

Chem. Ber. 114, 1679 – 1696 (1981)

Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 37¹⁾

Das vinyloge Sesquifulvalen

*Horst Bingmann, Andreas Beck, Hans Fritz und Horst Prinzbach**Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 18. August 1980

In einer Modellstudie wird aus dem Tricyclohepton **8** („maskiertes Tropon“) – erhältlich aus Quadricyclanon **7** – das tricyclische Fulven **9** hergestellt, welches unter Ag^{\oplus} -Katalyse bzw. unter direkter Belichtung einheitlich zum hochreaktiven Sesquifulvalen **2** isomerisiert. In einem analog konzipierten Zugang zum vinylogen Sesquifulvalen **5** dient der tricyclische Aldehyd **16** als Vorstufe für das mit **5** isomere tricyclische Fulven **17**. Die Ag^{\oplus} -katalysierte Isomerisierung liefert einheitlich **5**. Die mit **17** isomeren Fulvene **25** und **26** kommen als Vorstufen für **5** nicht in Frage. In mäßiger Ausbeute (max. 10%) ist **5** entgegen Literaturhinweisen auch aus dem Formylheptafulven **23** erhältlich. Das kristallisiert isolierbare **5** ist durch die Spektren als typisches Fulvalen ausgewiesen.

Cyclic Cross-Conjugated Bond Systems, 37¹⁾

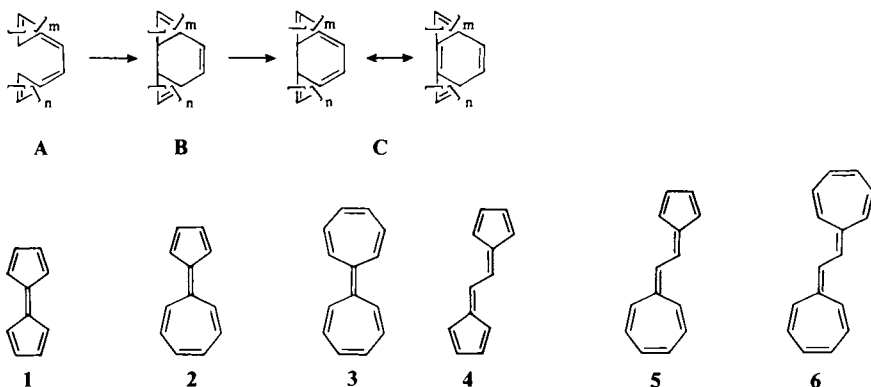
The Vinylogous Sesquifulvalene

As a model study the tricycloheptenone **8** (“masked tropone”) – obtained from quadricyclanone **7** – is used for the synthesis of the tricyclic fulvene **9**, which upon Ag^{\oplus} -catalysis or upon direct irradiation is quantitatively isomerized to the highly reactive sesquifulvalene **2**. Applying the same scheme to the synthesis of the vinylogous sesquifulvalene **5**, the tricyclic aldehyde **16** serves as precursor for the tricyclic fulvene **17**, isomeric with **5**. **17** is uniformly transformed into **5** in the presence of Ag^{\oplus} . The isomeric fulvenes **25** and **26** are excluded as precursors of **5**. Contrary to literature reports **5** is also obtained from 8-formylheptafulvene but only in very limited yield (max. 10%). **5** can be isolated in crystalline form and shows typical fulvalene-type spectral behavior.

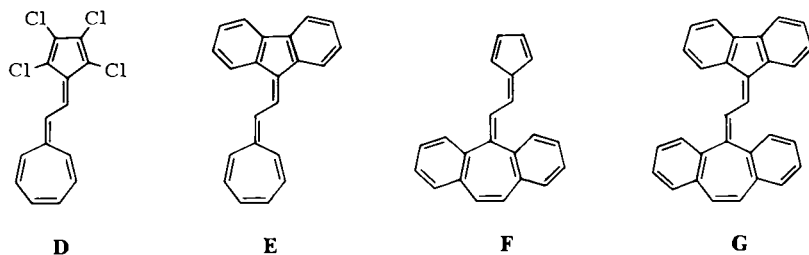
Im Rahmen des früher skizzierten Programms zur Synthese der angular anellierten Perimetermoleküle **C** durch α,ω -Elektrocyclisierung der vinylogen Fulvalene **A** (Fulvaldiene)²⁾ zu den Dihydro-Zwischenstufen **B** wurde zuerst die Zwölfelektronen-Elektrocyclisierung des vinylogen Pentafulvalens **4** (Pentafulvaldien, **A**, $m = n = 2$) verwirklicht³⁾. Für die erstaunliche Einheitlichkeit der Cyclisierung war entscheidend, daß **4** – wiewohl hochreaktiv – weniger zu intermolekularen Ausweichreaktionen neigt als das – wahrscheinlich stärker verdrillte –, von *Doering* und *Matzner* beschriebene Grundgerüst **1** (Pentafulvalen)⁴⁾. Für das vinyloge Sesquifulvalen **5** (Pentaheptafulvaldien, **A**, $m = 2, n = 3$) konnte eine gegenüber **4** weiter verringerte Polymerisationsneigung erwartet werden. Diese für die Reihe **1** – **2** – **3**⁴⁻⁷⁾ lange bekannte Tendenz setzt

Chem. Ber. 114 (1981)

sich, wie inzwischen durch *Kitahara et al.*⁸⁾ experimentell verifiziert wurde, auch auf **6** fort.



Die durch massive Substitution stabilisierten Derivate **D**–**G** von **5** sind in den letzten Jahren beschrieben worden^{9,10)}. Die Art der Substitution macht indes die hier primär interessierende α,ω -Elektrocyclisierung unmöglich. Parallel dazu gestartete Bemühungen zur Synthese von **5** waren ohne Erfolg geblieben.



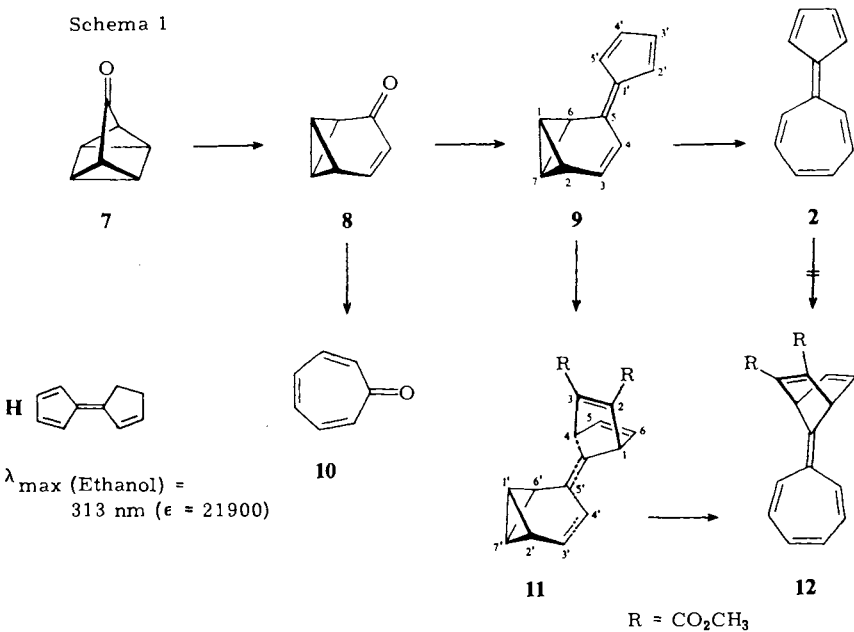
Unsere Aktivitäten zur Synthese von **5** wurden durch eine in anderem Zusammenhang gemachte Beobachtung ausgelöst; wir hatten gefunden, daß Quadricyclanon **7**¹¹⁾ zum Tricycloheptonon **8** isomerisiert werden kann¹²⁾. **8** bzw. davon abgeleitete „vinyloge“ Carbonylverbindungen hatten zwei für die Herstellung von **2** und vinyloger Gerüste wertvolle Eigenschaften: (i) Kondensationsreaktionen mit CH-aciden Partnern laufen unter definierten Bedingungen glatt ab und (ii) die Bicyclobutan \rightarrow Butadien-Isomerisierung kann unter sehr milden Bedingungen, thermisch (katalytisch) oder photochemisch, durchgeführt werden¹³⁾. Dieses Verfahren haben wir zuerst in einer zum hochlabilen **2** führenden Modellstudie getestet und anschließend für die Synthese von **5** übernommen. In dieser Reihenfolge werden die präparativ-synthetischen Ergebnisse hier besprochen. Auf die theoretischen und präparativen Aspekte der Elektrocyclisierung werden wir in der nachstehenden Mitteilung¹⁴⁾ eingehen.

A. Synthese des Sesquifulvalens **2**¹⁵⁾

Für den in Lösung sehr polymerisationsfreudigen, säure- und sauerstoffempfindlichen Kohlenwasserstoff **2** sind mehrere Synthesen bekannt geworden^{5,6)}. Die Kondensations-

sation von Tropon mit Cyclopentadien war allerdings wegen der bekannten Resistenz des Tropons gegenüber 1,2-Carbonyladditionen ohne präparativ brauchbares Ergebnis geblieben⁵⁾. Bei dem im Schema 1 skizzierten Zugang sollte diese Schwierigkeit durch Verwendung des Tropon-Isomeren **8** umgangen werden.

