

Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 42<sup>1)</sup>

## Höhervinyloge Pentafulvalene, Synthesen – Thermolysen

Otto Schweikert, Thomas Netscher, Gabrielle L. McMullen, Lothar Knothe und Horst Prinzbach\*

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

Eingegangen am 5. August 1983

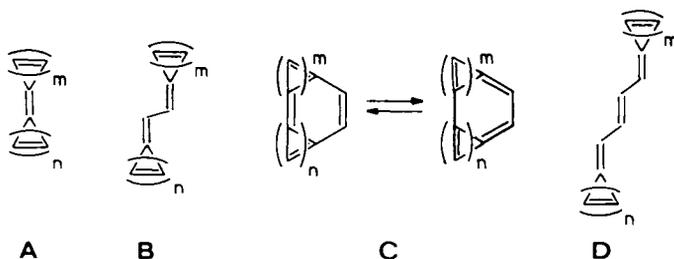
Das (*Z*)-Pentafulvatrien **3**, das (*Z,Z*)-Pentafulvatetraen **5**, das (*E,Z,E*)-Pentafulvapentaen-Derivat **7** sowie die *E*-Isomeren **4/6** wurden synthetisiert. Bei Versuchen zur thermischen Electrocyclisierung in Lösung (50 – 150 °C) sind keine monomeren Produkte nachweisbar. Bei der Gasphasenthermolyse (500 °C) von **3/4** wird ein Gemisch der Vinyldihydroindacene **44/48** erhalten, deren Bildung über Electrocyclisierungsschritte diskutiert wird.

Cyclic Cross-Conjugated Bond Systems, 42<sup>1)</sup>

Higher Vinylogous Pentafulvalenes, Syntheses – Thermolyses

The (*Z*)-pentafulvatriene **3**, the (*Z,Z*)-pentafulvatetraene **5**, the (*E,Z,E*)-pentafulvapentaene derivative **7** as well as the *E*-isomers **4/6** have been synthesised. In experiments in solution (50 – 150 °C) aimed at thermal electrocycloisatation no monomeric products could be identified. Upon thermolysis of **3/4** in the gas phase (500 °C) a mixture of the vinyldihydroindacenes **44/48** is obtained, the formation of which is discussed in terms of electrocycloisatation reactions.

Die cyclisch gekreuzt-konjugierten Fulvalene **A**<sup>2)</sup> – und ihre Heteroanalogen wie z. B. die Tetrathiafulvalene<sup>3)</sup> – waren ursprünglich mit dem Ziel synthetisiert worden, die Qualität der quantenmechanischen Rechenverfahren zu kontrollieren bzw. durch Rückkopplung mit experimentellen Befunden zu verbessern<sup>4)</sup>. Sie wurden erneut aktuell im Zusammenhang mit der Theorie der pericyclischen Reaktionen<sup>5)</sup>. Die abge-

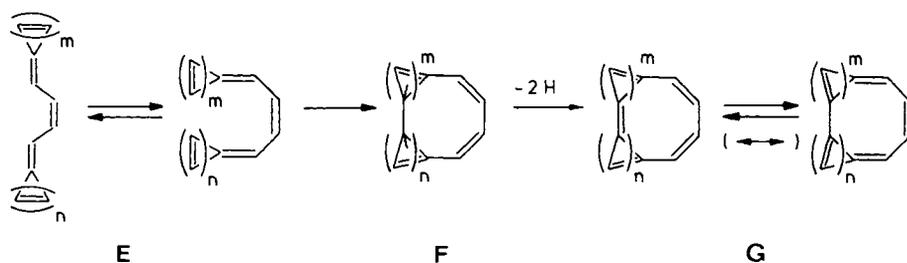


stufte  $\pi$ -Elektronen-Zahl und die speziellen geometrischen Verhältnisse boten die Chance, die Regio- bzw. Stereoselektivität der Cycloadditionen, insbesondere derjeni-

gen unter Beteiligung des gesamten  $\pi$ -Perimeters ( $\alpha,\omega$ ), für  $[4n]$ - bzw.  $[4n + 2]$ -Übergangszustände mit ungewöhnlicher  $\pi$ -Elektronenbeteiligung zu studieren ( $10\pi^2$ ,  $14\pi^6$ ,  $16\pi^7$ ,  $18\pi^8$ ). Solche  $\alpha,\omega$ -Cycloadditionen wurden auch als prinzipieller Zugang zu den angular-anellierten  $\pi$ -Perimeter-Molekülen **C** betrieben.

Für die Synthese der vinylogen Fulvalene **B** (Fulvadiene<sup>9)</sup>) waren ganz ähnliche Fragestellungen maßgebend. Im Vordergrund standen die stereochemischen Aspekte der Elektrocyclisierung, vor allem der  $\alpha,\omega$ -Variante<sup>5,10</sup>, mit den überbrückten Annulenen **C** als Syntheseziel. In den bislang bearbeiteten Fällen mit  $12$ -<sup>9,11</sup>,  $14$ -<sup>12</sup>,  $16$ -<sup>1</sup>,  $18$ -<sup>13</sup> und  $24$ -<sup>14</sup> $\pi$ -Übergangszuständen\*) findet, mit Ausnahme des  $24\pi$ -Beispiels, ausschließlich  $\alpha,\omega$ -Cyclisierung statt, wobei die Stereochemie sterisch gesteuert ist, d. h. unabhängig von den Orbitalsymmetrien konrotatorisch erfolgt. Dabei war die kinetische Begünstigung der intramolekularen Cyclisierung im Hinblick auf die generell geringe thermische Belastbarkeit der Polyene **B** bzw. deren ausgeprägte Polymerisationsneigung ein eher glückhafter Umstand.

Die Ergebnisse mit den Fulvadienen **B** gaben den Anstoß, die Möglichkeit einer  $\alpha,\omega$ -Elektrocyclisierung in den (*Z*)-Fulvatrienen **E** ( $\rightarrow$  **F**) zu überprüfen<sup>15</sup>. Die entsprechenden Cyclisate **F** interessierten als potentielle Vorstufen der neuartigen und gegenüber den chinoiden Vinylogenen **C** eventuell stabileren Annulene **G**. Durch die zusätzliche  $C=C$ -Doppelbindung der Triene **E** waren allerdings gegenüber den Dienen **B** *a priori* kaum kalkulierbare Komplikationen und Risiken eingebaut: (1) Konkurrenz – bei Synthese bzw. Thermolyse – der Isomerisierung in die thermodynamisch stabileren, zur  $\alpha,\omega$ -Cyclisierung nicht fähigen *E*-Isomeren **D**. (2) Verringerte Population der für die  $\alpha,\omega$ -Cyclisierung notwendigen *s-cis,s-cis*-Konformation und damit eventuell Begünstigung der elektrocyclischen Alternativen (Schema 2). (3) Nicht-optimale stereoelektronische Bedingungen und Ausbildung eines stark eingeebneten und deshalb stark winkelgespannten Achtrings mit der Konsequenz ungünstiger kinetischer und thermodynamischer Verhältnisse.

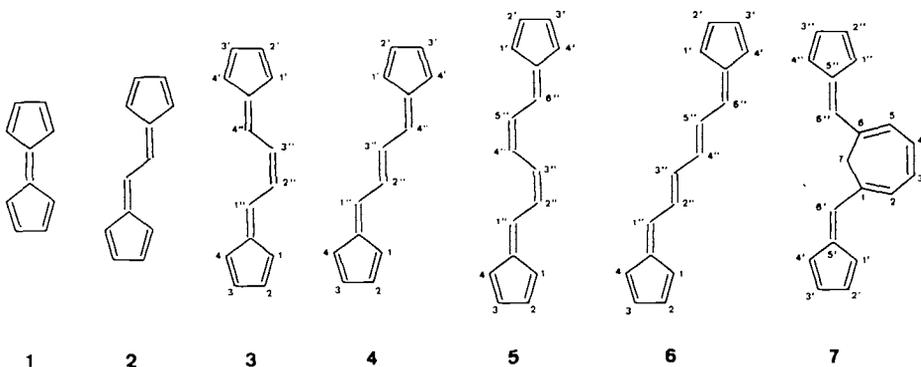


Diese und die beiden nachstehenden Arbeiten beinhalten Untersuchungen mit Pentafulvatrienen (**D**, **E**,  $m = n = 2$ ), Sesquifulvatrienen (**D**,  $m = 2$ ,  $n = 3$ )<sup>16</sup> und Heptafulvatrienen (**D**, **E**,  $m = n = 3$ )<sup>17</sup>. Hierzu ist die Vorbemerkung angebracht, daß die Synthesen nicht optimiert wurden, nachdem sich in orientierenden Thermolyseexperimenten die Nichtrealisierbarkeit der mit der Formel **G** umrissenen präparativ-synthe-

\*)  $20\pi$ -Elektrocyclisierung wurde in einem jüngst synthetisierten  $20\pi$ -Heptahendecafulvadien beobachtet: A. Beck, L. Knothe, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, im Druck.

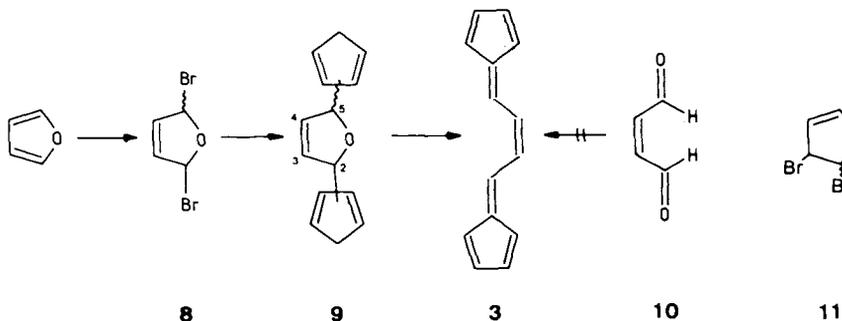
tischen Ziele abzeichnete. Auf die strukturelle Verwandtschaft der *cis*-Fulvatriene **E** mit den [X,6,Y]-Quinarenen und die Probleme bei deren Herstellung sei hingewiesen<sup>18)</sup>.

Die hier vorgelegte Studie mit dem (*Z*)-Pentafulvatrien **3** – dem nächsthöheren Glied der mit dem Pentafulvalen **1**<sup>19)</sup> und Pentafulvadien **2**<sup>11,20)</sup> begonnenen Reihe – haben wir ausgedehnt auf das (*Z,Z*)-Pentafulvatetraen **5** und das (*E,Z,E*)-Pentafulvapaenderivat **7**. Für Vergleichszwecke wurden auch die *E*-Isomeren **4/6** hergestellt. Im Fünfring anellierte Derivate von **4** sind inzwischen bekannt geworden<sup>23)</sup>.



