 150 (7), 139 (1), 128 (2), 127 (3), 126 (4), 115 (3), 102 (1), 89 (1), 87 (1), 77 (14), 76.5 (9), 76 (37), 75.5 (4), 75 (6), 74 (3), 64 (7), 63 (11), 62 (2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  (154.2) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.38 H 6.76

**Addition von Tetracyanethylen (TCE) an 1:** 77 mg (0.50 mmol) **1** werden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 128 mg (1.0 mmol) TCE versetzt. Die Lösung verfärbt sich schnell blaßgelb. Nach Einengen auf ca. 5 ml saugt man 153 mg (71%) farbloses mikrokristallines Pulver (**15**) ab.

15 ist in allen geeigneten Lösungsmitteln derart schwer löslich, daß eine  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse nicht möglich war.

In sehr verdünnter THF-Lösung dissoziiert die Substanz stufenweise in die Komponenten, wie die Veränderung des UV-Spektrums zeigt:

| Zeit              | $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel.}})$ |   |                        |  |
|-------------------|--|---|------------------------|--|
| sofort nach Lösen | 360 (0.11), 342 (0.13),                  | — | 312 (0.31), 302 (0.36) |  |
| 5 min             | 360 (0.50), 342 (0.48),                  | — | 312 (0.39), 302 (0.40) |  |
| 10 min            | 360 (0.84), 342 (0.79), 326 (0.49),      |   | 312 (0.36), 302 (0.30) |  |

IR (KI): 2270, 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1630, 1600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{N}_8$  (410.4) Ber. C 70.24 H 2.46 N 27.31 Gef. C 68.05 H 3.82 N 25.41

Wegen der Unmöglichkeit, das Produkt ohne partielle Dissoziation umzukristallisieren, war die Analysenprobe nicht einheitlich.

*Syn-/anti-1,2-Bis{2,2',3,3'-tetrakis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden}ethan (16/17)*: In die auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 250 mg (1.6 mmol) **1** in 10 ml Methylenchlorid werden 4.0 g (25 mmol) Hexafluor-2-butin einkondensiert (Bombenrohr). Man beläßt 20 h bei  $0^\circ\text{C}$  und anschließend 50 h bei  $15^\circ\text{C}$ . Das orangefarbene Reaktionsprodukt wird mit 100 ml Methylenchlorid aufgekocht, der unlösliche polymere Anteil abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen. Den Rückstand trennt man durch präp. SC ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Pentan); die beiden Festsubstanzen lassen sich durch Sublimation reinigen ( $120^\circ\text{C}$ ; 10 Torr).

**16 (17)**: 170 mg (22%) farblose Kristalle, Schmp.  $187^\circ\text{C}$ . —  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 287(450), 241(\text{sh}, 31000), 233(41000), 226\text{ nm}(\text{sh}, 32500)$ . — IR (KBr): 3020, 2915 ( $\text{C}-\text{H}$ ), 1675, 1615 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1283, 1170, 1125, 910, 790  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.91$  (m, 2H), 5.10 (s, 2H), 5.59 (m, 2H), 5.79 (m, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_{12}$  (478.3) Ber. C 50.10 H 2.13 Gef. C 50.13 H 2.35

**17 (16)**: 170 mg (22%) farblose Kristalle, Schmp.  $142^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.90$  (m, 2H), 5.11 (s, 2H), 5.60 (m, 2H), 5.80 (m, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_{12}$  (478.3) Ber. C 50.10 H 2.13 Gef. C 50.31 H 2.40