Die Fulvenausbeute bei der Umsetzung von **8** mit Cyclopentadien ist nachhaltig von der Art der Base abhängig; während mit Natrium-cyclopentadienid (Ether) oder Cyclopentadien/Natriummethylat (THF) praktisch nur polymeres Material bzw. nur wenige Prozent an **9** erhalten werden, kann mit verdünnter (5proz.) methanolischer Kaliumhydroxidlösung bei 0°C, nach chromatographischer Trennung, das kristallisierte, orangefelbe **9** (Schmp. 86°C, Zers.) in 40–45proz. Ausbeute isoliert werden. Als vinyloges Fulven ist **9** luftempfindlich und polymerisiert in reinem, kristallisiertem Zustand bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden; bei –30°C ist es unter Licht- und Luftausschluß mehrere Wochen unzersetzt haltbar.



Charakteristisch für die Struktur **9** ist die mit $\lambda_{\max} = 337$ und 325 nm gegenüber der Modellverbindung **H**¹⁶⁾ deutliche Rotverschiebung der intensiven längstwelligen Maxima, welche mit der bisektierten Fixierung der Bicyclobutaneinheit gegenüber dem Fulvenchromophor plausibel erklärt ist. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum weisen die Symmetrie in **9** aus; vor allem in den Kopplungsverhältnissen besteht eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Keton **8**. Die Isomerisierung von **9** zu **2** unter Silber-Ionen-Katalyse ist bei 0°C rasch. Bei der UV-spektrometrisch verfolgten Einwirkung von ca. 5 mol-% Silber-tetrafluoroborat auf eine ca. 10⁻⁴ M etherische Lösung (Abb. 1) wird **2** praktisch quantitativ gebildet. In stärker konzentrierten Lösungen sind die isosbestischen Punkte jedoch weniger sauber ausgeprägt. Auch in präparativen Ansätzen (ca. 0.1 M) werden

aber nach einfachem Filtern über Aluminiumoxid (bas., -20°C) mit nur geringem Verlust reine Lösungen von **2** (ca. 90%) erhalten.

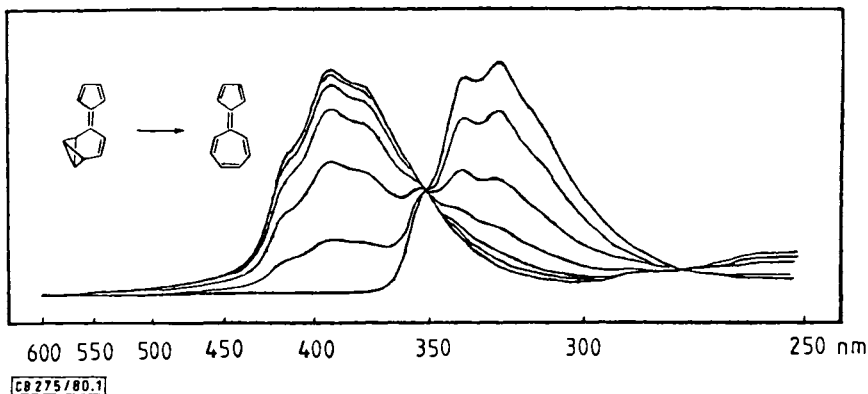
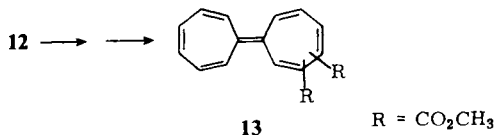


Abb. 1. UV/VIS-spektroskopische Kontrolle der Ag^{\oplus} -katalysierten Isomerisierung **9** \rightarrow **2** (Isooctan)

2 ist gegenüber Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm recht beständig, bei der direkten Anregung (Pyrexfilter, -60°C) von **9** in sehr hoher Verdünnung wird praktisch die in Abb. 1 manifestierte Einheitlichkeit erreicht, und erst bei starker Überbelichtung macht sich Polymerisation bemerkbar. Bei höheren Konzentrationen sind aber die Ausbeuteverluste größer als bei entsprechenden Ag^{\oplus} -katalysierten Ansätzen.

Wie **8** als „maskiertes“ Tropon (**10**), so kann **9** als „maskiertes“, in seiner Reaktivität modifiziertes Sesquifulvalen (**2**) Verwendung finden. So ist **9** trotz seiner thermischen Labilität so viel beständiger als **2**, daß es sich mit überschüss. Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) bei 80°C unter nur partieller Polymerbildung zum 1:1-Addukt **11** (70%) umsetzen läßt. Letzteres war als Edukt für den Cycloheptatrienyliiden-norbornadiendiester **12** vorgesehen, welcher durch [4 + 2]-Addition von ADM an **2** nicht erhältlich ist¹⁷⁾. An Hand von **12** sollte exemplarisch geprüft werden, ob über eine Photo-1,3-Verschiebung estersubstituierte Heptafulvalene (**13**) hergestellt werden können¹⁸⁾. **11** geht auch unter Silber-Ionen-Katalyse in **12** über. **12** ist jedoch wie andere 8,8-Dialkylheptafulvene¹⁹⁾ – im Gegensatz zu einem Di-*tert*-butyl-Derivat²⁰⁾ – derart reaktiv, daß es nur in hochverdünnter Lösung existenzfähig bzw. identifizierbar (UV) ist und bei Konzentrierungsversuchen schnell polymerisiert.



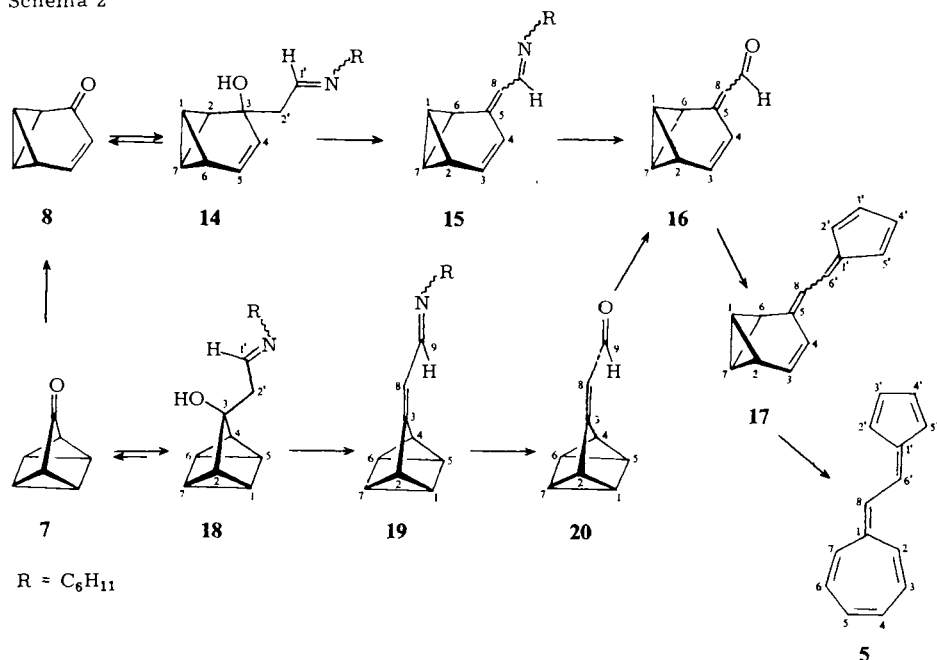
B. Synthese des vinylogen Sesquifulvalens **5**¹⁵⁾

Die Synthese von **2** aus **8** über **9** war die Vorlage für den in Schema 2 mit der Reaktionsfolge **8** \rightarrow **14** \rightarrow **15** \rightarrow **16** \rightarrow **17** \rightarrow **5** skizzierten Zugang zum vinylogen Sesquifulvalen **5**. Hierbei kam es vor allem darauf an, für die „Vinylogisierung“ von **8** zum Alde-

hyd **16** (als *E/Z*-Isomere) Bedingungen zu finden, die der Säurelabilität von **8** und generell des tricyclischen Gerüsts in den Folgeprodukten gerecht werden. Als brauchbar erwies sich die gezielte Aldol-Kondensation nach *Wittig-Frommelt*²¹⁾.

Das aus Lithium-diisopropylamid und *N*-Ethylidencyclohexylamin in Ether bei 0°C dargestellte Lithiumsalz addiert sich bei -70°C glatt und einheitlich (DC-Kontrolle) an **8** zum Carbinol **14**, das schon bei Raumtemperatur langsam in seine Ausgangskomponenten dissoziiert. Die Dehydratisierung zu **15** gelingt durch mehrtägiges Rühren (20°C) der gut getrockneten etherischen Lösung von **14** über Molekularsieb (3–4 Å)²²⁾. Vor allem die Retroaldolspaltung wird so weitgehend hintangehalten. Auch die *E/Z*-Aldimine **15** sind sehr empfindlich und sind deshalb nur ¹H-NMR-spektroskopisch belegt. Sie lassen sich direkt in der vom Molekularsieb befreiten Lösung durch Filtrieren über eine SiO₂-Säule zu den *E/Z*-Aldehyden **16** (1:1) hydrolysieren. Letztere sind thermisch soweit beständig, daß sie durch Vakuumdestillation isoliert bzw. von **8** getrennt werden können. Das luft- und lichtempfindliche Gemisch kristallisiert aus Petrolether in langen Nadeln. Im ¹H-NMR-Hochfeldspektrum sind die *E/Z*-Isomeren wegen des Anisotropieeinflusses der Carbonylgruppe speziell auf 4-H und 6-H unterscheidbar.