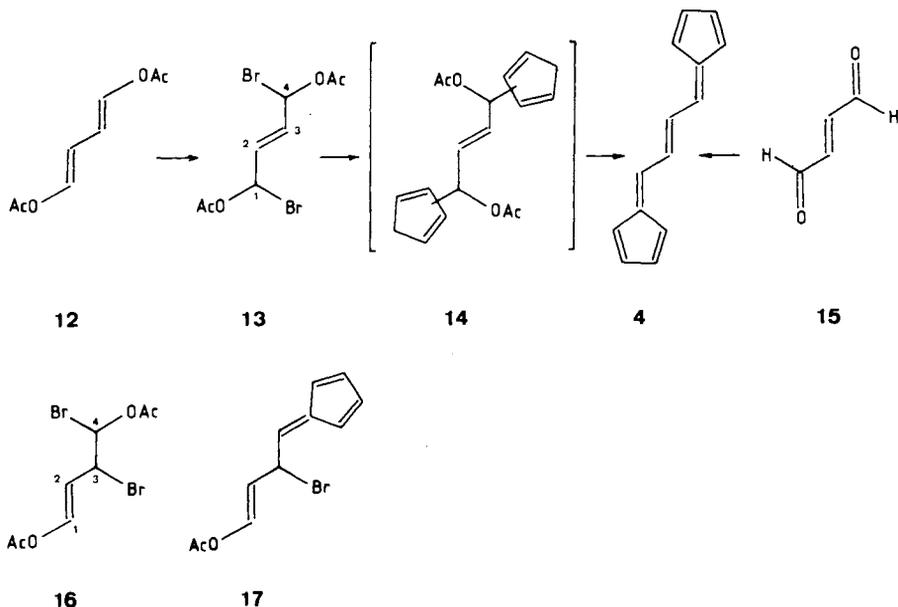
### (*Z/E*)-Pentafulvatriene **3/4**

Im Falle des Fulvadiens **2** war die *Thiele*-Kondensation von Glyoxal mit Cyclopentadien nicht brauchbar<sup>9,11)</sup>. Für Malein- und Fumardialdehyd (**10/15**) bestanden – schon wegen deren hoher Basenempfindlichkeit<sup>24)</sup> – eher noch geringere Chancen einer ergiebigen zweifachen Kondensation. In der Tat ließen sich unter mehrfach variierten Bedingungen – Natriummethanolat/Methanol, Kalium-*tert*-butylat/THF, KOH/Methanol, DBU/Ethanol, zwischen  $-20$  und  $+20^\circ\text{C}$  – die anhand ihrer Farbigkeit auch in geringen Mengen erkennbaren Fulvatriene **3/4** nicht nachweisen. Nur bei der Umsetzung von **15** mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ ) bei  $-40^\circ\text{C}$  entstanden Spuren ( $< 1\%$ ) an **4**. Mit einer Ausbeute von 20–25%, bezogen auf Furan, wurde **3** jedoch über die *cis/trans*-2,5-Dibrom-2,5-dihydrofurane **8** und die *cis/trans*-Dicyclopentadienyl-Derivate **9** gewonnen. Bei diesem Vorgehen muß man



akzeptieren, daß bei der Addition von Brom an Furan bei  $-50^{\circ}\text{C}$  die 2,3-Dibromide **11** mitanfallen und die Trennung wegen der Labilität der Bromide (bei Raumtemperatur entsteht 2-Bromfuran<sup>25)</sup>) ausgeschlossen ist. Nach Zugabe von 2 Äquiv.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$  zum Bromidgemisch ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) läßt sich chromatographisch eine Fraktion (23%) rein isolieren, die laut Massen- bzw.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aus mehreren Isomeren **9** (*cis/trans*; Tautomere) besteht. Schon während der Aufarbeitung erfolgt partielle Dehydratisierung zu **3**. Wird unter Verzicht auf eine Charakterisierung das Rohgemisch **9** bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit überschüssigem Triethylamin behandelt, so läßt sich **3** durch Chromatographie an einer mit basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschickten Kühlmantelsäule ( $-5^{\circ}\text{C}$ ) in einer tiefroten Fraktion abtrennen und danach aus Petrolether bei  $-60^{\circ}\text{C}$  kristallisieren. Eine zügige Aufarbeitung ist allerdings wesentlich für die genannte Ausbeute. Mit Natrium- oder Thalliumcyclopentadienid<sup>26)</sup> wurden keine besseren Ausbeuten erzielt. Laut HPLC-Analyse enthält das Produkt ca. 3% **4**. Vermutlich ist die Isomerisierung bei der Chromatographie (unter Lichteinfluß?) erfolgt.

Für das *E*-Isomere **4** hat sich der Zugang über das 1,4-Diacetoxybutadien **12** bewährt. In Anlehnung an das von *Neuenschwander* zur Synthese substituierter Fulvene<sup>27)</sup> benutzte Verfahren werden nach 1,4-Addition von Brom (**13**) die Cyclopentadienylreste eingeführt (**14**) und unter Basenkatalyse 2 mol Essigsäure eliminiert. Auch hier

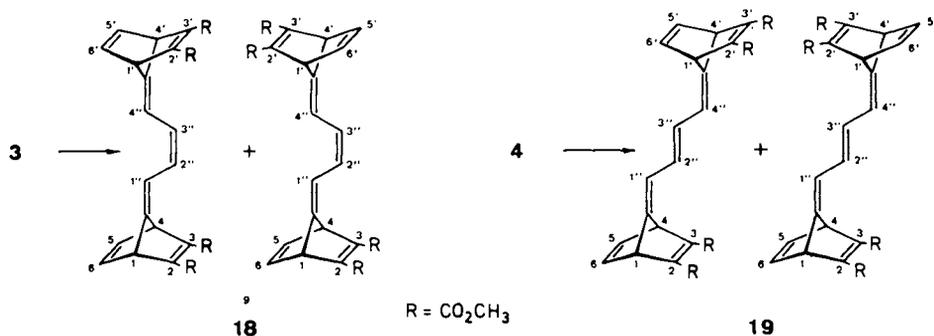


wird in Kauf genommen, daß bei der Bromaddition und bei der Substitution Nebenprodukte (wie **16/17**) auftreten. Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  (Methylenchlorid) entsteht in ca. 90proz. Ausbeute ein öliges, sehr zersetzliches und nicht weiter aufgetrenntes Gemisch der vier 1,4- bzw. 1,2-Dibromide **13/16** ( $^1\text{H-NMR}$ ), deren relative Anteile nicht zuverlässig ermittelt und durch Temperaturvariation auch nicht wesentlich verändert werden konnten. Nach Einwirkung von ca. 3 Äquiv.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$  bei  $-50^{\circ}\text{C}$  und extraktiver

Aufarbeitung unterhalb 0°C sind im DC mindestens drei Komponenten unterscheidbar. Nach Einwirkung von Triethylamin (Rotfärbung) eluiert man unter den bei 3 bewährten Chromatographiebedingungen 4 in einer klar abgesetzten violetten Zone; es kristallisiert aus Petrolether in rotbraunen, metallisch glänzenden Nadeln (durchschnittliche Ausbeute von 30%, bezogen auf 12). Auch hier bringt Natriumcyclopentadienid keine Ausbeuteerhöhung.

Die Fulvatriene 3/4 sind wie alle fulvenoiden Grundgerüste sehr luft- und lichtempfindlich. Kristalline Präparate polymerisieren auch unter Schutzgas bei 20°C innerhalb weniger Stunden, sind aber bei -60°C über Monate haltbar. In ca. 10<sup>-2</sup> M CCl<sub>4</sub>-Lösungen bei Raumtemperatur ist 3 nach 3 Tagen (nach 30 min sind Zersetzungsprodukte erkennbar, <sup>1</sup>H-NMR), 4 nach 7 Tagen völlig polymerisiert; in UV-Konzentration (ca. 10<sup>-4</sup> M) bleiben beide über Tage unverändert (ca. 3% Extinktionsabnahme bei 3 nach 7 d). Dementsprechend zeigen 3/4 klares Schmelzverhalten nur bei raschem (10–15 s) Aufheizen einer unter Argon eingeschmolzenen Probe. Sie sind auf analytischen DC-Platten (Kieselgel, Aluminiumoxid, Sephadex) mit verschiedenen Laufmitteln nicht unterscheidbar, doch gelingt eine zuverlässige Trennung durch HPLC an einer Kieselgelsäule mit Cyclohexan/Benzol als mobiler Phase.

Im Zusammenhang mit dem Bemühen, kinetisch eventuell labile Thermolyseprodukte wie in früheren Fällen über Cycloaddukte<sup>11)</sup> zu identifizieren, war die Reaktivität von 3/4 gegenüber überschüssigem Acetylendicarbonester (als Lösungsmittel) von Interesse. Bei 0°C erhält man nach vollständigem Umsatz (3 d) neben Polymeren in 66- bzw. 74proz. Ausbeute die Bis-[4 + 2]-Addukte (MS) als wahrscheinliches (18) bzw. eindeutiges (19, <sup>13</sup>C-NMR) *syn/anti*-Gemisch.



Die UV/VIS-Spektren von 3/4 (Abb. 1, Tab. 1) sind sehr ähnlich. Die intensive Bande ist wie bei 1 und 2 strukturiert, wobei das Ausmaß der gegenüber 2 bathochromen Verschiebungen (30 bzw. 33 nm) etwa dem des Übergangs von 1 zu 2 (41 nm) entspricht. Das Hauptmaximum fällt langsam ab und überdeckt die – nach den ansonsten nicht sehr zuverlässigen Rechnungen<sup>28,29)</sup> kurzwellig verschobenen – verbotenen längstwelligeren Übergänge. Auffallend gut stimmen die Maxima von 3/4 mit denen des linearen Tetradeceheptaens [ $\lambda_{\text{max}}$  (Isooctan): 390, 368, 350, 332 nm]<sup>30)</sup> überein. Die unter Hochfeldbedingungen und durch Entkopplungsexperimente vollständig analysierten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Schema 1) sind in den Fünfringteilen praktisch gleich, wobei die 1(1')-Protonen unter dem Einfluß der zentralen C=C-Doppelbindung die für

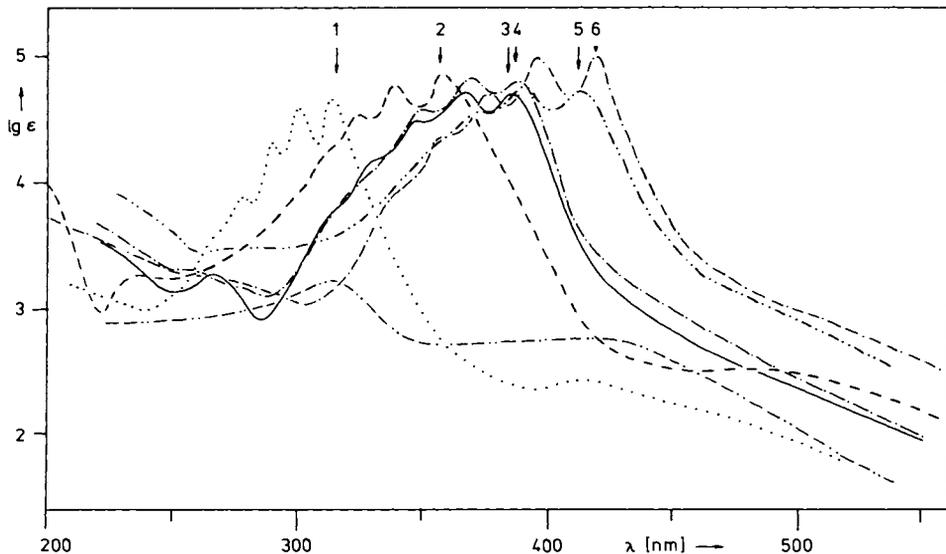


Abb. 1. Elektronenspektren von 1 (.....), 2 (-----) (Pentan), 3 (—), 4 (— · — · —), 5 (-----), 6 (-----) und 7 (-----) (Cyclohexan)

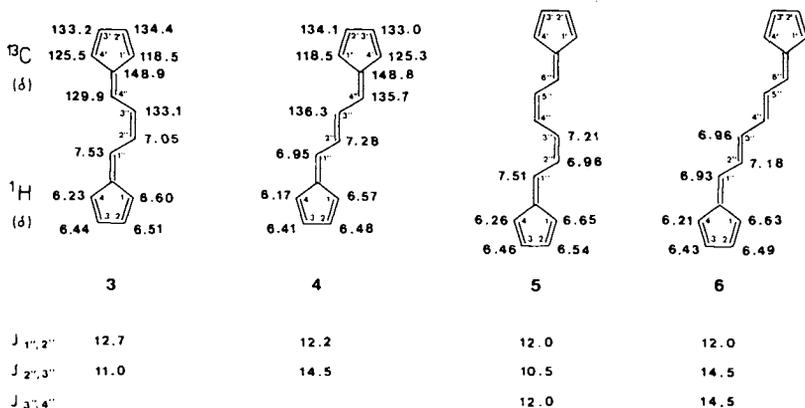
Tab. 1. UV-Daten ( $\lambda$ (nm),  $\log \epsilon$ ) der Pentafulvalene 1–7