*trans-Tetracyclo[8.2.2.0<sup>1,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]tetradeca-2,4,6,11,13-pentaen-11,12-dicarbonsäure-dimethylester (19a)<sup>45)</sup>*: Zu 0.15 g (1.0 mmol) **8** in 1.8 ml  $\text{CDCl}_3$  fügt man bei  $20^\circ\text{C}$  0.17 g (1.3 mmol) Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (ADM). Nach 70 min hatten sich laut  $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle ca. 80% des Ausgangsmaterials umgesetzt, wobei sich Monoaddukt **19a** und Bisaddukt **21a** im Verhältnis von ca. 7:1 bildeten. Die Lösung gibt man auf eine Säule mit Kieselgel (30/1.5 cm) und eluiert mit  $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1). Die erste Fraktion (blaßgelb) enthält Dihydro-*as*-indacene (**11–13**), die zweite überschüssigen ADM. Dann folgt die gelbstichige Zone des Monoaddukts **19a**, danach die farblose Zone des Bisadduktes **21a**. Man engt die Lösung von **19a** i. Vak. bei max.  $30^\circ\text{C}$  ein. Wegen der geringen Stabilität des Produktes wurde es nur  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ; 100 MHz):  $\tau = 3.06$  (dd, 13-H), 3.16 (dd, 14-H), 3.46 (sd, 3-H), 3.4–3.7 (m, 5-, 6-, 7-H), 3.92 (sd, 2-H), 6.0 (m, 10-H), 6.27 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.30 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.79 (sd, 8-H), 7.85 (sd, 9-H);  $J_{2,3} = 10$ ,  $J_{8,9} = 12.7$ ;  $J_{13,14} = 5$  Hz.

*trans-Pentacyclo[8.2.2.2<sup>4,7</sup>.0<sup>1,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]hexadeca-2,5,11,13,15-pentaen-5,6,11,12-tetracarbonsäure-tetramethylester (21a)<sup>45)</sup>*: Man hält die Lösung von 1.08 g (7.0 mmol) **8** und 2.27 g (16 mmol)

<sup>45)</sup> Die Alternativstrukturen **19b**, **21b**, **23b** und **25b** sind nicht rigoros ausgeschlossen.

Acetylendicarbonester (ADM) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  15 h bei  $20^\circ\text{C}$ , destilliert  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ab und kristallisiert den öligen Rückstand aus 5 ml Methanol. 2.2 g (69%) farblose Prismen; Schmp.  $175^\circ\text{C}$ . Die Mutterlauge enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ - und DC-Kontrolle neben wenig **21a** nur noch Dihydroas-indacene **11**–**13**.

UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 293 (sh, 1700), 243 nm (6500). – IR (KI): 3040, 2995, 2950 (C–H), 2845, 1725, 1708 (C=O),  $1618\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\tau$  = 3.02 (dd, 13-, 15-H), 3.12 (d, 14-, 16-H), 3.68 (s, 2-, 3-H), 6.17 (d, 7-, 10-H), 6.23 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 6.26 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 7.08 (s, 8-, 9-H);  $J_{7,15} = J_{10,13} = 3$ ,  $J_{13,14} = J_{15,16} = 5$  Hz; (Abb. 3). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.3 (s, CO), 164.6 (s, CO); 157.3 (s, C-6, -11)\*, 145.2 (d), 144.0 (d) (C-13, -15), (C-14, -16), 144.2 (s, C-5, -12)\*, 128.1 (d, C-2, -3), 83.5 (d, C-8, -9), 65.2 (s, C-1, -4), 53.4 (d, C-7, -10), 52.0 ppm (q, 4OCH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (438.4) Ber. C 65.75 H 5.06 Gef. C 65.75 H 5.38