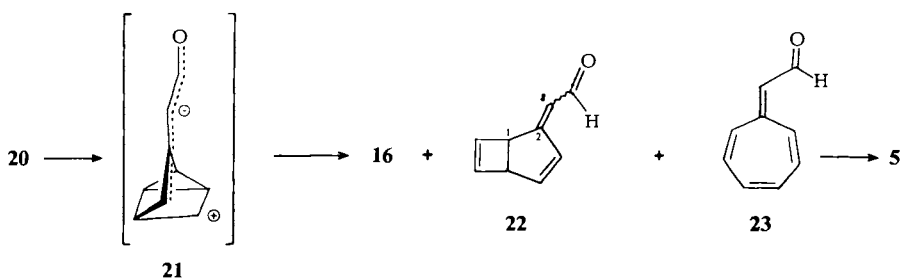
Schema 2



Der Engpaß auf diesem Weg von **7** zu **16** ist die wenig selektive Pyrolysestufe **7** → **8**. Als nachteilig, weil nur bei sehr sorgfältigem Vorgehen vermeidbar, kann auch der leichte Zerfall von **14** gelten. In der Erwartung, daß die Thermolyse des zu **7** vinylogenen Aldehyds **20** leichter und damit selektiver in Richtung auf **16** erfolgt, wurde auch die

Route von **7** über **20** zu **16** verfolgt (Schema 2). Wie sich herausstellte, differieren die Stabilitäten von **14** und **18** bzw. **15** und **19** so wenig, daß bei gleichem Vorgehen auch die Ausbeuten weitgehend gleich sind. Wiederum ohne Isolierung der $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch analysierten Aldol- (**18**) und Aldimin-Zwischenstufen (**19**) beträgt die Ausbeute an kristallisiert isoliertem **20** durchschnittlich 70%.

Wie **7** isomerisiert **20**, in polarem Medium (Acetonitril) rascher als in unpolarem (Benzol), zu einem von Medium und Umsatz praktisch unabhängigen Produktgemisch. In einer nach 3 h Erhitzen auf 130°C (Acetonitril, Bombenrohr) völlig umgesetzten Probe liegen neben Polymermaterial (ca. 26%) das *E/Z*-Gemisch **16** (1:1, ca. 50%), die *E/Z*-Methylenbicyclohepten-Aldehyde **22** (1:1, ca. 20%) und das bekannte 8-Formylheptafulven **23**²³ (ca. 4%) vor. Wie ihre Isomeren **16** fallen die gleichermaßen empfindlichen *E/Z*-Aldehyde **22** als öliges Gemisch an und sind nur $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch charakterisiert. Die Geschwindigkeit der Umwandlung von **20** in Acetonitril wurde zwischen 120 und 150°C bei vier Temperaturen $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch gemessen; aus den bis mindestens 60proz. Umsatz dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorchenden Daten (exp. Teil) wurden folgende kinetische Parameter ermittelt: $E_a = 110 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\log A = 10.9$; $\Delta H^\ddagger = 106 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -48 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). **20** ist somit weniger beständig als **7**, aber beständiger als dessen Dicyanmethylen-Derivat²⁴. Diese Abstufung paßt in das mechanistische Konzept, welches für **7** bzw. in 8-Stellung wirksam akzeptorsubstituierte 7-Methylen-Derivate wie **20** als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Spaltung einer „externen“ C–C-Bindung der Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan-Basis zu diradikalisch/dipolaren Zwischenstufen des Typs **21** vorsieht²⁵.

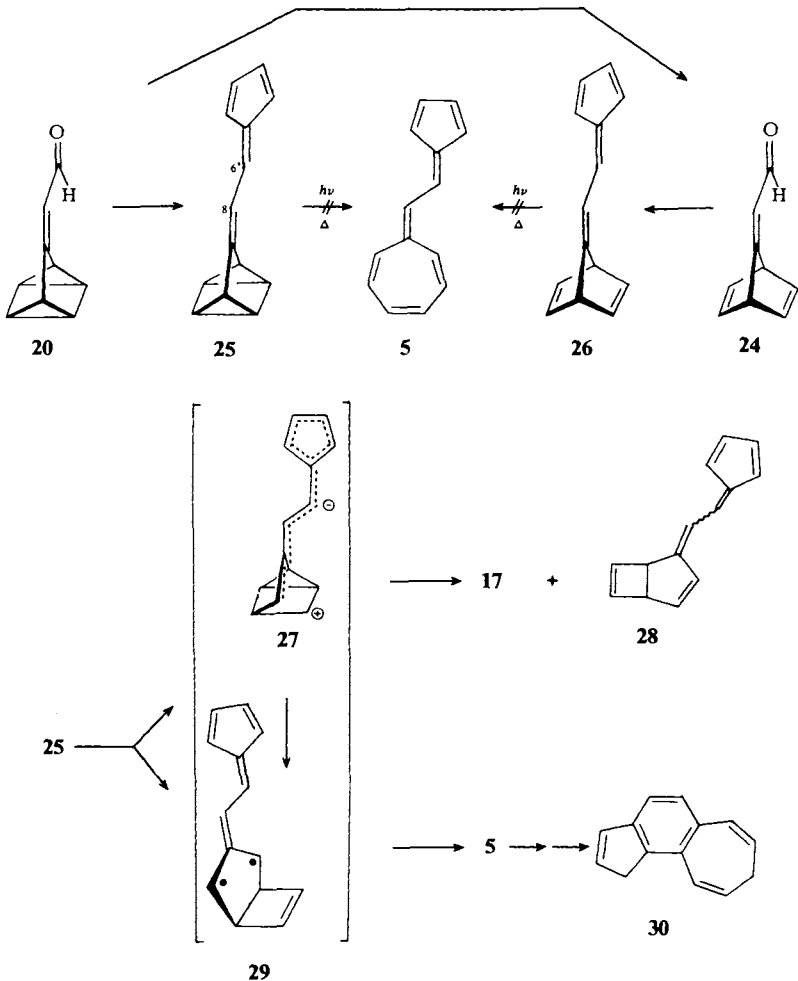


Die Kondensation des Aldehydgemisches **16** – wegen der Basenlabilität sehr langsam zu einer Lösung eines dreifachen Überschusses an Cyclopentadien in methanolischer Kaliumhydroxidlösung (5proz.) bei 0°C getropft – führt nach Hydrolyse und Chromatographie zu einem nicht trennbaren Gemisch (ca. 80%) der orangefarbenen *E/Z*-Fulvene **17**. Deren typisch fulvenartig²⁶ strukturierte längstwellige UV-Bande ($\lambda_{\text{max}} = 370, 355 \text{ nm}$) ist gegenüber der von **9** um 33–30 nm rotverschoben. Im Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches sind trotz partieller Signal-Überlagerung typische Signale der beiden Isomeren getrennt.

Die Ag^\oplus -katalysierte Umwandlung des Gemisches **17** zu **5** ist bei 0°C innerhalb weniger Stunden vollständig. Sorgfältige DC-Kontrolle läßt neben **5** kein weiteres Produkt erkennen. **5** fällt mit über 90% Ausbeute in tief braunvioletten Blättchen an.

Stärker als bei **9** wird bei direkter Belichtung von **17** (10^{-3} M Pentanlösung, -40°C , $\lambda > 280$ nm) der Fortgang der Reaktion durch die Eigenabsorption von **5** verlangsamt; auch wird **5** unter den dadurch für Totalumsatz sehr viel längeren Reaktionszeiten erheblich zersetzt, so daß bestenfalls Ausbeuten von 55% erreicht werden.

In Kenntnis der Eigenschaften von **5** haben wir mit dem bei der Thermolyse von **20** angefallenen Formylheptafulven **23** die laut Literatur erfolglos gebliebene Cyclopentadien-Kondensation²⁷⁾ wiederholt. In 5proz. methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung (0°C) können bis zu 10% **5** durch einfache Chromatographie an Aluminiumoxid reproduzierbar und rein isoliert werden. Trotz der sehr mäßigen Ausbeute – die auch durch Variation mehrerer Reaktionsparameter nicht gesteigert werden konnte – wird **23** als Edukt für **5** dadurch interessant, daß hierfür nach *Oda* und *Kitahara*²³⁾ ein vom Tropylium-Ion ausgehender Zugang mit sechs durchweg einfachen Operationen zur Verfügung steht²⁸⁾.

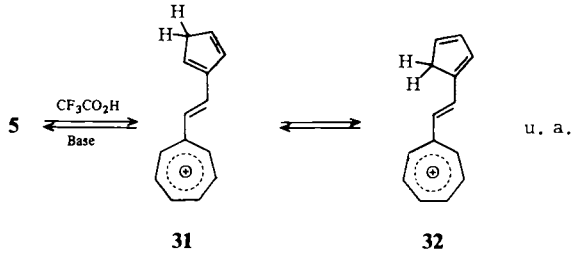


Wir haben auch überprüft, ob die mit **5** isomeren vinylogenen Fulvene **25** und **26** als Edukte dienen können. Die Cyclopentadien-Kondensation mit **20** bzw. – nach Isomerisierung mit $\text{PdI}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}]_2^{29)}$ – mit **24** ist ziemlich einheitlich; die Ausbeuten von 70–80% für **25** und **26** sind sicherlich noch verbesserungsfähig. Ohne auf Details einzugehen sei festgestellt, daß ausgehend von **25** oder **26** weder thermisch noch photochemisch ein brauchbarer Weg zu **5** gefunden wurde. Aus **25** entstehen bei 130°C in Acetonitril ($t_{1/2} = 13$ min) jeweils 5–10% der *E/Z*-Fulvene **17** und **28** sowie des Dihydrocyclohept[e]indens **30**. Letzteres ist das Thermolyseprodukt von **5**. Zugunsten einer partiellen Isomerisierung $\mathbf{25} \rightarrow \mathbf{5}$ – eventuell über Zwischenstufen des Typs **29**³⁰⁾, direkt aus **25** oder über **27** gebildet – ließe sich auf formal gleichartig ablaufende Umwandlungen in speziellen Quadricyclan-Systemen³¹⁾ verweisen.