1	278 (3.93)	289 (4.30)	300 (4.95)	316 (4.67)	416 (2.01) <sup>a)</sup>
2	310 (4.20)	324 (4.54)	339 (4.78)	357 (4.87)	419 (2.69) <sup>a)</sup>
3	265 (3.27)	330 (4.18)	346 (4.49)	366 (4.71)	387 (4.70) <sup>b)</sup>
	265 (3.22)	328 (4.00)	348 (4.34)	364 (4.55)	384 (4.56) <sup>c)</sup>
4	255 (3.34)	332 (4.12)	350 (4.56)	368 (4.82)	390 (4.81) <sup>b)</sup>
	257 (3.35)	332 (4.12)	351 (4.54)	367 (4.78)	386 (4.81) <sup>c)</sup>
5	353 (4.27)	369 (4.56)	389 (4.78)	412 (4.75) <sup>b)</sup>	
	351	372	388	410 <sup>c)</sup>	
6	359 (4.34)	375 (4.71)	395 (5.00)	419 (5.06) <sup>b)</sup>	
	359	377	396	419 <sup>c)</sup>	
7	315		400 <sup>b)</sup>		

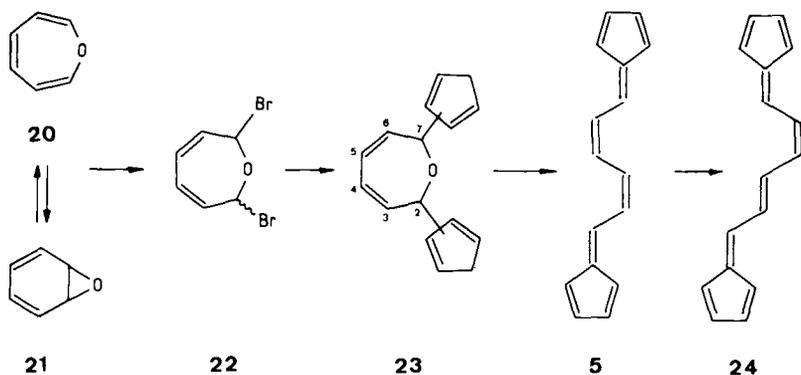
a) Pentan. – b) Cyclohexan. – c) Acetonitril.

Vinylfulvene<sup>31)</sup> übliche paramagnetische Entschirmung erfahren. In einer für lineare *Z/E*-Polyene typischen Weise differieren die chemischen Verschiebungen der inneren Protonenpaare (Anisotropieeffekte bzw. van-der-Waals-Pressung bei 3) und die  $J_{2'',3''}$ -Kopplungen von 11.0 bzw. 14.5 Hz<sup>32)</sup>. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Schema 1) sind die C-1(1')-Signale jeweils deutlich nach hohem Feld abgesetzt; der auffallendste *E/Z*-Unterschied betrifft die 1''(4'')-Signale ( $\Delta\delta = 5.8$  ppm). Mit  $J_{1'',2''}(= J_{3'',4''}) = 12.7$  (12.2) Hz wird das – im *Z*-Gerüst noch ausgeprägtere – Überwiegen der *s-trans*-Konformeren 3 (3') (bzw. 4 (4')) (Schema 2) manifestiert. Praktisch gleiche Fragmentierungsmuster bei jeweils intensivem  $M^{\oplus}$ -Peak werden nach Elektronenbeschuss registriert.

Schema 1

**(Z,Z)/(E,E)-Pentafulvatetraene 5/6**

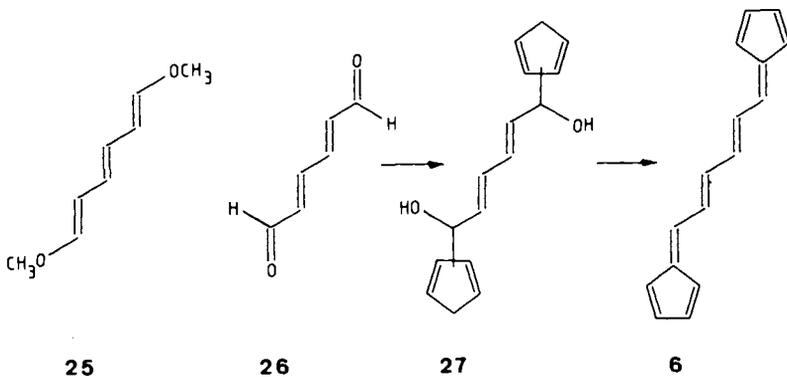
Die Synthese des (Z,Z)-Tetraens **5** wurde in Anlehnung an das Vorgehen bei **3** über die *cis/trans*-2,7-Dibrom-2,7-dihydrooxepine **22** als verkappte (Z,Z)-Mucondialdehyd geplant. Informationen über den Verlauf der Reaktion zwischen dem Oxepin/Benzoloxid-Tautomerenpaar **20/21** (ca. 1:1)<sup>33)</sup> mit Brom lagen jedoch nicht vor. Bekannt war, daß bei Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid in wäßrigem Dimethylsulfoxid der (E,E)-Mucondialdehyd (**26**) gebildet wird (72%)<sup>34)</sup>. Eine Tieftemperatur-Hochfeld-<sup>1</sup>H-NMR-Studie zu diesem Problem ist noch nicht abgeschlossen. Es gibt indes Hinweise, wonach die Addition (–60°C) sehr viel rascher an den Monocyclus und bevorzugt im Sinne einer 1,6-Addition erfolgt<sup>35)</sup>. Die wie bei **13/16** rasche HBr-Eliminierung – mit der Folge einer raschen Zersetzung (u. a. zu Phenol) – läßt sich durch hohe Verdünnung bzw. effiziente Pufferung hintanhaltend. Wird das aus äquivalenten Mengen **20/21**



und Brom bei –60°C erzeugte Bromidgemisch (u. a. **22**) rasch mit ca. 3 Äquiv. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MgBr umgesetzt, so kann aus dem hochzersetzlichen öligen Rückstand durch PSC unter Licht- und Luftausschluß ein durch MS- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten als Isomere-

misch **23** ausgewiesenes Öl (6–10%) isoliert werden. Mit Triethylamin entsteht daraus einheitlich **5**. Vergleichbar bescheiden sind die Ausbeuten (7–10%) bei direkter Basenbehandlung des Rohgemisches **23** und Fraktionierung an der Kühlmantelsäule (wie bei **3**). Das mit der einzigen tiefenfarbigen Zone eluierte und aus Petrolether (–60°C) in rotbraunen Kristallen isolierte **5** zersetzt sich beim schnellen Aufheizen spontan ab ca. 155°C. Beim Einbringen einer unter Argon eingeschmolzenen Probe in ein auf 160°C vorgeheiztes Bad wird ein sauberes Schmelzverhalten beobachtet. Das DC-einheitliche Produkt kann laut HPLC (Kieselgel/Methanol) bis zu 7% des *E,E*-Isomeren **6** und 3% einer weiteren, als *Z,E*-Isomeres **24** angesprochenen Komponente enthalten. Letzteres ist auch im Hochfeld-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in geringen Anteilen erkenntlich. Es wurde nicht geprüft, ob diese partielle Isomerisierung durch sorgfältigeren Lichtausschluß bzw. durch Variation des Säulenmaterials verhindert werden kann. **5** ist in Substanz und in Lösung noch instabiler als **3**.

Für das *E,E*-Isomere **6** mußte – nachdem der Bisenolether **25** nicht zur Verfügung stand – auf den aus **20/21** gewonnenen (*E,E*)-Mucondialdehyd (**26**) zurückgegriffen werden, in Kenntnis der üblicherweise – vgl. **10/15** – nur sehr geringen Ausbeuten der zweifachen Kondensation. Vorteilhaft schien, daß **26** weit weniger basenlabil ist als z. B. **15**. Unter *Thiele*-Bedingungen war **6** nur in Spuren (DC) nachweisbar. Reine kristalline Proben (3–4%) erhält man einmal mehr mit dem Grignard-Reagenz. Die tiefroten, wie **5** hochglänzenden Nadeln zeigen das gleiche Verhalten beim Erhitzen: Zersetzung ab ca. 160–165°C bzw. klares Schmelzen beim Einbringen in ein vorgeheiztes Bad bei ca. 170°C.

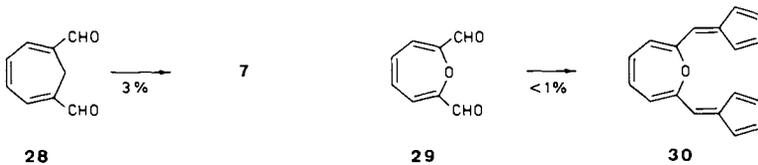


Die UV/VIS-Kurven von **5/6** (Abb. 1, Tab. 1) setzen den von **1/2** und **3/4** bekannten Trend hinsichtlich bathochromer Verschiebung gegenüber **3/4**, Strukturierung und geringfügig kürzerwelligen Maxima für **5** fort. Bemerkenswert ist auch hier die gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des linearen iso- $\pi$ -elektronischen Hexadecaocetans [ $\lambda_{\max}$ (Isooctan): 410, 386, 367, 349 nm]<sup>30</sup>. Die *Z,Z*- bzw. *E,E*-Konfiguration ist wie bei **3/4** durch die in den Hochfeld-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Schema 1) für die zentralen Trieneinheiten ausgewiesenen Verschiebungs- [u. a.  $\Delta\delta_{1''-(6'')-H} = 0.58$  ppm] und Kopplungsunterschiede [ $J_{2'',3''}(J_{4'',5''}) = 10.5$  bzw. 14.5 Hz] gesichert. Aus  $J_{1'',2''}(=J_{5'',6''})$  von jeweils 12.0 und  $J_{3'',4''} = 12.0$  bzw. 14.5 Hz gehen Unterschiede in der Konformerenver-

teilung in dem Sinne hervor, daß bei generell hoher Begünstigung der *s-trans*-Geometrien für **5** die *s-cis*-Anordnung um die C3'' – C4''-Einfachbindung häufiger ist als für **6**. Die Fragmentierungsmuster der Massenspektren ( $M^{\oplus} = 90$  bzw. 100%) sind – bis auf Intensitätsunterschiede – weitgehend ähnlich.

### (*E,Z,E*)-Pentafulvapentaen-Derivat **7**

Für  $18\pi$ -Elektrocyclisierungen ( $\alpha,\omega$ ) schienen auf Grund von Modellvergleichen die aus den Cycloheptatrien- bzw. Oxepin-dialdehyden **28/29** abgeleiteten (*E,Z,E*)-Fulvalene **7/30** geeignet. Unter den bei **3–6** angewandten Bedingungen der Kondensation



bzw. Aufarbeitung konnte das tiefrote, nicht-kristalline und selbst bei  $-60^{\circ}\text{C}$  in Substanz unbeständige **7** in sehr geringer Ausbeute (3%) gewonnen werden. Bei **30** war die Ausbeute (laut DC  $< 1\%$ ) für die Isolierung nicht ausreichend. Das nur qualitativ vermessene UV/VIS-Spektrum von **7** (Abb. 1, Tab. 1) weicht stark von denen der niedrigeren, konformativ beweglicheren Vinylogen ab. Es kann davon ausgegangen werden, daß der Cycloheptatrienring in **7** die ausgeprägte Wannenkongformation des Grundgerüsts beibehält, was die Konjugation im Perimeter entsprechend einschränkt. Die hierfür charakteristischen Kopplungsverhältnisse<sup>36)</sup> konnten wegen der selbst bei 360 MHz unzureichenden Auflösung im  $[\text{D}_6]\text{Aceton-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht exakt bestimmt werden ( $|J_{2,4} + J_{3,4}| = 7.0 \text{ Hz}$ ). Überraschend intensiv ist im Massenspektrum der  $M + 2$ -Peak (81%;  $M^{\oplus} = 90\%$ ).