*trans-Heptacyclo[10.2.2.0<sup>1,11</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>4,10</sup>.0<sup>5,8</sup>.0<sup>7,9</sup>]hexadeca-2,13,15-trien-5,8,13,14-tetracarbonsäure-tetramethylester (23a)*<sup>45)</sup> und *trans-Nonacyclo[9.5.0.0<sup>1,15</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>4,10</sup>.0<sup>5,8</sup>.0<sup>7,9</sup>.0<sup>12,14</sup>.0<sup>13,16</sup>]hexadec-2-en-5,8,13,16-tetracarbonsäure-tetramethylester (25a)*<sup>45)</sup>: Die Lösung von 1.2 g (2.7 mmol) **21a** in 300 ml Acetonitril wird im Pyrexgefäß unter Dünnschichtkontrolle 3 h belichtet (Hanau Q 81-Lampe). Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in wenig Methylenchlorid gelöst und auf präp. Dünnschichtplatten (Kieselgel, Benzol/Essigester 5:1) aufgetrennt. Die erste Zone enthält restliches **21a**, die zweite **23a**, die dritte **25a**. Die Zonen wurden mit Aceton eluiert, der Aceton-Rückstand jeweils aus Methanol mehrfach umkristallisiert.

**23a**: 160 mg (14%) farblose Kristalle, Schmp.  $148$ – $149^\circ\text{C}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  = 286 nm (sh,  $\epsilon$  = 1060). – IR (KBr): 3020, 2950, 2930 (C–H), 1710 (C=O), 1650 (C=C),  $740\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 360 MHz):  $\tau$  = 2.95 (dd, 15-H), 3.10 (d, 16-H), 3.69 (d, 2-H), 4.36 (d, 3-H), 5.95 (m, 12-H), 6.20 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.21 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.32 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.33 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.11 (sd, 11-H), 7.18 (d, 6-H), 7.43 (sd, 10-H), 7.53 (dd, 7-H), 7.59 (sd, 9-H);  $J_{2,3} = 9.7$ ;  $J_{6,7} = 2.2$ ;  $J_{7,9} = 5.2$ ;  $J_{10,11} = 11.7$ ;  $J_{11,12} \approx 1.5$ ;  $J_{12,15} = 3.0$ ;  $J_{15,16} = 4.8$  Hz. – ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\tau$  = 3.2–3.4 (m, 15-, 16-H), 3.62 (2-H), 4.26 (3-H), 6.12 (m, 12-H), 6.54 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.60 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.63 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.66 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.08 (sd, 11-H), 7.34 (sd, 10-H), 7.64 (sd, 9-H), 7.76 (sd, 6-H), 8.14 (dd, 7-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 144.7\*, 144.0\* (C-15, -16), 127.6 (C-2), 125.4 (C-3), 86.5 (C-11), 67.0 (C-1), 53.7 (C-12), 52.1 (OCH<sub>3</sub>), 51.7 (OCH<sub>3</sub>), 44.7 (C-10), 36.6 (C-9), 30.5 (C-6), 28.5 ppm (C-7).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (438.4) Ber. C 65.75 H 5.06 Gef. C 65.53 H 5.61

**25a**: 480 mg (40%) farblose Kristalle, Schmp.  $170^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 3020, 2940, 2850 (C–H), 1720 (C=O), 1380,  $725\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau$  = 4.37 (2-, 3-H), 6.29 (s, 4OCH<sub>3</sub>), 7.09 (d, 6-, 15-H), 7.34 (d, 9-, 12-H), 7.42 (dd, 7-, 14-H), 7.45 (s, 10-, 11-H);  $J_{6,7} = J_{14,15} = 2.2$ ;  $J_{7,9} = J_{14,12} = 5.0$  Hz. – ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\tau$  = 4.35 (2-, 3-H), 6.54 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 6.56 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 7.55 (s, 10-, 11-H), 7.55 (d, 6-, 15-H), 7.60 (d, 9-, 12-H), 7.95 (dd, 7-, 14-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.3, 168.4 (C=O), 125.0 (C-2, -3), 51.8 (OCH<sub>3</sub>), 51.7 (OCH<sub>3</sub>), 50.4 (C-1, -4), 48.1 (C-10, -11), 36.9 (C-9, -12), 34.2\*, 32.7\* (C-5, -16, C-8, -13), 30.7 (C-6, -15), 29.7 ppm (C-7, -14).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (438.4) Ber. C 65.75 H 5.06 Gef. C 65.10 H 5.59

[308/76]