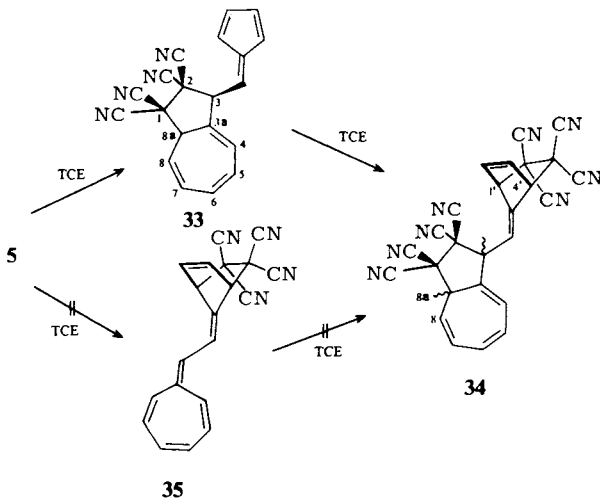
C. Struktur und Eigenschaften des vinylogenen Sesquifulvalens **5**

5 ist wie die meisten fulvenoiden Grundgerüste nicht beständig. Die violetten Kristalle zersetzen sich an der Luft bei Raumtemperatur innerhalb 1–2 h, bei langsamem (ca. 10 min) Aufheizen auf ca. 100°C schnell, aber auch unter Schutzgas sowie unter Licht- und Luftausschluß bei Temperaturen von –40°C innerhalb von ca. 6 Monaten unter weitgehender Polymerisation zu einem gelblich-braunen, unlöslichen Material. Rasch (innerhalb von 5–10 s) auf 130°C erhitzt, zeigt es klares Schmelzverhalten; die aufgehellte Schmelze besteht neben **5** und polymerem Material hauptsächlich aus **30**. Das MS-Spektrum ist aber eindeutig das von **5**; es zeigt das typische Fragmentierungsmuster durchkonjugierter Kohlenwasserstoffe und gleicht weitgehend dem von Stilben³²⁾. In Lösung treten mit zunehmender Verdünnung die bimolekularen Zersetzungsreaktionen zurück; eine ca. 10^{-2} M, sauerstoff- und säurefreie Pentanlösung ist bei –40°C nach einem Jahr unverändert. Bei 25°C verliert die Lösung langsam ($t_{1/2}$ (25°C) ca. 100 h) ihre Farbe.

In Abb. 2 ist das Elektronenspektrum von **5** zusammen mit dem von **2** skizziert. Bei einer bis über 800 nm hinaus reichenden Absorption und bei insgesamt vergleichbarem Habitus des Kurvenzugs liegt das im unpolaren Medium leicht strukturierte Hauptmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 424$ nm, $\epsilon = 41000$) gegenüber dem von **2** um ca. 30 nm längerwellig. Dieses Maximum verliert im polaren Medium seine Feinstruktur und wird nur sehr geringfügig bathochrom verschoben (λ_{max} in Ethanol = 427 nm; λ_{max} in Acetonitril = 430 nm). In den ¹H- (Abb. 3) und ¹³C-NMR-Spektren lassen sich unter Hochfeldbedingungen bzw. durch selektive Entkopplungsexperimente sämtliche 12 bzw. 14 Signale unterscheiden und weitgehend zuordnen. Dabei wird davon ausgegangen, daß in der für Fulvene³³⁾ und Heptafulvene⁶⁾ bzw. ihre Vinylogene^{19,33,34)} typischen Weise 6'-H dem tieferen, 8-H dem höheren Teil des AB-Quartetts zukommt, und daß in der *s-trans*-Konformation ($J_{8,6'} = 12.8$ Hz) die zentralen Doppelbindungen paramagnetische Anisotropieeffekte in den Positionen 2'(C1–C8) und 2(C1'–C6') verursachen. Diese *s-trans*-Konformation ist soweit begünstigt, daß zwischen –100 und +60°C das ¹H-NMR-Spektrum praktisch temperaturunabhängig ist. Hinsichtlich der chemischen Verschiebung der übrigen ¹H- und ¹³C-NMR-Signale bzw. der Kopplungsverhältnisse besteht die erwartete weitgehende Übereinstimmung mit den Spektren von **2** und seinen einfachen Abkömmlingen³⁵⁾.



Das gegenüber fulvenoiden Polyenen extrem reaktive Tetracyanethylen (TCE) (ebenso *N*-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion) wird auch von **5** bei 0°C praktisch momentan addiert. Beispielsweise ist das mit überschüss. (3 Äquiv.) TCE in CDCl_3 erzeugte, nicht beständige Produkt durch die $^1\text{H-NMR}$ -Daten eindeutig als Gemisch der Stereoisomeren **34** ausgewiesen. Charakteristisch sind im Hochfeld-Spektrum Signale um $\tau = 4.4$ und 6.8 (rel. Intensität 1) bzw. $\tau = 3.1$ und 5.5 (rel. Intensität 2), die im Vergleich mit mehreren Fulvalen-TCE-Addukten^{3,8,9)} 8-, 8a-H und 1'-, 4'-H bzw. 5'-, 6'-H zugeordnet werden können. Die Signale des Norbornen-Teils fehlen bzw. sind nur sehr intensitätsarm im Spektrum der nach Zusatz von nur 1 Äquiv. TCE analysierten blaßgelben Lösung (**33**). Offensichtlich ist die – formale – $[8 + 2]$ -Addition zu **33** schneller als die – formale – $[4 + 2]$ -Addition zu **35**. Wie **2** ist **5** gegenüber ADM sehr viel weniger reaktionsfreudig. Es setzt sich mit 2 Äquiv. Dienophil selbst bei 100°C – Elektrocyclisierung ist schon sehr rasch – nicht meßbar um. Erst bei extremem ADM-Überschuß wird die Cycloaddition ($[8 + 2]$ und $[4 + 2]$) in präparativ nicht attraktivem Ausmaß konkurrenzfähig¹⁴⁾.



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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: PE 125. – UV: Zeiss DMR 21. – ^1H -, ^{13}C -NMR: Varian EM 360, EM 390, Bruker HX 180 R, WH 270, WH 360 (τ -Werte, wo nicht anders spezifiziert, sind die 60-MHz-Daten angegeben; $\delta_{\text{TMS}} = 0$). – MS: Varian-MAT CH-4.

5-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (9): Zu 3.3 g (50.0 mmol) frisch dest. Cyclopentadien und 530 mg (5.0 mmol) **8** werden 60 ml 5proz. methanolischer KOH-Lösung (53.0 mmol KOH) gegeben. Es wird 12 h bei 0°C gerührt. Nach Zusatz von 300 ml Eiswasser extrahiert man mit Ether und chromatographiert den nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 40/2 cm, 90 g, Pentan/Ether 9:1): nach dimerem Cyclopentadien eluiert man in der zweiten Fraktion 330 mg (43%) **9**; aus Pentan orangefarbene Plättchen, Schmp. 86°C (Zers.). **9** polymerisiert bei 20°C innerhalb weniger Stunden; es ist bei -30°C unter Licht- und Luftausschluß mehrere Wochen beständig.

UV (Isooctan): λ_{max} (ϵ) = 396 (sh, 340), 351 (sh, 12500), 337 (25600), 325 (27300), 312 (sh, 20300), 297 nm (sh, 10400); $\epsilon_{210} = 6300$. – IR (KBr): 3100, 3085, 3070, 3050, 3020, 2910, 1601, 1580, 1450, 1395, 1361, 1115, 1104, 1078, 984, 893, 838, 770, 741, 685, 610 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 3.55\text{--}3.9$ (m, 3-, 4-H; 2'-, 3'-, 4'-, 5'-H), 6.63 (m, 2-H), 7.34 (dd, 1-, 7-H), 7.60 (m, 6-H); (C_6H_6): $\tau = 3.46$ (m, 2'-, 3'-, 4'-, 5'-H), 3.78 (ddd, 4-H), 4.12 (dd, 3-H), 6.90 (m, 6-H), 7.84 (dd, 1-, 7-H), 8.10 (m, 2-H); $-J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,7} = J_{6,7} = 2.3$, $J_{2,3} = 4.8$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{4,6} = 1.5$ Hz. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 142.5$ (C-1'), 141.3 (C-5), 136.7 (C-3), 131.9 (C-3'(C-4')), 130.2 (C-4'(C-3')), 120.5 (C-4), 119.6 (C-2'(C-5')), 119.2 (C-5'(C-2')), 41.0 (C-6), 34.4 (C-2), 17.9 (C-1, -7).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (154.2) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.20 H 6.72

Katalysierte Isomerisierung 9 \rightarrow 2: Die Lösung von 154 mg (1.0 mmol) **9** in 100 ml wasserfreiem Ether wurde nach Zusatz von 10 mg Silber-tetrafluoroborat ca. 2 h bei 0°C gerührt. Ist **9** laut DC- bzw. UV-Kontrolle (s. Abb. 1) vollständig umgesetzt, wird die Lösung bei -20°C (Kühlmantelsäule) über Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 10/5 cm, 70 g, Pentan) filtriert: laut UV-Ausbeutebestimmung 140 mg (90%) **2** in Ether/Pentan.