### Thermolysen

Für Leichtigkeit und Richtung der „symmetrieerlaubten“ Cyclisierung des Fulvaldiens **2** zu **31** ( $E_a = 20 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$ ) sind die effizienten  $\alpha,\omega$ -Überlappungsverhältnisse in der helikal verdrehten, mit geringem Energieaufwand erreichbaren *s-cis*-Konformation **2'** ausschlaggebend. Die Reaktion ist zudem deutlich exotherm. Die



analoge konrotatorische  $14\pi$ -Achtringcyclisierung des Fulvatriens **3** in der *s-cis,s-cis*-Konformation **3''** zu **35** ist nach den MO-Rechnungen (SCF, Abb. 2) von *Michl* und *Jensen*<sup>28)</sup> und Modellabschätzungen (Schema 2) symmetrieverboten und gegenüber der internen Konkurrenz –  $6\pi$ - und  $10\pi$ -Cyclisierung zu **33/34** bzw.  $8\pi$ -Cyclisierung (u. a. in **3'**) zu **32** – stereoelektronisch nicht gleichermaßen favorisiert. Mehr noch als bei **2** scheint der symmetrieerlaubte disrotatorische Modus zu *cis*-**35** sterisch behindert.

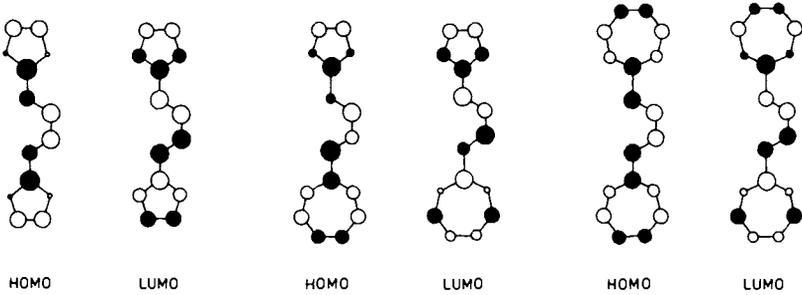
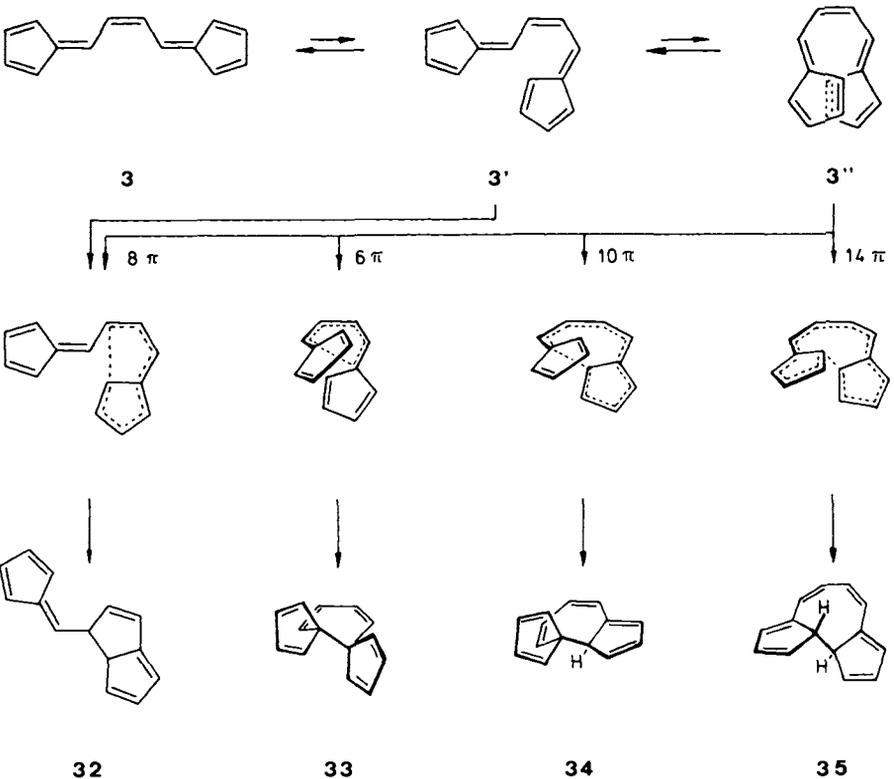


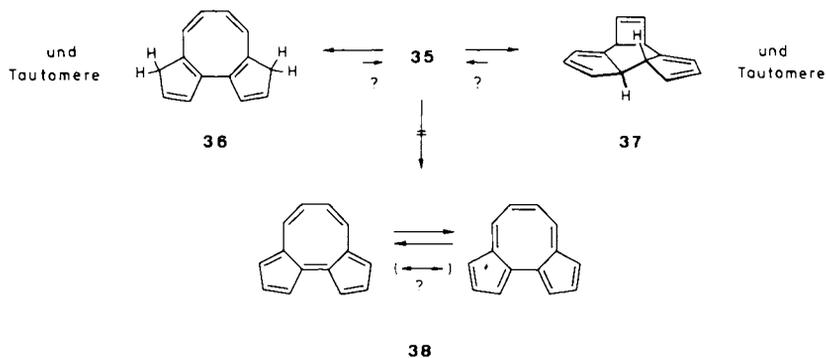
Abb. 2. Grenzorbitale von E ( $m = n = 2$ ;  $m = 2, n = 3$ ;  $m = n = 3$ )

Schema 2

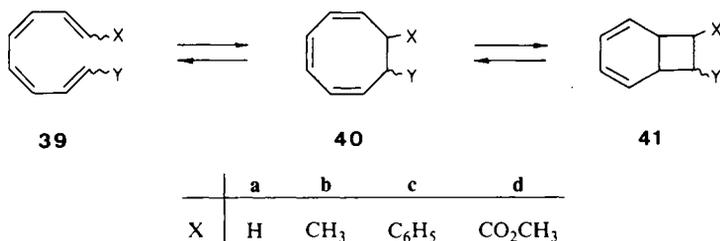


Kaum abschätzbar waren die thermodynamischen Aspekte der Umwandlung **3**  $\rightarrow$  **35**. So war nicht auszuschließen, daß der mit der  $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlung verbundene Enthalpiegewinn geringer sein würde als der Aufwand für die Bildung des eingebneten Bis-methylen-cyclooctadien-Segments<sup>37)</sup> in **35**. Letzteres sollte aber über die bekannt raschen sigmatropen H-Verschiebungen in den Cyclopentadienringen (u. a. zu **36**) oder auch

über die Ringverengung zu **37** dem Gleichgewicht entzogen und dadurch angereichert werden können.



Daß Achtring-8 $\pi$ -Electrocyclisierungen rasch und einheitlich verlaufen können, die Aktivierungsparameter und Gleichgewichtslagen aber massiv substituentenabhängig sind, ist literaturbekannt. Nach *Goldfarb*<sup>38)</sup> cyclisiert das (Z,Z)-Octatetraen **39a** bei 25 °C mit einer Halbwertszeit von 23 s. Erst bei deutlich höheren Temperaturen – v. E. *Doering* und *Roth*<sup>39)</sup> – wird **40a** über die Hexatrien  $\rightarrow$  Cyclohexadien-Isomerisierung irreversibel verbraucht. Auch die von *Huisgen* et al.<sup>40)</sup> systematisch studierten 1,8-Dimethyl-Derivate **39b** gehen rasch und perispezifisch ( $\Delta G^\ddagger = 20.2 - 25.1$  kcal/mol) den konrotatorischen Ringschluß ein, wobei die Methylgruppen neben **40b** (*cis,trans*) einen 11 – 15proz. Gleichgewichtsanteil an **39b** (*E,E;Z,E*) bedingen. Andererseits ist beim Erwärmen (175 °C) von **39c** – *Marvell* et al.<sup>41)</sup> – keiner der Gleichgewichtspartner, von **39d** (40 °C) nur **41d**, direkt nachweisbar<sup>42,43)</sup>.

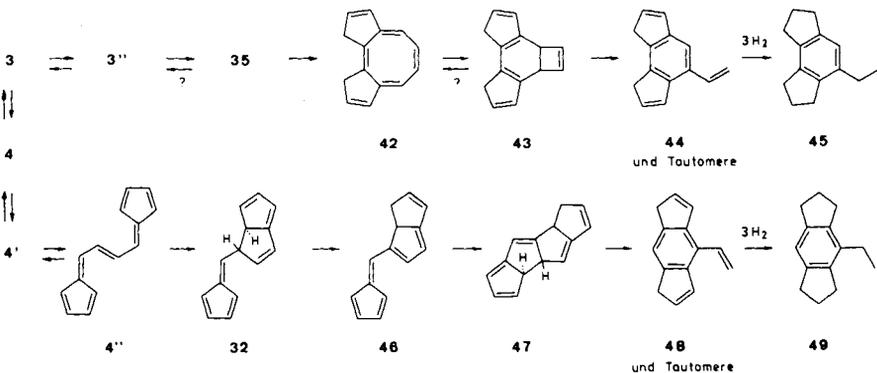


Im Gegensatz zu **2** bleibt **3** in ca.  $10^{-4}$  M (UV-Konzentration) entgasten Lösungen bei 20 °C lange (1 Woche) praktisch unverändert. Bei 110 °C (Toluol) ist die UV-Extinktion nach 40 min auf die Hälfte abgesunken – mit **4** (laut HPLC) als einzigem monomeren Folgeprodukt. Nach 3 h (95proz. Polymerisation) beträgt das **4/3**-Verhältnis 1.9:1.7. Erfolglos blieben alle Bemühungen, in Toluol zwischen 50 und 70 °C und in anderen Lösungsmitteln (Ethanol, Tetrachlormethan, Chloroform, Pyridin und Dimethylformamid) bei jeweils Rückflußtemperatur – auch bei kleinen Umsätzen – ein Cyclisierungsprodukt **35** bzw. **36/37** nachzuweisen. Es ist auch nicht gelungen, das eventuell thermodynamisch benachteiligte **35** wie in früheren Fällen<sup>11)</sup> durch Thermolyse in Acetylcyclohexadien-carbonsäure-dimethylester (ADM) bzw. in Gegenwart von Benzaldehyd/Natriummethanolat abzufangen. Mit ADM wurden unter vielfach variierten Bedingungen immer nur die Addukte **18/19** gefunden. Für das Auftreten eines farbigen

Phenylfulvens aus **36** oder Tautomeren von **37** (z. B. **43**) gab es keinen Hinweis. Nur Polymere, kein tief farbiges  $14\pi$ -Annulen **38**, waren das Ergebnis der Thermolysen in Gegenwart der Oxidationsmittel Iod oder Mangandioxid.