Photoisomerisierung 9 \rightarrow 2: Die Lösung von 154 mg (1.0 mmol) **9** in 100 ml Ether wird 1 h bei -60°C bis zur völligen Umsetzung (DC, ca. 1 h) belichtet (Pyrex-Gefäß, Hanau Q 81-Lampe). Die Lösung enthält 530 mg (97% nach UV) reines **2** (DC) (vgl. Abb. 1).

7-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-5-yliden)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**11**): Die Lösung von 154 mg (1.0 mmol) **9** in 1.4 g (10.0 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) wird 1 h auf 80°C erhitzt. Nach Entfernen von überschüss. ADM i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel (40/2 cm, 50 g, Benzol/Essigester 9:1). Nach restlichem ADM wird ein Öl eluiert, das aus wenig Methanol bei 0°C kristallisiert: 210 mg (71%) farblose Nadeln, Schmp. 146°C.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 278 (sh, 8470), 267 (15200), 256 nm (15800). – IR (KBr): 3100, 3080, 3035, 3000, 2950, 2840, 1725, 1700 (C=O), 1676, 1625, 1548, 1435, 1326, 1318, 1290, 1260, 1221, 1173, 1092, 1042, 1000, 927, 847, 743, 733, 724 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\tau = 3.00$ (m, 5-, 6-H), 4.17 (dd, 3'-H), 4.41 (ddd, 4'-H), 5.53 (m, 1-, 4-H), 6.21 (s, CH_3), 6.23 (s, CH_3), 7.20 (m, 6'-H), 7.72 (m, 2'-H), 7.89 (m, 1'-, 7'-H); $J_{1,2'} = J_{1,6'} = J_{2,7'} = J_{6,7'} = 2.4$, $J_{2,3'} = 4.0$, $J_{2',4'} = 1.5$, $J_{3',4'} = 9.5$, $J_{4',6'} = 1.5$ Hz. – ^{13}C -NMR (45.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.7$ (C-7), 162.1 (CO), 162.1 (CO), 151.7 (C-2 (C-3)), 151.6 (C-3 (C-2)), 142.4 (C-5 (C-6)), 142.3 (C-6 (C-5)), 128.0

(C-3'), 117.2 (C-4'), 102.3 (C-5'), 52.4 (C-1 (C-4)), 52.3 (C-4 (C-1)), 52.0 (CH₃), 37.8 (C-6'), 33.4 (C-2'), 7.3, 7.2 (C-1', -7').

C₁₈H₁₆O₄ (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.90 H 5.39

Katalysierte Isomerisierung von 11 zu 7-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)bicyclo[2.2.1]hepta-2.5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (12): Die Lösung von 148 mg (0.50 mmol) **11** in 50 ml wasserfreiem Ether wird nach Zusatz von 4 mg Silber-tetrafluoroborat (wasserfrei) 2 h bei 0°C gerührt und nach vorsichtigem Einengen (Badtemp. 20°C) auf ca. 5 ml über eine kurze Aluminiumoxidsäule (basisch, Akt.-Stufe III, 10/2 cm, 25 g, Ether/Pentan 9:1) filtriert. Dabei erhält man in der roten Fraktion 91 mg (46%) (Auswaage des nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden polymeren Öls) **12**, das nur in sehr verdünnter Lösung beständig ist (eine ca. 10⁻³ M Lösung läßt sich bei 20°C ca. 10 h, bei -35°C ca. 1 Monat unzersetzt aufbewahren). Wegen seiner Instabilität war eine Konzentrierung der Lösung zur Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums (FT-Technik) nicht möglich; **12** ist deshalb nur UV-spektrometrisch charakterisiert. – UV (Ether/Pentan 9:1): λ_{max} (ε_{rel}) = 614 (1), 563 (5), 515 (sh, 11), 473 (sh, 20), 439 (sh, 32), 407 (sh, 45), 360 (68), 290 (sh, 1130), 280 (1270), 268 (sh, 1150), 259 (sh, 1040), 223 nm (2260).

(E/Z)-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-5-yliden)acetaldehyd ((E/Z)-8-Formyl-5-methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en) (16a, b): Zu der stetig gerührten Lösung von 3.64 g (36.0 mmol) Diisopropylamin in 30 ml wasserfreiem Ether werden bei -78°C 21.5 ml einer 1.7 M etherischen Methylithium-Lösung (36.0 mmol CH₃Li) und nach anschließendem Erwärmen auf 0°C die Lösung von 4.50 g (36.0 mmol) *N*-Ethylidencyclohexylamin in 25 ml wasserfreiem Ether langsam (15 min) getropft. Nach 15 min kühlt man wieder auf -78°C ab und tropft die Lösung von 2.54 g (24.0 mmol) **8** in 25 ml wasserfreiem Ether so langsam zu, daß kein Niederschlag bestehen bleibt. Nach Erwärmen auf 0°C rührt man 2 h bei 20°C, hydrolysiert anschließend mit 250 ml Eiswasser, extrahiert die wäßr. Phase zweimal mit je 30 ml Ether und trocknet die das Carbinol **14** enthaltenden vereinigten org. Phasen sorgfältig mit Natriumsulfat. Das zersetzliche **14** kann weder destillativ bzw. chromatographisch gereinigt noch kristallisiert werden (¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.33 (t, 1'-H), 4.17 (m, 5-H), 4.90 (m, 4-H), 6.8–7.5 (m, 1''-H und OH), 7.67 (d, 2'-H), 8.0–9.0 (m, 1-, 2-, 6-, 7-H und Cyclohexan-H); J_{1,2'} = 4.5, J_{4,5} = 9.5 Hz).

Die Lösung von **14** wird mit 50 g Molekularsieb (Perlform, 4 Å) bei 20°C gerührt, wobei die Dehydratisierung laut ¹H-NMR-Kontrolle (Verschwinden des 1'-H-Triplets bei τ = 2.33) nach 3 d beendet ist. Die *E/Z*-Isomeren **15a, b** können durch keine Operation von regeneriertem **8** abgetrennt und nicht zur Kristallisation gebracht werden. Das Molekularsieb wird abfiltriert, die etherische Lösung auf ca. 25 ml eingengt und an einer kurzen Kieselgelsäule (30/4 cm, 130 g, Ether) chromatographiert. Nach 890 mg (35%) **8** wird das *E/Z*-Gemisch **16a, b** eluiert und i. Vak. (0.1 mbar) destilliert: 1.34 g (70%, bez. auf umgesetztes **8**) (1:1).

UV (Ethanol) (Gemisch): λ_{max} (ε) = 380 (1050), 307 nm (12300); Absorptionsbeginn bei ca. 500 nm. – IR (CCl₄) (Gemisch): 3030, 2830, 2730, 1750, 1665, 1613, 1144, 1106, 1097 cm⁻¹. – ¹H-NMR (180 MHz, C₆D₆) (*E*-Isomeres **16a**): τ = 0.09 (d, Formyl-H), 3.80 (st. d, 4-H), 4.18 (ddd, 3-H), 4.35 (st. d, 8-H), 7.79 (m, 6-H), 7.84 (dd, 1-, 7-H), 8.23 (m, 2-H); J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,7} = J_{6,7} = 2.3, J_{2,3} = 4.9, J_{2,4} = 1.2, J_{2,6} = 4.0, J_{3,4} = 9.5, J_{3,8} = 1.4, J_{4,6} = J_{4,8} = 1.2, J_{8,Formyl-H} = 8.0 Hz. – ¹H-NMR (180 MHz, C₆D₆) (*Z*-Isomeres **16b**): τ = 0.14 (d, Formyl-H), 4.19 (dd, 3-H), 4.35 (d, 8-H), 4.69 (ddd, 4-H), 6.67 (m, 6-H), 7.79 (dd, 1-, 7-H), 8.16 (m, 2-H); J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,7} = J_{6,7} = 2.3, J_{2,3} = 4.9, J_{2,4} = 1.4, J_{2,6} = 4.0, J_{3,4} = 9.8, J_{4,6} = 1.4, J_{6,8} = 1.3, J_{8,Formyl-H} = 8.0 Hz.

C₉H₈O (Gemisch) (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.62 H 6.01

Katalysierte Isomerisierung 16a, b → 23: Die Lösung von 132 mg (1.0 mmol) **16a, b** in 50 ml wasserfreiem Ether wird unter Zusatz von 10 mg Silber-tetrafluoroborat (wasserfrei) 2 h (Total-

umsatz, DC) bei 20°C gerührt und nach Einengen auf ca. 10 ml über eine kurze Aluminiumoxidsäule (basisch, Akt.-Stufe III, 10/2 cm, 25 g, Ether/Pentan 9:1) filtriert: 170 mg (94%) **23**²³.

Photoisomerisierung 16a, b → **23**: Die Lösung von 132 mg (1.0 mmol) **16a, b** in 300 ml wasserfreiem Aceton (Ether) wird ca. 60 min (Totalumsatz, DC) bei -40°C belichtet (Pyrexgefäß; Hanau Q 81). Nach Chromatographie an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 10/2 cm, 25 g, Ether/Pentan 9:1) 120–123 mg (91–93%) **23**.