Auf Grund dieser Befunde wurden eher kinetische als thermodynamische Ursachen für die Nichtnachweisbarkeit einer Electrocyclisierung in **3** vermutet. Offensichtlich liegen die Barrieren hierfür derart hoch, daß trotz extremer Verdünnung intermolekulare Reaktionen (mit **3/4**) produktbestimmend werden. Erst unter den drastischen Bedingungen einer Gasphasenthermolysen wird eine signifikante Monomerenausbeute erreicht. Bei apparativen Vorkehrungen, welche eine rasche Sublimation des thermolabilen **3** ermöglichen<sup>1)</sup>, fällt bei  $500^\circ\text{C}$  Ofentemperatur und ca. 0.1 s Kontaktzeit ( $10^{-3}$  Torr) ein gelbliches, an der Luft rasch verharzendes Öl an [64%, bezogen auf sublimiertes Material, bei tieferen bzw. höheren Temperaturen ( $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ) sinkt die Ausbeute rasch ab], welches laut GC/MS-Analyse (25 m Glaskapillarsäule) aus mindestens fünf mit **3** isomeren Komponenten besteht. Deren Massen-Spektren (u. a.  $m/e = 180 \text{ M}^\oplus$ ) sind weitgehend deckungsgleich und denen von **3** (**4**) sehr ähnlich. Ein hinsichtlich Ausbeute und Zusammensetzung entsprechendes Ergebnis bringt die Thermolyse von **4**, wobei die bessere Sublimierbarkeit zu höheren Absolutausbeuten führt. In den sehr komplexen Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der durch HPLC oder GC nicht trennbaren Gemische sind olefinische, benzoide und benzylständige bzw. allylische Wasserstoffe (ca. 7:1:4) ausgewiesen. Im qualitativen UV-Spektrum treten Maxima bei 254, 262 und 278 nm auf. Mit Benzaldehyd/Natriummethanolat entstehen tiefgelbe ( $\lambda_{\text{max}} = 370$ ) Phenylfulvene (DC). Zugabe von *n*-Butyllithium führt zu rascher, über Tage anhaltender Rotfärbung. Nach Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  sind laut  $^1\text{H-NMR}$ -Integration die aliphatischen Wasserstoffe – bei sonst kaum signifikanten Änderungen – zu 50% ausgetauscht. Dies folgt auch aus dem Massen-Spektrum mit einem intensiven  $\text{M} + 2$ -Peak ( $m/e = 182$ ) und schwächeren Signalen bei  $m/e = 183$  und 184. Bei der katalytischen Hydrierung (Pt, Ethylacetat, 1 bar  $\text{H}_2$ ) werden rasch 3 Äquiv.  $\text{H}_2$  aufgenommen; auch unter drastischeren Bedingungen ( $140^\circ\text{C}$ , 25 bar  $\text{H}_2$ ) erfolgt keine weitere  $\text{H}_2$ -Aufnahme. MS- ( $\text{M}^\oplus = 186$ ), UV- ( $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 280 \text{ nm}$  (sh, 4040), 275 (3870)) und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten lassen an den Ethylhexahydroindacen-Strukturen **45/49** (ca. 4:3) wenig Zweifel. Wesentlich dabei ist die gute Übereinstimmung mit den für die *s*- und

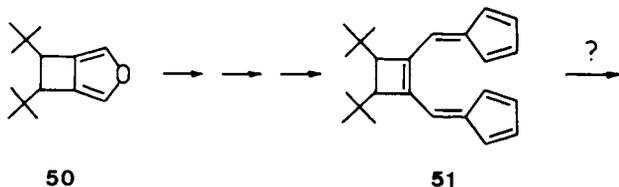
Schema 3



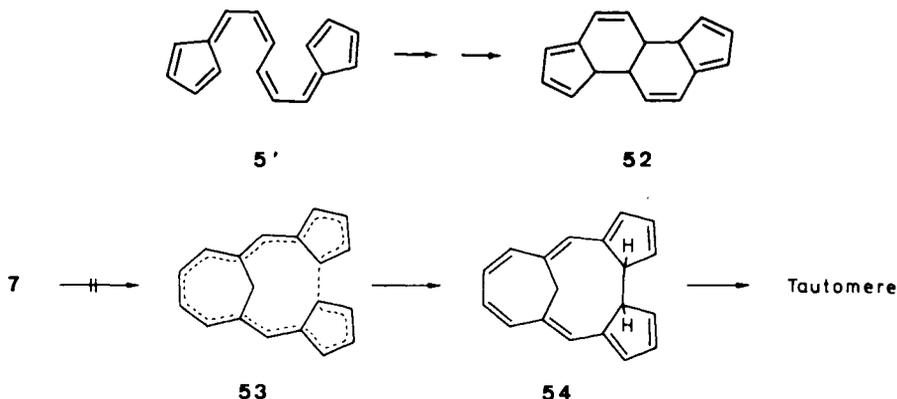
*as*-1,2,3,6,7,8-Hexahydroindacene publizierten NMR-Daten<sup>44)</sup>. Bei den Thermolyseprodukten handelt es sich folglich um die Vinylidihydroindacene **44/48** (mit zwei bzw. drei weiteren Tautomeren).

In Schema 3 ist skizziert, wie **44/48** aus **3** bzw. **4** entstanden sein könnten (vgl. auch Schema 2). Bei einer Isomerisierungsbarriere der mittleren C=C-Doppelbindung in 1,3,5-Hexatrien von 42–44 kcal/mol<sup>45)</sup> wird für **3/4** ein Wert um 40 kcal/mol plausibel. Die deshalb in Lösung bei 135 °C sehr langsame Umwandlung ist bei 500 °C rasch. Aus **3** entsteht unter 14 $\pi$ -Cyclisierung **35** und daraus nach H-Wanderungen (z. B. **42**) und Ringverengung (oder auch in umgekehrter Reihenfolge) das anellierte *as*-Indacenderivat **43**, welches unter Cyclobuten-Öffnung aromatisiert<sup>46)</sup>. **4''** geht zuerst die 8 $\pi$ -Cyclisierung zu **32** ein<sup>47)</sup>, in welchem nach H-Wanderung(en) ein analoger 8 $\pi$ -Ringschluß (**47**) abläuft. Für die nicht sofort einsichtige Umwandlung der inneren Tetrahydropentalen-Einheit zum Styrol (**48**) im folgenden Schritt findet sich in der Literatur ein Beispiel<sup>48)</sup>. Es braucht nicht betont zu werden, daß mit diesen Deutungsversuchen die zur ursprünglichen Zielsetzung passenden Alternativen formuliert wurden.

Nähere mechanistische Informationen könnten die Thermolyse von C-2''(3'')-anellierten bzw. substituierten Derivaten von **3** geben. Ein attraktiver Kandidat ist z. B. das aus dem von Garratt et al. beschriebenen bicyclischen Furan **50**<sup>49)</sup> abgeleitete Fulvalen **51**, in welchem die Aufweitung der Winkel im inneren Trienelement eine sehr viel effizientere  $\alpha,\omega$ -Überlappung erlauben sollte.



Im Falle des Tetraens **5** stand vor allem die in der *s-cis,s-trans,s-cis*-Konformation **5'** sterisch plausible „criss-cross“-Cycloaddition zu **52** zur Debatte. Nach dem Verhalten von **3** überrascht nicht, daß bei den Thermolyseexperimenten in Lösung (10<sup>-4</sup> M, 115 °C) ausschließlich Polymerisation eintrat. Besser schienen die Voraussetzungen für



die  $\alpha,\omega$ -Cyclisierung **7**  $\rightarrow$  **54**, mit der Einschränkung, daß eine wirksame Delokalisierung im  $18\pi$ -Übergangszustand **53** eine erhebliche Einebnung des Siebenrings zur Voraussetzung hätte. Unter gleichen Thermolysebedingungen wie bei **3/4** (in Lösung) sind jedoch keine monomeren Folgeprodukte von **7** gefunden worden.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. G. L. McM. dankt der *Alexander-v.-Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop, nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: Perkin Elmer 457. – UV: Zeiss DMR 21. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Varian EM 390, Bruker WP 80, WM 250, WH 270, HX 360 ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ; wo nicht anders spezifiziert, sind die 90-MHz-Daten angegeben; die durch \* markierten Zuordnungen sind vertauschbar). – MS: Varian-MAT CH-4. – Sämtliche Experimente wurden in entgastem und wasserfreien Lösungsmitteln unter Schutzgas (Ar) durchgeführt.

*Cyclopentadienylmagnesiumbromid*: 5.6 g (0.23 mol) Magnesiumspäne werden in 160 ml wasserfreiem Ether mit einigen Körnchen Iod angeätzt. Danach tropft man die Lösung von 22.0 g (0.20 mol) Ethylbromid (über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet) in 80 ml Ether langsam zu, so daß das Gemisch leicht siedet (Schutzgas). Nach ca. 15 min fügt man 16.0 g (0.24 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zu. Anschließend kocht man ca. 12 h unter Rückfluß. Das teilweise kristallin abgeschiedene Cyclopentadienylmagnesiumbromid wird durch Zugabe von 400 ml wasserfreiem THF (Vorsicht, starke Wärmeentwicklung) in Lösung gebracht und nach Dekantieren von überschüssigem Magnesium in dieser Form eingesetzt.

*(Z)-5,5'-(2-Butendiyliden)bis(1,3-cyclopentadien)* (*(Z)*-Pentafulvatrien) (**3**): Zu einer Lösung von 6.8 g (0.1 mol) Furan in 200 ml THF tropft man unter Rühren bei  $-50^\circ\text{C}$  innerhalb von 3 min 16.0 g (0.1 mol) Brom. Sofort anschließend tropft man zu der leicht roten Lösung unter kräftigem Rühren bei  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.2 mol  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ -Standardlösung. Innerhalb von 15 min läßt man die Temp. auf  $-10^\circ\text{C}$  steigen und gießt das Reaktionsgemisch auf 1 l gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung ( $0^\circ\text{C}$ ). Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßr. Phase mit 200 ml Benzol extrahiert. Man trocknet rasch über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (wobei sich die Lösung kräftig rot färbt), filtriert, versetzt die Lösung mit 1.0 ml Triethylamin und engt i. Vak. ein. Der teilweise kristalline, braunrote Rückstand wird an einer Kühlmantelsäule (bas. Aluminiumoxid, Akt. III, 40/4 cm) bei  $-5^\circ\text{C}$  chromatographiert. Zunächst eluiert man mit Petrolether ( $30-50^\circ\text{C}$ ), bis die rote Zone am Säulenende angelangt ist, danach mit Ether/Petrolether ( $30-50^\circ\text{C}$ -Gemischen (1:2, 1:1 und 2:1, jeweils ca. 500 ml), bis die Proben nach Abziehen des Lösungsmittels nicht mehr kristallisieren. Die vereinigten kristallinen Fraktionen werden in heißem Petrolether ( $100^\circ\text{C}$ ) aufgenommen und bei  $-60^\circ\text{C}$  der Kristallisation überlassen: 3.5–4.5 g (20–25%) **3** als feinkristallines, braunrotes Pulver, das sich bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Argon mehrere Monate lang aufbewahren läßt. Schmp.  $100-105^\circ\text{C}$  (Zers.; bei schnellem Aufheizen im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon). Laut HPLC (Kieselgel, Cyclohexan/Benzol 97:3) enthält die Probe ca. 3% **4**. – IR (KBr): 3100, 3060, 2920, 1605, 1580, 1470, 1425, 1360, 1195, 1075, 980, 915, 900, 810, 765, 620, 460  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 387 (4.70), 366 (4.71), 346 (4.49), 330 (sh, 4.18), 265 nm (3.27); (Acetonitril): 384 (4.56), 364 (4.55), 348 (sh, 4.34), 328 (sh, 4.00), 265 nm (3.22). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4/[\text{D}_6]\text{Aceton}$  1:3, 270 MHz):  $\delta$  = 7.53 (AA'BB', 1'', 4''-H), 7.05 (AA'BB', 2'', 3''-H), 6.60 (mc, 1-, 1'-H), 6.51 (mc, 2-, 2'-H), 6.44 (mc, 3-, 3'-H), 6.23 (mc, 4-, 4'-H);  $J_{1,2} = 5.5$ ,  $J_{1,3} = 1.0$ ,  $J_{1,4} = 2.0$ ,  $J_{1,1''} = 0.5$ ,  $J_{2,3} = 2.0$ ,  $J_{2,4} = 1.5$ ,  $J_{2,1''} = 1.5$ ,  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{3,1''} = 0.5$ ,  $J_{4,1''} = 0$ ,  $J_{1'',2''} = 12.7$ ,  $J_{1'',3''} = -1.2$ ,  $J_{1'',4''} \approx 0$ ,  $J_{2'',3''} = 11.0$  Hz. –

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.9$  (C-5, -5'), 134.4 (C-2, -2'), 133.2 (C-3, -3'), 133.1 (C-2'', -3''), 129.9 (C-1'', -4''), 125.5 (C-4, -4'), 118.5 (C-1, -1'). – MS (70 eV, Probentemp. 55 °C): u. a.  $m/e = 181$  ( $\text{M}^{\oplus} + 1$ , 14%), 180 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 100), 179 (85), 178 (83), 165 (70), 153 (22), 152 (38), 151 (14), 115 (30).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$  (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.45 H 6.57