(*E/Z*)-5-(2,4-Cyclopentadien-1-ylidenethyliden)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en ((*E/Z*)-8-(1-Methylen-2,4-cyclopentadien-6-yl)-5-methylentri-cyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en) (**17a, b**): Zu der bei 0°C gerührten Lösung von 7.92 g (120.0 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 800 ml einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung (5proz.; 0.71 mol KOH) wird innerhalb von 3 h die Lösung von 5.29 g (40.0 mmol) **16a, b** (1:1-Gemisch) in 150 ml wasserfreiem Methanol getropft; nach weiteren 1½ h setzt man 2.4 l Eiswasser zu, extrahiert mit Pentan und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 60/5 cm, 800 g, Ether/Pentan 1:9): Nach dimerem Cyclopentadien eluiert man das Gemisch (1:1) **17a, b** als gelbes Öl; aus Pentan bei -35°C 5.76 g (80%) rote Kristalle, Schmp. 50–60°C (Zers.). Eine Trennung der Isomeren gelang weder chromatographisch (PSC, GC) noch durch fraktionierende Kristallisation.

UV (Pentan) (Gemisch): λ_{\max} (ϵ) = 430 (sh, 860), 387 (sh, 17800), 370 (51000), 355 (49400), 330 (25300); Absorptionsbeginn bei ca. 600; (Ethanol): 455 (sh, 1010), 373 (50700), 359 (43900), 330 (sh, 203000); Absorptionsbeginn bei ca. 600 nm. – IR (KBr) (Gemisch): 3100, 3060, 1635, 1620, 1602, 1573, 1450, 1362, 1172, 1102, 1080, 985, 896, 771, 744, 610 cm⁻¹. – ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃) (*E*-Isomeres **17a**): τ = 2.87 (st. s, 6'-H), 3.4–3.6 (m, 2', 3', 4', 5'-H und 8-H), 3.71 (st. d, 4-H), 3.83 (ddd, 3-H), 7.11 (m, 6-H), 7.37 (dd, 1-, 7-H), 7.5–7.6 (m, 2-H); $J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,7} = J_{6,7} = 2.4$, $J_{2,3} = 4.5$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{3,8} = 1.5$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{4,8} = 1.0$, $J_{8,6'} = 12.5$ Hz. – ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃) (*Z*-Isomeres **17b**): τ = 2.87 (st. d, 6'-H), 3.4–3.6 (m, 2', 3', 4', 5'-H und 8-H), 3.90 (dd, 3-H), 4.24 (ddd, 4-H), 6.58 (m, 6-H), 7.39 (dd, 1-, 7-H), 7.5–7.6 (m, 2-H); $J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,7} = J_{6,7} = 2.4$, $J_{2,3} = 4.5$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{3,8} = 0$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{4,8} = 0$, $J_{6,8} = 1.0$, $J_{8,6'} = 12.5$ Hz.

C₁₄H₁₂ (Gemisch) (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.32 H 6.61

7-(2,4-Cyclopentadien-1-ylidenethyliden)-1,3,5-cycloheptatrien (Vinylloges Sesquifulvalen, Sesquifulvadien, 8-Fulvenyl-heptafulven) (**5**)

Katalysierte Isomerisierung 17a, b → **5**: Die entgaste Lösung von 5.40 g (30.0 mmol) **17a, b** (1:1-Gemisch) in 300 ml wasserfreiem Ether wird unter Zusatz von 292 mg (1.5 mmol, 5 mol-%) Silber-tetrafluoroborat (wasserfrei) 5–10 h (DC-Kontrolle) bei 20°C gerührt. Anschließend filtriert man über eine kurze Aluminiumoxidsäule (basisch, Akt.-Stufe III, 40/5 cm, 550 g, Ether), zieht vorsichtig das Lösungsmittel i. Vak. (Badtemp. 25°C) ab und löst den mit 500 ml Pentan versetzten Rückstand durch Zugabe von möglichst wenig Ether gerade wieder auf. Nach Abkühlen auf -78°C kristallisieren 4.70 g (87%) **5**: tief braunviolette Plättchen mit metallischem Oberflächenglanz, Schmp. 130°C (bei schnellem (5s) Aufheizen) unter Zers. und teilweiser Cyclisierung (**30**).

Photoisomerisierung 17a, b → **5**: Die entgaste Lösung von 360 mg (2.0 mmol) **17a, b** in 300 ml Pentan wird bei -40°C bis zum vollständigen Umsatz (DC) belichtet (Pyrex-Filter; Q 81-Lampe, ca. 4 h). Nach vorsichtigem Einengen (Badtemp. <25°C) auf ca. 10 ml (evtl. ausgefallener Niederschlag wird durch Zugabe von wenig Ether gelöst) chromatographiert man an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 10/2 cm, 15 g Ether/Pentan 1:9). Aus dem auf 20 ml konzentrierten Eluat kristallisieren bei -78°C 200 mg **5** (55%, Rest: Polymere). Ausgehend von 360 mg (2.0 mmol) **17a, b** werden bei Verwendung eines UVW-55-Filters (Wertheim, Durchlässigkeit 310–380 nm) nach ca. 8 h (Totalumsatz) 245 mg **5** (68%, Rest: Polymere) isoliert. Bricht man

die Photolyse (mit UVW-55-Filter) nach 3 h ab (ca. 50% Umsatz) und chromatographiert nach Einengen an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 60/2.5 cm, 120 g Pentan), so eluiert man nach restlichem **17a**, **b** (180 mg, 50%) **150 mg 5** (85%, bez. auf Umsatz).

UV (Isooctan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 450$ (sh, 21000), 424 (41000), 414 (41000), 390 (sh, 26500), 343 (sh, 5080), 327 (3690), 302 (sh, 3630), 283 (sh, 3630), 283 (sh, 4640), 271 (5390), 260 (sh, 5110), 220 (15700); Absorptionsbeginn bei ca. 800 nm ($\epsilon_{500} = 1050$, $\epsilon_{600} = 300$, $\epsilon_{800} = 11$); (vgl. Abb. 2); (Ethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 427$ (43500); (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 430$ nm (41500). – IR (KBr): 3095, 3055, 3020, 2920, 1583, 1570, 1540, 1527, 1451, 1427, 1360, 1250, 1221, 1074, 983, 920, 900, 875, 754, 616, 532 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\tau = 3.20$ (d, 6'-H), 3.33 (m, 2'(3')-H), 3.40 (m, 3'(2')-H), 3.44 (m, 4'-H), 3.66 (m, 5'-H), 3.85 (st. d, 2-H), 3.94 (d, 8-H), 4.33 (st. d, 7-H), 4.57 (m, 4(5)-H), 4.61 (m, 5(4)-H), 4.68 (m, 3-H), 4.77 (m, 6-H); $J_{2,3} = 11.4$, $J_{6,7} = 11.4$, $J_{8,6'} = 12.8$, $J_{2,3'} = 4.9$, $J_{2,4'} = J_{3',4'} = J_{3',5'} = 1.8$, $J_{4',5'} = 4.9$ Hz (vgl. Abb. 3); (180 MHz, CCl_4): $\tau = 3.28$ (d, 6'-H), 3.57 (st. d, 2-H), 3.72–3.80 (m 2'-, 3'-H), 3.85 (m, 4'-H), 4.01 (st. d, 7-H), 4.05 (d, 8-H), 4.10 (m, 5'-H), 4.28–4.55 (m, 3-, 4-, 5-, 6-H); (180 MHz, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$): $\tau = 2.94$ (d, 6'-H), 3.32 (st. d, 2-H), 3.51 (m, 3'-H), 3.58 (m, 2'-H), 3.69 (m, 4'-H), 3.76 (st. d, 7-H), 3.79 (d, 8-H), 3.87 (m, 5'-H), 4.03–4.26 (m, 3-, 4-, 5-, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.83 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.7$ (C-1'), 145.2 (C-1), 142.2 (C-7), 133.6 (C-4(-5)), 133.1 (C-2), 132.6 (C-4'(-5')), 132.5 (C-5(-4)), 131.9 (C-6'), 130.8 (C-3), 130.7 (C-3'), 129.8 (C-6), 125.6 (C-2'), 123.1 (C-8), 118.1 (C-5'(-4')). – MS (70 eV, Proben temp. 35°C): $m/e = 181$ ($\text{M}^+ + \text{H}$, 8%), 180 (M^+ , 63), 179 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100), 178 ($\text{M}^+ - 2\text{H}$, 73), 177 ($\text{M}^+ - 3\text{H}$, 11), 176 ($\text{M}^+ - 4\text{H}$, 11), 166 (6), 165 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 40), 153 (5), 152 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 13), 151 (7), 89 (14), 76 (12), 63 (5),

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.38 H 6.60

Protonierung von 5: Zu der in einer Quarzküvette (1 cm) bei 0°C gerührten Lösung von 0.2 ml Trifluoressigsäure in 3 ml Pentan gibt man 1 ml einer Lösung von ca. 0.3 mg **5** im 100 ml Pentan und registriert sofort das UV/Vis-Spektrum: $\lambda_{\max} = 530$ nm. Die violette Lösung bleibt bei –70°C mehrere Stunden unverändert, verliert aber bei 0°C innerhalb weniger min ihre Farbe. Nach Zugabe der violetten Lösung zu 0.5 ml Triethylamin ist **5** UV-spektroskopisch bzw. im DC nachweisbar.