**2,5-Dicyclopentadienyl-2,5-dihydrofuran (Isomerengemisch) (9):** Zu einer Lösung von 680 mg (10.0 mmol) Furan in 20 ml THF gibt man unter Rühren bei  $-50^\circ\text{C}$  innerhalb von 1 min 1.6 g (10.0 mmol) Brom. Bei  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$  tropft man sofort unter intensivem Rühren eine Lösung von 25.0 mmol  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ -Standardlösung zu, erwärmt in 10 min auf  $0^\circ\text{C}$ , gießt das Gemisch auf 200 ml einer gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung, extrahiert zweimal mit je 50 ml Ether, trocknet und engt i. Vak. ein. Die anfänglich gelbe Lösung wird intensiv rot. Laut DC handelt es sich bei der roten Komponente um **3**. Der ölige Rückstand, der an der Luft spontan verrußen kann, wird durch PSC (Kieselgel, Methylenchlorid/Petrolether (30–50 °C) 1 : 1) unter Argon getrennt: 450 mg (23%) **9** als gelbliches Öl ( $R_F = 0.65$ ) (bei  $R_F = 0.55$  und 0.9 finden sich in geringen Mengen weitere Produkte, die nicht charakterisiert wurden). Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum handelt es sich um ein komplexes Isomerengemisch, das durch DC nicht weiter aufgetrennt werden konnte. – IR (Film): 3110, 3090, 2880, 2850, 1365, 1340, 1250, 1215, 1180, 1055, 950, 890, 860, 825, 775, 745, 720, 680  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.6$ – $6.1$  (m), 5.9–5.45 (m), 4.85–4.6 (m), 4.6–4.4 (m), 3.45–3.05 (m), 3.0–2.75 (m). – MS (70 eV, Probentemp. 20 °C): u. a.  $m/e = 199$  ( $\text{M}^{\oplus} + 1$ , 2%), 198 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 61), 159 (25), 133 (22), 128 (41), 119 (100), 117 (53), 115 (40).

**1,4-Dibrom-2-buten-1,4-diol-diacetat (13) und 3,4-Dibrom-1-buten-1,4-diol-diacetat (16):** Zur Lösung von 3.0 g (17.6 mmol) **12**<sup>50</sup> in 30 ml Methylenchlorid werden bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Rühren 2.8 g (17.6 mmol) Brom getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemp. und Chromatographie an Kieselgel (20/4 cm, Methylenchlorid) erhält man 5.3 g (91%, Rest Polymere) des Isomerengemisches **13/16** als farbloses, zersetzliches Öl. Durch DC konnte das Gemisch nicht weiter aufgetrennt werden. – IR (Film): 3100, 3000, 1770, 1665, 1430, 1370, 1195, 1135, 1105, 1030, 945, 905, 880, 785  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.58$  (d,  $J = 8.5$  Hz), 7.37–7.12 (m), 6.91–6.67 (m), 6.32–6.25 (m), 5.93–4.86 (m), 2.22 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.19 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 (s,  $\text{CH}_3$ ).

**(E)-5,5'-(2-Butendiyliden)bis(1,3-cyclopentadien) ((E)-Pentafulvatrien) (4):** Zur Lösung von 5.3 g (16.0 mmol) des Isomerengemisches **13/16** in 150 ml wasserfreiem THF tropft man unter Rühren bei  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$  innerhalb von ca. 10 min eine Lösung von 55 mmol  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ -Standardlösung. Nach langsamem (15 min) Erwärmen auf ca.  $-20^\circ\text{C}$  gießt man auf 300 ml kalte, gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäbr. Phase noch zweimal mit je 100 ml Benzol extrahiert. Zu dem getrockneten ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) Extrakt gibt man 5 ml Triethylamin. Beim Einengen i. Vak. erfolgt Eliminierung unter starker Rotfärbung der Lösung. Der teilweise kristalline Rückstand wird an bas. Aluminiumoxid (Akt. III, 30/4 cm) mit Petrolether (30–50 °C) chromatographiert. Der Rückstand der roten Zone wird aus wenig Petrolether ( $100^\circ\text{C}$ ) kristallisiert. Bei  $-60^\circ\text{C}$  fallen 800 mg des Fulvalens als metallisch glänzende, dunkelrotbraune, im Durchlicht rotbraune Nadeln aus. Aus der Mutterlauge erhält man weitere 150 mg (zus. 30%). Schmp. 121–125 °C (bei schnellem Aufheizen unter Argon in einer abgeschmolzenen Kapillare). Zu Beginn der Chromatographie beobachtet man eine weitere, langsamere laufende, schwach rot gefärbte Zone, deren Farbintensität zusehends abnimmt und die sich nicht mehr eluieren läßt. Möglicherweise handelt es sich hierbei um ein Fulven des Typs **17**. – IR (KBr): 3100, 3060, 3010, 1615, 1600, 1470, 1385, 1330, 1080, 980, 890, 760, 620  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 390 (4.81), 368 (4.82), 350 (4.56), 332 (sh, 4.12), 255 nm (sh, 3.34); (Acetonitril): 386 (4.81), 367 (4.78), 351 (sh, 4.54), 332 (sh, 4.12), 257 nm (sh, 3.35). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ /[ $\text{D}_6$ ]Aceton 1 : 3, 360 MHz):  $\delta = 7.28$  (AA'BB', 2'', 3''-H), 6.95 (AA'BB', 1'', 4''-H), 6.57 (mc, 1-, 1'-H), 6.48 (mc, 2-, 2'-H), 6.41 (mc, 3-, 3'-H), 6.17 (mc, 4-, 4'-H);  $J_{1,2} = 5.5$ ,  $J_{1,3} = 1.0$ ,

$J_{1,4} \approx 2.0$ ,  $J_{1,1''} \approx 0.5$ ,  $J_{2,3} = 2.0$ ,  $J_{2,4} = 1.0$ ,  $J_{2,1''} \approx 1.5$ ,  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{3,1''} \approx 0.5$ ,  $J_{4,1''} \approx 0$ ,  $J_{1'',2''} = 12.2$ ,  $J_{1'',3''} = -0.7$ ,  $J_{1'',4''} \approx 0.5$ ,  $J_{2'',3''} = 14.5$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.8$  (C-5, -5'), 136.3 (C-2'', -3''), 135.7 (C-1'', -4''), 134.1 (C-2, -2'), 133.0 (C-3, -3'), 125.3 (C-4, -4'), 118.5 (C-1, -1'). – MS (70 eV, Probestemp. 45 °C): u. a.  $m/e = 181$  ( $\text{M}^{\oplus} + 1$ , 15%), 180 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 100), 179 (84), 178 (86), 165 (65), 152 (30), 115 (36).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$  (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.26 H 6.43

(*Z*)-7,7'-(2-Butendiyliiden)bis(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-diethylester) (**18**, *syn/anti*-Gemisch?): Die Lösung von 500 mg (2.78 mmol) **3** in 10.0 g (70.4 mmol) Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (ADM) wird 3 d bei Raumtemp. gehalten. Überschüss. ADM wird bei Raumtemp./ $10^{-5}$  Torr entfernt. PSC des Rückstands (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 4:1) ergibt nach Eluieren der Zone mit  $R_F = 0.6$  950 mg feinkristallines farbloses **18**. Dieses war nur durch Umfällen aus Chloroform mit Methanol zu reinigen, wobei es als feinkristallines Pulver (850 mg, 66%) anfiel. Schmp. 195–200 °C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 1745, 1710, 1620, 1435, 1315, 1280, 1255, 1220, 1195, 1170, 1100, 1040, 780, 760, 740, 730  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 292 (3.54), 279 (3.68), 269 (3.58), 257 nm (sh, 3.36). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.04$  (mc, 5-, 5'-H), 7.01 (mc, 6-, 6'-H), 5.82 (AA'BB', 2'', 3''-H), 5.26 (AA'BB', 1'', 4''-H), 4.53 (mc, 1-, 1'-H), 4.21 (mc, 4-, 4'-H), 3.79 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,4} = 2.0$ ,  $J_{1,5} = 0.7$ ,  $J_{1,6} = 3.0$ ,  $J_{4,5} = 3.0$ ,  $J_{4,6} = 0.7$ ,  $J_{4,1''} = 0.5$ ,  $J_{5,6} = 5.0$ ,  $J_{1'',2''} = 11.7$ ,  $J_{1'',3''} = -1.0$ ,  $J_{1'',4''} = 0.5$ ,  $J_{2'',3''} = 10.5$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168.9$  (C-7, -7'), 164.4 (C=O), 151.6\* (C-2, -2'), 150.3\* (C-3, -3'), 142.2\*\* (C-5, -5'), 141.6\*\* (C-6, -6'), 122.8 (C-2'', -3''), 95.7 (C-1'', -4''), 56.4 (C-1, -1'), 52.1 ( $\text{CH}_3$ ), 51.9 (C-4, -4').

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (464.5) Ber. C 67.23 H 5.21 **18**: Gef. C 65.12 H 5.12

**19**: Gef. C 65.79 H 5.04

(*E*)-7,7'-(2-Butendiyliiden)bis(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester) (**19**, *syn/anti*-Gemisch): Die Lösung von 500 mg (2.78 mmol) **4** in 10.0 g (70.4 mmol) Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester wird 3 d bei Raumtemp. gehalten. Aus der dann farblosen Lösung fällt man durch Zugabe von 30 ml kaltem Methanol 1.1 g **19** als feinen Niederschlag aus. Es gelang nicht, das Produkt umzukristallisieren (z. B. aus Chloroform, Methylenchlorid, Benzol, Ethylacetat, Methanol, Acetonitril, Tetrachlormethan). Nach zweimaligem Umfällen aus Chloroform durch Zugabe von Methanol 950 mg (74%) **19** als farbloses, feinkristallines Pulver; Schmp. 226–227 °C (Zers.). Durch HPLC (Kieselgel, Cyclohexan) ist eine Trennung des *syn/anti*-Gemischs nicht gelungen. – IR (KBr): 2950, 2725, 1710, 1615, 1435, 1360, 1330, 1275, 1220, 1170, 1100, 1040, 970, 815, 765, 750, 740  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 291 (3.66), 278 (3.76), 268 (3.62), 256 nm (sh, 3.36). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.06$  (mc, 5-, 5'-H), 7.00 (mc, 6-, 6'-H), 5.95 (AA'BB', 2'', 3''-H), 5.02 (AA'BB', 1'', 4''-H), 4.52 (mc, 1-, 1'-H), 4.21 (mc, 4-, 4'-H), 3.79 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,4} = 2.0$ ,  $J_{1,5} = 0.7$ ,  $J_{1,6} = 3.0$ ,  $J_{4,5} = 3.0$ ,  $J_{4,6} = 0.7$ ,  $J_{4,1''} = 0.5$ ,  $J_{5,6} = 5.0$ ,  $J_{1'',2''} = 11.7$ ,  $J_{1'',3''} = -1.0$ ,  $J_{1'',4''} = 0.5$ ,  $J_{2'',3''} = 10.5$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168.1$  (C-7, -7'), 164.8 (C=O), 151.85\*, 151.83\* (C-2, -2'), 150.56\*, 150.52\* (C-3, -3'), 142.5\*\* (C-5, -5'), 141.8\*\* (C-6, -6'), 125.9 (C-2'', -3''), 100.5 (C-1'', -4''), 56.3 (C-1, -1'), 52.3 (C-4, -4'), 52.2 ( $\text{CH}_3$ ).