5 aus 23: Die Lösung von 11.5 g (87.0 mmol) **23** in 300 ml wasserfreiem Methanol wird innerhalb 90 min zu einer bei 0°C gerührten Mischung von 28.8 g (436.0 mmol) Cyclopentadien (frisch destilliert) in 1.5 l einer 5proz. methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung (1.34 mol KOH) getropft. Nach weiteren 30 min gießt man auf ca. 4 l Eiswasser und extrahiert dreimal mit Pentan (einmal 1 l, zweimal 300 ml; schlechte Phasentrennung). Der Pentanextrakt wird mit Magnesiumcarbonat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. an Aluminiumoxid basisch (Akt.-Stufe III, (60/6 cm, 1200 g Ether/Pentan 1:9) chromatographiert. Nach wenig dimerem Cyclopentadien werden in der zweiten, gelbbraunen Fraktion 1.51 g (9.6%) reines **5** eluiert.

(*Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-3-yliden*)acetaldehyd (*8-Formyl-3-methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan*) (**20**): Zu der stetig gerührten Lösung von 20.2 g (200.0 mmol) Diisopropylamin in 150 ml wasserfreiem Ether werden bei –78°C 118 ml einer 1.7 M etherischen Methylithium-Lösung (200.0 mmol CH_3Li) und nach anschließendem Erwärmen auf 0°C langsam die Lösung von 25.0 g (200.0 mmol) *N*-Ethylidencyclohexylamin in 100 ml wasserfreiem Ether getropft. Nach 15 min kühlt man wieder auf –78°C ab, tropft die Lösung von 14.3 g (135.0 mmol) **7** in 100 ml wasserfreiem Ether so langsam zu, daß kein Niederschlag bestehen bleibt, rührt weitere 2 h bei 20°C und versetzt mit 1.4 l Eiswasser. Nach Abtrennen der org. Phase und zweimaligem Extrahieren mit je 150 ml Ether werden die das Carbinol **18** enthaltenden Etherphasen vereinigt und sorgfältig mit Na_2SO_4 getrocknet. **18** kann weder durch Destillation bzw. Chromatographie unzersetzt gereinigt noch zur Kristallisation gebracht

werden [$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.05$ (t, 1'-H), 6.33 (br. s, OH), 7.01 (m, 1''-H), 7.28 (d, 2'-H), 7.95 – 9.1 (m, 6 Quadricyclan-H und 10 Cyclohexan-H); $J_{1',2'} = 4.2$ Hz].

Die Lösung von **18** wird nach Zusatz von ca. 280 g Molekularsieb (Perform, 3–4 Å) bei 20°C gerührt, wobei die Dehydratisierung laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle nach 3–4 d beendet ist. Das ebenfalls nicht rein isolierbare Aldimin **19** wird in Lösung weiterverarbeitet [$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 1.93$ (d, 9-H), 3.75 (d, 8-H), 6.75–7.5 (m, 1'-H), 7.9–9.2 (m, 6-Quadricyclan-H und 10 Cyclohexan-H); $J_{8,9} = 9.0$ Hz].

Die etherische Lösung von **19** wird nach Abtrennen des Molekularsiebs auf ca. 150 ml eingengt und an einer kurzen Kieselsäule (40/7 cm, 550 g, Ether) chromatographiert; dabei wird der nach Spaltung von **19** entstandene Aldehyd **20** (zusammen mit wenig **7**) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man bei der anschließenden Destillation i. Vak. zuerst geringe Mengen (0.43 g, 3%) **7** (Sdp. 30°C/0.1 mbar) und danach 12.1 g (70%, bez. auf umgesetztes **7**) **20** (Sdp. 67°C/0.1 mbar); aus Petrolether (30–50°C) bei –30°C lange, farblose Nadeln, Schmp. 52°C.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 313 (sh, 275), 247 nm (24000). – IR (CCl_4): 3080, 2825, 2760, 2720, 1677, 1654, 1622, 1398, 1232, 1104, 1070, 901, 873, 859 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, $\text{CCl}_4 + 5\%$ CDCl_3): $\tau = 0.22$ (d, Formyl-H), 3.72 (d, 8-H), 7.71 (m, 4-H), 7.82 (m, 5-, 6-H (1-, 7-H)), 7.88 (m, 1-, 7-H (5-, 6-H)), 8.27 (m, 2-H); $J_{4,8} = 0.7$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 8.0$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 191.4$ (CO), 177.4 (C-3), 121.1 (C-8), 27.4 (C-4), 21.8 (C-1, -7(C-5, -6)), 21.5 (C-2), 20.4 (C-5, -6(C-1, -7)).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.84 H 6.06

Thermolyse von 20: Die entgaste Lösung von 10.8 g (60.0 mmol) **20** in 300 ml mit basischem Aluminiumoxid behandeltem, wasserfreiem Acetonitril wird im Bombenrohr 3 h bei 130°C gehalten (Totalumsatz, DC). Chromatographie (Kieselgel, 80/5 cm, 550 g, Ether/Pentan 1:1) des nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden roten Öls (Polymeranteil 2.81 g, 26%) liefert in der ersten Fraktion 2.27 g (21%) **22a**, **b** (ca. 1:1; Sdp. 65–68°C/0.07 mbar), in der zweiten Fraktion 5.29 g (49%) **16a**, **b** (ca. 1:1; Sdp. 68–70°C/0.07 mbar) und in der dritten, roten Fraktion 0.43 g (4%) **23**.

Die nachstehenden Geschwindigkeitskonstanten der Umwandlung von **20** wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch bestimmt. Dazu wurden die entgasten, abgeschmolzenen NMR-Proben (CD_3CN ; ca. 10^{-3} M) in einem Lauda NS 15/22-Thermostat ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) aufgeheizt und vor der Messung abgeschreckt; wegen der Komplexität der Spektren wurde nur die Eduktabnahme gegen einen internen Standard gemessen. Die Daten folgen bis mindestens 80proz. Umsatz dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und wurden rechnerisch nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet.

T ($^\circ\text{C}$)	120.0	130.0	140.0	150.0
$10^4 \cdot k_1$	2.38	4.34	9.63	20.63

(*E/Z*)-(Bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-yliden)acetaldehyd ((*E/Z*)-8-Formyl-2-methylenbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien) (**22a**, **b**): UV (Ethanol) (Gemisch): λ_{max} (ϵ) = 296 nm (14800); Absorptionsbeginn bei ca. 450 nm. – IR (Film) (Gemisch): 3120, 3045, 2925, 2740, 1663, 1612, 1582, 1550, 1398, 1260, 1175, 1111, 1062, 860, 781, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) (*E*-Isomeres **22a**): $\tau = 0.19$ (d, Formyl-H), 2.99 (st. d, 3-H), 3.35 (st. d, 4-H), 3.65–3.8 (m, 5-, 6-H), 4.24 (st. d, 8-H), 6.1–6.25 (m, 1-, 5-H); $J_{3,4} = 5.8$, $J_{3,8} = 1.5$, $J_{4,5} = 2.5$, $J_{4,8} = 0.6$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 7.5$ Hz. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4) (*Z*-Isomeres **22b**): $\tau = 0.28$ (d, Formyl-H), 3.44 (dd, 4-H) 3.65–3.8 (m, 5-, 6-H), 3.82 (dd, 3-H), 4.16 (dd, 8-H), 5.75 (m, 1-H), 6.05 (m, 5-H); $J_{1,8} = 2.2$, $J_{3,4} = 5.2$, $J_{3,5} = 2.2$, $J_{4,5} = 2.5$, $J_{8,\text{Formyl-H}} = 7.5$ Hz.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (Gemisch) (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.86 H 5.89

(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)acetaldehyd (8-Formyl-7-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) (**24**): Die Lösung von 264 mg (2.0 mmol) **20** und 100 mg (0.10 mmol, 5 mol-%)

$\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ in 20 ml wasserfreiem Benzol wird 8 h (Totalumsatz, DC) bei 40°C gerührt. Durch PSC (2 Platten, Benzol/Essigester 9:1) wird der Katalysator abgetrennt (1. Zone); die zweite Zone enthält 223 mg (84%) **24**; aus Petrolether (30–50°C) bei –30°C farblose Kristalle, Schmp. 67°C.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 313 (sh, 102), 258 nm (12300). – IR (CCl_4): 3070, 3015, 2825, 2740, 1685, 1677, 1665, 1651, 1628, 1391, 1315, 1186, 1140, 1052, 632 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): τ = 0.36 (d, Formyl-H), 3.13 (m, 2-, 6-H und 3-, 5-H), 5.17 (d, 8-H), 5.44 (m, 4-H), 6.08 (m, 1-H); $J_{4,8}$ = 0.7, $J_{8,\text{Formyl-H}}$ = 8.0 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 191.7 (CO), 186.8 (C-7), 141.3 (C-2, -6(C-3, -5)), 141.0 (C-3, -5(C-2, -6)), 99.0 (C-8), 53.0 (C-4), 47.8 (C-1); $J_{\text{C-2,H}}$ = $J_{\text{C-6,H}}$ = 177, $J_{\text{C-3,H}}$ = $J_{\text{C-5,H}}$ = 177 Hz.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.87 H 6.25

3-(2,4-Cyclopentadien-1-ylidenethyliden)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (8-(1-Methylen-2,4-cyclopentadien-6-yl)-3-methylen-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan) (**25**): Zu der bei 0°C gerührten Lösung von 99 mg (1.5 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 10 ml einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung (5proz., 9 mmol KOH) wird innerhalb von 2 h die Lösung von 66 mg (0.5 mmol) **20** getropft; nach einer weiteren h setzt man 30 ml Wasser zu, extrahiert mit Pentan und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 30/1.5 cm, 40 g, Ether/Pentan 1:9). Nach dimerem Cyclopentadien eluiert man **25** als gelbes Öl: aus Pentan bei –35°C 66 mg (73%) rote Kristalle, Schmp. 110°C (Zers.).