(*Z,Z*)-5,5'-(2,4-Hexadiendiyliiden)bis(1,3-cyclopentadien) (**5**): Zur Lösung von 1.50 g (16.0 mmol) **20/21**<sup>33</sup>) in 50 ml THF gibt man bei –50 bis –60 °C langsam (10 min) 2.55 g (16.0 mmol) Brom, dann unter starkem Rühren innerhalb 10 min eine Lösung von 42.0 mmol  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ -Standardlösung. Man erwärmt innerhalb von ca. 15 min auf –10 °C, gießt auf 100 ml kalte, gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung, trennt die organische Phase ab und extrahiert noch zweimal mit je 50 ml Ether. Die getrocknete organische Phase wird bei 0 °C mit 0.5 ml Triethylamin versetzt (sofort einsetzende Rotfärbung) und i. Vak. bei dieser Temp. eingengt. Der teilkristalline

Rückstand wird in möglichst wenig Ether aufgenommen und die Lösung möglichst rasch an einer Kühlmantelsäule (bas. Aluminiumoxid, Akt. III, 40/4 cm) bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit Petrolether ( $30-50^{\circ}\text{C}$ ) chromatographiert. Man trennt die braunrote Zone unter Ausschluß von Licht ab, engt ein und kristallisiert den Rückstand aus ca. 20 ml Petrolether ( $100^{\circ}\text{C}$ )/Ether (3:1). Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  scheiden sich 230 mg (7%) metallisch glänzende, rotbraune Kristalle von unregelmäßiger Form ab. Diese Probe enthält laut HPLC (Kieselgel, Cyclohexan) ca. 3% *E,Z*- und 7.3% *E,E*-Isomeres. Bei schnellem Aufheizen einer unter Argon eingeschmolzenen Probe erfolgt bei  $155^{\circ}\text{C}$  spontane Zersetzung. Beim Eintauchen in das auf  $160^{\circ}\text{C}$  vorgeheizte Bad zeigt die Substanz klares Schmelzverhalten. – IR (KBr): 3110, 3060, 1600, 1460, 1355, 1240, 1080, 1070, 980, 910, 895, 795, 760, 620,  $470\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 412 (4.75), 389 (4.78), 369 (4.56), 353 nm (sh, 4.27); (Acetonitril): 410, 388, 372 (sh), 351 nm (sh). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, 270 MHz):  $\delta$  = 7.51 (br. d, 1'', 6''-H), 7.21 (br. d, 3'', 4''-H), 6.96 (mc, 2'', 5''-H), 6.65 (mc, 1-, 1'-H), 6.54 (mc, 2-, 2'-H), 6.46 (mc, 3-, 3'-H), 6.26 (mc, 4-, 4'-H);  $J_{1,2} = 5.5$ ,  $J_{1,3} = 1.0$ ,  $J_{1,4} = 2.0$ ,  $J_{1,1''} = 0.5$ ,  $J_{2,3} = 2.0$ ,  $J_{2,4} = 1.5$ ,  $J_{2,1''} = 2.0$ ,  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{3,1''} = 0.5$ ,  $J_{4,1''} \approx 0$ ,  $J_{1'',2''} = 12.0-12.5$ ,  $J_{1'',3''} < 1$ ,  $J_{2'',3''} = 10.5$ ,  $J_{2'',5''} \approx 0.5$ ,  $J_{3'',4''} = 12.0-12.5$ ,  $J_{3'',5''} = -1.0$  Hz. – MS (70 eV, Probestemp.  $85^{\circ}\text{C}$ ): u. a.  $m/e = 207$  ( $\text{M}^{\oplus} + 1$ , 14%), 206 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 88), 205 (100), 204 (35), 203 (70), 202 (56), 191 (95), 190 (93), 189 (71), 178 (55), 165 (89), 115 (46), 89 (34).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$  (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 92.96 H 6.62

**2,7-Dicyclopentadienyl-2,7-dihydrooxepin (23)** (vgl. 5): Vor der Eliminierung mit Triethylamin wird ein Teil des Extrakts über Kieselgel filtriert (5/3 cm, Methylenchlorid). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der stark zersetzliche Rückstand durch PSC unter Argon gereinigt (Kieselgel, Petrolether ( $30-50^{\circ}\text{C}$ )/Ether 1:1,  $R_F = 0.6-0.7$ ). Man isoliert **23** in einer Ausb. von 6% als gelbes, instabiles Öl. Bei der Behandlung mit Triethylamin entsteht ausschließlich **5** (DC). – IR (Film): 3070, 3020, 2960, 2900, 1640, 1585, 1420, 1370, 1320, 1210, 1095, 950, 895, 810, 785, 765, 680  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 6.53–6.18 (m), 6.04–5.21 (m), 4.30–4.19 (m), 3.40–3.22 (m), 3.10–2.85 (m). – MS (70 eV, Probestemp.  $20^{\circ}\text{C}$ ): u. a.  $m/e = 225$  ( $\text{M}^{\oplus} + 1$ , 10%), 224 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 64), 195 (22), 132 (44), 131 (50), 130 (33), 129 (61), 119 (58), 117 (61), 115 (46), 93 (100).

**(*E,E*)-5,5'-(2,4-Hexadienyliden)bis(1,3-cyclopentadien) (6)**: Zur Lösung von 730 mg (7.8 mmol) **26**<sup>34</sup>) in 50 ml THF wird bei ca.  $-50^{\circ}\text{C}$  unter Schutzgas und intensivem Rühren eine Lösung von 12.1 mmol  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ -Standardlösung getropft. Nach langsamem (30 min) Erwärmen auf ca.  $15^{\circ}\text{C}$  gießt man auf 200 ml kalte ( $0^{\circ}\text{C}$ ) gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung, extrahiert dreimal mit je 100 ml Ether und trocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand in 20 ml wasserfreiem Ethanol aufgenommen und die Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  langsam in eine gut gerührte Lösung von 100 mg Natrium in 30 ml Ethanol gegossen. Beim langsamen Erwärmen wird die Lösung bei ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  dunkelrot. Man erwärmt rasch auf  $10^{\circ}\text{C}$ , schüttet auf 200 ml kalte, wäbr. gesätt. Kochsalz-Lösung und extrahiert zweimal mit je 100 ml Ether. Nach Trocknen und Einengen i. Vak. wird der kristalline Rückstand in wenig Ether aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid bas., Akt. III, 40/4 cm). Mit Petrolether ( $30-50^{\circ}\text{C}$ ) eluiert man eine braune Zone, deren Rückstand aus 30 ml Ether/Petrolether ( $100^{\circ}\text{C}$ ) (5:1) kristallisiert. Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  scheiden sich 44 mg **6** (3%) als gut ausgebildete, metallisch glänzende, im Durchlicht rotbraune, transparente Nadeln ab. Schmp.: in abgeschmolzener Kapillare unter Argon bei schnellem Aufheizen ab ca.  $160-165^{\circ}\text{C}$  spontane Zersetzung ohne erkennbaren Schmelzvorgang. Bei  $170^{\circ}\text{C}$  eingetaucht schmilzt die Substanz. – IR (KBr): 3100, 3050, 3010, 1610, 1460, 1370, 1320, 1080, 1000, 980, 890, 760, 620  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 419 (5.06), 395 (5.00), 375 (4.71), 359 nm (sh, 4.34); (Acetonitril): 419, 396, 377, 359 nm (sh). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, 270 MHz):  $\delta$  = 7.18 (mc, 2'', 5''-H), 6.96 (mc, 3'', 4''-H), 6.93 (br. d, 1'', 6''-H), 6.63 (mc, 1-, 1'-H), 6.49 (mc, 2-, 2'-H), 6.43 (mc, 3-, 3'-H), 6.21 (mc, 4-, 4'-H);  $J_{1,2} = 5.5$ ,  $J_{1,3} \approx 1.5$ ,  $J_{1,4} = 2.0$ ,  $J_{1,1''} = 0.5$ ,  $J_{2,3} = 2.0$ ,  $J_{2,4} = 1.5$ ,  $J_{2,1''} = 1.5$ ,  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{3,1''} \approx 0.5$ ,

$J_{4,1''} \approx 0$ ,  $J_{1',2''} = 12.0$ ,  $J_{2',3''} = 14.5$ ,  $J_{2'',4''} \approx -1.0$ ,  $J_{2'',5''} \approx 0$ ,  $J_{3',4''} = 14.5$  Hz. – MS (70 eV, Probestemp. 80 °C): u. a.  $m/e = 207$  ( $M^{\oplus} + 1$ , 16%), 206 ( $M^{\oplus}$ , 100), 205 (69), 204 (23), 203 (43), 202 (31), 191 (47), 190 (44), 189 (36), 178 (23), 165 (27).

$C_{16}H_{14}$  (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 92.90 H 6.43

*1,6-Di-6'-fulvenyl-1,3,5-cycloheptatrien (7)*: Zur Lösung von 500 mg (3.4 mmol) **28**<sup>51</sup>) in 100 ml THF tropft man bei  $-50^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 9.0 mmol  $C_5H_5MgBr$ -Standardlösung. Nach langsamem (20 min) Erwärmen auf  $10^{\circ}\text{C}$  wird wie üblich aufgearbeitet. Das feste Rohprodukt wird, in wenig Ethanol gelöst, bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 100 mg Natrium in 200 ml Ethanol gegeben. Man erwärmt auf  $0^{\circ}\text{C}$  und schüttet auf gesätt. wäbr. Natriumchlorid-Lösung. Nach dreimaliger Extraktion mit je 50 ml Ether und Trocknen filtriert man über eine kurze  $Al_2O_3$ -Säule (bas., Akt. III, 3/3 cm). Nach Einengen i. Vak. wird der braunschwarze Rückstand durch PSC unter Argon (Aluminiumoxid bas., Ether/Petrolether ( $30-50^{\circ}\text{C}$ ) 1:4) gereinigt. Aus der Zone mit  $R_F = 0.4$  eluiert man 24 mg **7** als rotes, zähes, gegen Wärme und Sauerstoff sehr empfindliches Öl. Es konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Aus Petrolether scheiden sich bei  $-60^{\circ}\text{C}$  nach längerer Zeit feine Tröpfchen von  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reinem **7** ab (24 mg, 3%). – IR ( $CCl_4$ ): 3060, 3005, 2920, 2850, 1590, 1470, 1460, 1360, 1190, 1080, 895, 785, 755,  $615\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (relative Extinktion) = 400 (1.76), 315 nm (2.01). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[D_6]$ Aceton, 360 MHz):  $\delta = 6.86$  (br. s, 6', 6''-H), 6.76 (AA'BB', 3-, 4-H), 6.64 (AA'BB', 2-, 5-H), 6.55 (dt, 1', 1''-H), 6.48 (dq, 2', 2''-H), 6.36 (mc, 3', 3''-H), 6.15 (ddd, 4', 4''-H), 3.13 (s, 7-H);  $|J_{2,4} + J_{3,4}| = 7.0$ ,  $J_{2,6'} \approx 1.0$ ,  $J_{1',2''} = 5.0$ ,  $J_{1',3'} \approx 1-1.5$ ,  $J_{1',4'} \approx 2.0$ ,  $J_{2',3'} \approx 1.5$ ,  $J_{2',6'} \approx 2.0$ ,  $J_{3',4'} = 5.0$  Hz. – MS (70 eV, Probestemp.  $60^{\circ}\text{C}$ ): u. a.  $m/e = 246$  ( $M^{\oplus} + 2$ , 81%), 245 ( $M^{\oplus} + 1$ , 25), 244 ( $M^{\oplus}$ , 90), 243 (45), 230 (57), 229 (81), 228 (57), 227 (42), 226 (32), 215 (51), 202 (55), 201 (62), 181 (32), 180 (40), 179 (77), 178 (60), 167 (32), 166 (38), 165 (100), 153 (23), 152 (36), 115 (28).

*Thermolyse von 3/4*: Eine Lösung von ca. 2 mg **3** in 50 ml Toluol (über Aluminiumoxid, Akt. I, filtriert und unter Stickstoff destilliert) wird unter Argon unter Rückfluß erhitzt. In Abständen von 20 min wird 1.0 ml Lösung entnommen, über eine mit ca. 3 mm Kieselgel beschichtete D 4-Fritte filtriert und mit soviel Toluol nachgewaschen, daß das Probenvolumen 3.0 ml beträgt. Von dieser Lösung werden 20  $\mu\text{l}$  durch HPLC analysiert (analyt. Kieselgelsäule, Cyclohexan/Benzol (97:3), UV-Detektor: 367 nm). Das Ausgangsprodukt enthält ca. 3% **4**, das eine geringfügig längere Retentionszeit als **3** aufweist. **3** zersetzt sich mit einer Halbwertszeit von 40 min. Innerhalb dieser Zeit erhöht sich der Anteil an **4** auf 6%, nach weiteren 30 min auf 7.5%. Nach 3 h sind ca. 95% **3** zerstört; das 4/3-Verhältnis beträgt 1.9:1.7. Während der Kontrollzeit kann neben **4** kein weiteres Produkt nachgewiesen werden. Hierbei wurde die Wellenlänge des Detektors von 280–400 nm in Schritten von 20 mm variiert.