UV (Pentan): λ_{max} (ϵ) = 380 (sh, 690), 347 (23400), 334 (41100), 322 (39800), 310 (sh, 28400); Absorptionsbeginn bei ca. 560; (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 400 (sh, 600), 335 (41000); Absorptionsbeginn bei ca. 560 nm. – IR (KBr): 3100, 3065, 3025, 2920, 1639, 1608, 1460, 1358, 1333, 1230, 1198, 919, 904, 800, 762, 743, 612 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): τ = 2.85 (st. d, 8-H), 3.05 (d, 6'-H), 3.36 (st. d, 3'-H), 3.46 (ddd, 2'-H), 3.55 (st. d, 4'-H), 3.73 (ddd, 5'-H), 7.9–8.05 (m, 1-, 2-, 5-, 6-, 7-H), 8.31 (m, 4-H), $J_{8,6'}$ = 12.0 Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.40 H 6.60

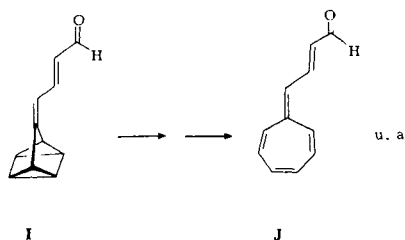
7-(2,4-Cyclopentadien-1-ylidenethyliden)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (8-(1-Methylen-2,4-cyclopentadien-6-yl)-7-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) (**26**) wird analog **25** aus 66 mg (0.50 mmol) **24** und 99 mg (1.5 mmol) Cyclopentadien in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung gewonnen; aus Pentan bei –35°C 71 mg (79%) rote Kristalle, Schmp. 64°C (Zers.).

UV (Pentan): λ_{max} (ϵ) = 375 (550), 335 (22600), 324 (34300), 314 (30900), 301 (20100); Absorptionsbeginn bei ca. 550; (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 390 (sh, 500), 327 (32500); Absorptionsbeginn bei ca. 550 nm. – IR (CCl_4): 3100, 3065, 3005, 1666, 1652, 1607, 1465, 1339, 1298, 1186, 1077, 900, 850, 810 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): τ = 3.05–3.1 (m, 2-, 6-H und 3-, 5-H), 3.17 (st. d, 6'-H), 3.52 (m, 2', 3'-H), 3.58 (st. d, 4'-H), 3.80 (ddd, 5'-H), 4.54 (d, 8-H), 5.70 (m, 4-H), 6.09 (m, 1-H); $J_{8,6'}$ = 11.9 Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.41 H 6.56

Addition von Tetracyanethylen (TCE) an 5: Zu einer Lösung von 2.8 mg (0.015 mmol) **5** in 0.3 ml CDCl_3 gibt man bei 0°C eine Lösung von 1.9 mg (0.015 mmol) TCE in 0.3 ml CDCl_3 und registriert ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (180 MHz, CDCl_3) (u. a. **33**): τ = 3.2–4.2 (m, ca. 9H), 4.3–4.5 (m, ca. 1H, 8-H), 5.2–5.4 (m, ca. 1H), 6.7–6.9 (m, ca. 1H, 8a-H). – Es fehlen die Norbornen-Signale im Bereich von τ = 3.0–3.1 und 5.1–5.5. Nach Zugabe von weiteren 3.8 mg (0.03 mmol) TCE in 0.3 ml CDCl_3 wird erneut spektroskopiert: $^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3) (u. a. **34**): τ = 3.0–3.1 (m, ca. 2H, 5', 6'-H), 3.2–3.7 (m, ca. 5H), 4.3–4.5 (m, ca. 1H), 5.2–5.4 (m, ca. 1H), 5.5–5.7 (m, ca. 2H, 1', 4'-H), 6.7–6.9 (m, ca. 1H).

- 13) 36. Mitteil.: *L. Knothe, H. Prinzbach und E. Hädicke*, Chem. Ber. **114**, 1656 (1981), vorstehend.
- 2) Die Bezifferung erfolgt nach den im Text verwendeten, im exp. Teil in Klammern aufgeführten Trivialbezeichnungen.
- 3) *H. Sauter, B. Gallenkamp und H. Prinzbach*, Chem. Ber. **110**, 1382 (1977).
- 4) *W. v. E. Doering* in Theoretical Organic Chemistry, S. 35, Butterworth, London 1959; *E. A. Matzner*, Ph. D. Thesis, Yale University 1958.
- 5) *H. Prinzbach und W. Rosswog*, Angew. Chem. **73**, 543 (1961); *H. Prinzbach*, Pure Appl. Chem. **28**, 281 (1971); *H. Prinzbach, H. Knöfel und E. Woischnik* in Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity, The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem 1971, S. 269; *J. D. White und T. Furuta*, Synth. Commun. **3**, 459 (1973).
- 6) *M. Neuenschwander und W. K. Schenk*, Chimia **26**, 194 (1972); *W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander*, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975).
- 7) *J. R. Mayer*, Ph. D. Thesis, Yale University 1955.
- 8) *S. Kuroda, M. Oda und Y. Kitahara*, Angew. Chem. **85**, 93 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 76 (1973).
- 9) *S. Kuroda, M. Oda und Y. Kitahara*, Chem. Lett. **1974**, 773.
- 10) *H. J. Lindner, K. Hafner, M. Römer und B. v. Gross*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 731; *E. D. Bergmann, H. Weiler-Felchenfeld und N. Mandel*, Vietnam. Chim. Acta **1966**, 129 [Chem. Abstr. **72**, 295 (1970)].
- 11) *P. R. Story und S. R. Fahrenholtz*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1623 (1965); *R. W. Hoffmann und R. Hirsch*, Liebigs Ann. Chem. **727**, 222 (1969); *R. K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Weinstein*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2347 (1972); *E. Büldt und W. Friedrichsen*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1410.
- 12) *H. Prinzbach, H. Babsch und H. Fritz*, Tetrahedron Lett. **1976**, 2129.
- 13) *L. A. Paquette und G. Zon*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 203 (1974); *M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup*, Chem. Ber. **111**, 2307 (1978).
- 14) *H. Prinzbach, H. Bingmann, A. Beck, D. Hunkler, H. Sauter und E. Hädicke*, Chem. Ber. **114**, 1697 (1981), nachstehend.
- 15) Vorläufige Mitteilung: *H. Babsch und H. Prinzbach*, Tetrahedron Lett. **1978**, 645.
- 16) *K. V. Scherer jr.*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1550 (1963).
- 17) *W. Rosswog*, Dissertation, Univ. Freiburg 1964.
- 18) *H. Prinzbach und H. Sauter*, Tetrahedron Lett. **1974**, 3049.
- 19) *W. v. E. Doering und D. W. Wiley*, Tetrahedron **11**, 183 (1960); *D. J. Bertelli, C. Golino und D. L. Dreyer*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3329 (1964); *D. J. Bertelli*, Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem. **1**, 29 (1973).
- 20) *H. Prinzbach und H. Knöfel*, Angew. Chem. **81**, 900 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 881 (1969); *W. Henslee und R. E. Davis*, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 1511 (1975).
- 21) *G. Wittig und H.-D. Frommeld*, Chem. Ber. **97**, 3548 (1964); *G. Wittig*, Old and New in the Field of Directed Aldol Condensations, Top. Curr. Chem. **67**, 2 (1976).
- 22) *O. Grubner, P. Jirü und M. Rálek*, Molekularsiebe, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.
- 23) *M. Oda und Y. Kitahara*, Chem. Ind. (London) **1969**, 920; vgl. *M. E. Volpin, I. S. Akhrem und D. N. Kursanov*, Izv. Akad. Nauk USSR Otdel. Khim. Nauk **1957**, 1501 [Chem. Abstr. **52**, 7175 c (1958)].
- 24) *H. Babsch, H. Fritz und H. Prinzbach*, Tetrahedron Lett. **1975**, 4677.
- 25) Der zu **23** vinyloge Aldehyd **J** ist das Hauptprodukt (ca. 12%) bei der Thermolyse von **I** bei 140°C in Acetonitril (*O. Schweikert*, Dissertation, Univ. Freiburg 1980).



- ²⁶⁾ P. Yates in *Advances in Alicyclic Chemistry*, Bd. 2, S. 59, Academic Press, N. Y. 1968.
- ²⁷⁾ M. Römer, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1978.
- ²⁸⁾ H. Babsch, Dissertation, Univ. Freiburg 1978; A. Beck, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1979.
- ²⁹⁾ W. G. Dauben und A. J. Kielbania jr., *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7346 (1971).
- ³⁰⁾ J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **11**, 446 (1978).
- ³¹⁾ H. Prinzbach und M. Thyges, *Chem. Ber.* **104**, 2489 (1971); H. Prinzbach und H. Babsch, *Angew. Chem.* **87**, 772 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 783 (1975); H. Prinzbach und H. Babsch, *Heterocycles* **11**, 113 (1978), und dort zit. Lit.
- ³²⁾ J. H. D. Eland und C. J. Danby, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5935.
- ³³⁾ E. Sturm und K. Hafner, *Angew. Chem.* **76**, 862 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 749 (1964); P. S. Straub, D. Meuche und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **49**, 317 (1966); R. Hollenstein, W. v. Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, ebenda **56**, 847 (1973); M. Neuenschwander und R. Iseli, ebenda **60**, 1061 (1977).
- ³⁴⁾ M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1760 (1963); M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger, ebenda **47**, 1022 (1964).
- ³⁵⁾ L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687, und dort zit. Lit.

[275/80]