Auch bei der Thermolyse in Toluol bei 90, 70 und  $50^{\circ}\text{C}$  bzw. in Ethanol,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ , Pyridin und DMF (jeweils Rückflußtemp.) wird lediglich die Isomerisierung **3**  $\rightarrow$  **4** beobachtet.

Ca. 1 mg **4**, gelöst in 50 ml Toluol, wird wie bei **3** thermolysiert. Die bei  $115^{\circ}\text{C}$  UV-spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit beträgt 1.5 h. HPL-chromatographisch kann kein definiertes Produkt nachgewiesen werden.

*Thermolyse von 5*: Die Lösung von 5 mg **5** in 50 ml Toluol wird auf  $115^{\circ}\text{C}$  erhitzt. In Zeitabständen von 5 min (Wellenlänge des Detektors 400 nm) wird eine Probe (vgl. **3**) durch HPLC analysiert. Das Ausgangsprodukt enthält ca. 7% **6** und ca. 3% einer weiteren Komponente, bei der es sich laut UV-Spektrum sehr wahrscheinlich um das *E,Z*-Isomer handelt ( $\lambda_{\text{max}} = 420\text{ nm}$ ). Die Halbwertszeit von **5** beträgt 9.5 min. Zu Beginn nimmt der *E,Z*-Anteil geringfügig zu, im weiteren Verlauf nehmen beide Nebenprodukte langsam ab. Nach 50 min beträgt das Verhältnis der

Peakflächen  $E,E(6)$ :  $E,Z$ :  $Z,Z(5)$  = 9:4:3. Innerhalb dieser Zeitspanne ist das Edukt 5 zu ca. 95% verbraucht.

#### Gasphasenthermolyse von 3 und 4

3: 100 mg (0.55 mmol) werden bei 500 °C bei einem Druck von  $10^{-3}$  Torr pyrolysiert. Bezüglich der exp. Details vgl. Lit.<sup>1)</sup>. Das Pyrolysat wird mit Methylenchlorid aus der Kühlfalle gespült, der braungelbe Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels durch PSC (Kieselgel, Petrolether (30–50 °C),  $R_F$  = 0.4) gereinigt: 32 mg (32%; 64% bez. auf verdampftes Edukt) 44/48 als gelbstichiges, wärme- und luftempfindliches Öl. In der Apparatur verbleiben ca. 50 mg eines braunschwarzen, nicht flüchtigen Rückstands.

4: 220 mg (1.22 mmol) werden wie oben beschrieben pyrolysiert und aufgearbeitet. Man isoliert 137 mg (62%; 72% bez. auf verdampftes Edukt) an 44/48. In der Apparatur verbleiben 30 mg eines nicht flüchtigen Rückstands.

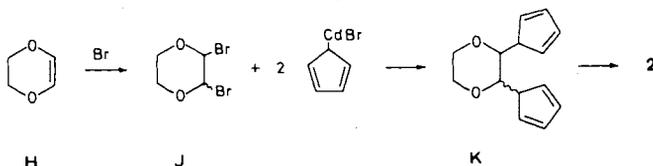
Beide Gemische 44/48 ergeben übereinstimmende <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Gaschromatogramme (25-m-Glaskapillarsäule).

IR (Film): 3100, 3090, 3060, 3020, 3010, 2880, 2760, 1625, 1390, 1120, 990, 945, 915, 900, 860, 790, 700, 675, 630  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 254 (4.36), 262 (sh, 4.32), 278 (sh, 4.05), 325 (sh, 3.18), 345 nm (2.96). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta$  = 7.5–7.3 (m), 7.18–6.8 (m), 6.6–6.4 (m), 5.8–5.58 (m), 5.48 (dd), 5.3–5.18 (m), 3.42–3.3 (m). – MS (70 eV, Proben-temp. 60 °C): u. a.  $m/e$  = 181 ( $M^+$ , +1, 15%), 180 ( $M^+$ , 100), 179 (48), 178 (36).

Thermolyse von 7: Die Lösung von 3 mg 7 in 50 ml Toluol wird auf 115 °C erhitzt. Die HPL-chromatographisch ermittelte Halbwertszeit beträgt 45 min. Weitere Verbindungen lassen sich nicht nachweisen. Bei der <sup>1</sup>H-NMR-Verfolgung (abgeschmolzene Proben von 5 mg 7 in 0.4 ml  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) werden zwischen 80 und 140 °C keine neuen Signale registriert. Auch im DC der Thermolysate sind nur Polymere erkennbar. Folgende Halbwertszeiten wurden abgeschätzt: 1.5 h in  $\text{CDCl}_3$  bei 80 °C, 5 min in  $\text{CDCl}_3$  bei 140 °C, 5 min in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 140 °C.

- <sup>1)</sup> 41. Mittel.: A. Beck, H. Bingmann, S. Kagabu, L. Knothe, E. Hädicke und H. Prinzbach, Chem. Ber. **116**, 1963 (1983).
- <sup>2)</sup> H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **28**, 281 (1971).
- <sup>3)</sup> H. Prinzbach, H. Berger und A. Lüttringhaus, Angew. Chem. **77**, 453 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 435 (1965); H. Prinzbach und E. Futterer, Adv. Heterocycl. Chem. **7**, 39 (1966). Jüngst sind auch die B/D entsprechenden höhervinylogenen Tetrathiafulvalene synthetisiert worden: Z. Yoshida, I. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto und S. Yoneda, Tetrahedron Lett. **1983**, 3469; Z. Yoshida, I. Kawase, H. Awaji und S. Yoneda, ebenda **1983**, 3473.
- <sup>4)</sup> I. Gutman, M. Milun und N. Trinajstić, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1692 (1977); J. Aihara, ebenda **98**, 2750 (1976); L. J. Schaad und B. A. Hess, ebenda **94**, 3068 (1972); M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, ebenda **87**, 685 (1965).
- <sup>5)</sup> K. N. Houk in Pericyclic Reactions II (A. P. Marchand und R. E. Lehr), S. 181, Academic Press, N. Y. 1977; J. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- <sup>6)</sup> H. Prinzbach und H.-W. Schneider, Angew. Chem. **85**, 1112 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1007 (1973); J. D. White und T. Furuta, Synth. Commun. **3**, 459 (1973); V. Blumenstock, nicht publiziert.
- <sup>7)</sup> W. v. E. Doering und G. Schröder zit. in R. B. Woodward in Aromaticity, Chem. Soc. Spec. Publ. **21**, London 1967; I. Erden und D. Kaufmann, Tetrahedron Lett. **1981**, 215.
- <sup>8)</sup> L. Knothe, H. Prinzbach und E. Hädicke, Chem. Ber. **114**, 1656 (1981).
- <sup>9)</sup> H. Sauter und H. Prinzbach, Angew. Chem. **84**, 297 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 296 (1972); R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm und K. Hafner, Tetrahedron Lett. **1982**, 5131; A. Beck, zit. in Lit.<sup>1)</sup>
- <sup>10)</sup> E. N. Marvell, Thermal Electrocyclic Reactions, Academic Press, N. Y. 1980; J. J. Gajewski, Hydrocarbon Thermal Isomerisations, Academic Press, N. Y. 1981.

- 11) *H. Sauter, B. Gallenkamp und H. Prinzbach*, Chem. Ber. **110**, 1382 (1977).  
 12) *H. Prinzbach, H. Bingmann, A. Beck, D. Hunkler, H. Sauter und E. Hädicke*, Chem. Ber. **114**, 1697 (1981).  
 13) *A. Beck, L. Knothe, D. Hunkler und H. Prinzbach*, Tetrahedron Lett. **1982**, 2431.  
 14) *A. Beck*, Dissertation, Univ. Freiburg 1983; *A. Beck, D. Hunkler und H. Prinzbach*, Tetrahedron Lett. **1983**, 2151.  
 15) *O. Schweikert*, Dissertation, Univ. Freiburg 1980.  
 16) *O. Schweikert, T. Netscher, L. Knothe und H. Prinzbach*, Chem. Ber. **117**, 2027 (1984).  
 17) *O. Schweikert, T. Netscher, L. Knothe und H. Prinzbach*, Chem. Ber. **117**, 2045 (1984).  
 18) *T. Sakae, K. Takahashi und K. Takase*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 889, und dort zit. Lit.  
 19) *E. Matzner*, Dissertation, Yale University 1958; *W. v. E. Doering* in Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium, S. 35, Butterworth, London 1959; *R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm und K. Hafner*, Tetrahedron Lett. **1982**, 5131.  
 20) Mit den bei der Synthese von **3**, **4** und **5** gewonnenen Erfahrungen konnte ein besserer Zugang zu **2** erarbeitet werden. Ausgehend von **J**, das quantitativ aus *p*-Dioxen **H** und Brom<sup>21)</sup> zugänglich ist, erhält man mit Cyclopentadienylcadmiumbromid<sup>22)</sup> (Cyclopentadienylmagnesiumbromid liefert unter Eliminierung **H** zurück) 49% **K** (Isomerenmischung), welches mit Natriummethanolat (-20°C) zu **2** (15%) reagiert<sup>15)</sup>.



- 21) *R. K. Summerbell und L. N. Bauer*, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2364 (1935).  
 22) *R. K. Summerbell und L. N. Bauer*, J. Am. Chem. Soc. **58**, 759 (1936); Brit. Pat. 768083 (13. Feb. 1957) [Chem. Abstr. **51**, 15584e (1957)].  
 23) *T. Severin und H. Pehr*, Chem. Ber. **112**, 3559 (1979).  
 24) *A. Wohl und B. Mylo*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 1746 (1912).  
 25) *H. Kröper* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 707, Thieme, Stuttgart 1965.  
 26) *E. J. Corey, U. Koelliker und J. Neuffer*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1489 (1971).  
 27) *M. Neuenschwander und W. K. Schenk*, Chimia **26**, 194 (1972); *W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander*, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975).  
 28) *J. Michl und R. M. Jensen*, Privatmitteilung.  
 29) *M. Klessinger und H. G. Unger*, unveröffentlicht; *H. G. Unger*, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1971.  
 30) *J. H. Merz, P. A. Straub und E. Heilbronner*, Chimia **19**, 302 (1965); *A. D. Mebane*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5227 (1952); *F. Sondheimer, D. A. Ben-Ephraim und R. Wolovsky*, ebenda **83**, 1675 (1961).  
 31) *M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger*, Helv. Chim. Acta **47**, 1022 (1964).  
 32) *P. Albriktsen und R. K. Harris*, Acta Chem. Scand. **27**, 1875 (1973).  
 33) *E. Vogel und H. Günther*, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967); *R. Schubart*, Dissertation, Univ. Köln 1967.  
 34) *S. G. Davies und G. H. Whitham*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 1346.  
 35) *T. Netscher*, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1981.  
 36) *H. Günther und R. Wenzl*, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 389 (1967).  
 37) *Y. Kitahara, M. Oda und H. Miyazaki*, Angew. Chem. **88**, 536 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 487 (1976); *M. Oda, N. Fukazawa und Y. Kitahara*, Tetrahedron Lett. **1977**, 3277; *E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner und J. Lex*, Angew. Chem. **89**, 909 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 871 (1977).  
 38) *T. D. Goldfarb und L. Lindquist*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4588 (1967); *P. Datta, T. D. Goldfarb und R. S. Boiken*, ebenda **91**, 5429 (1969).  
 39) *W. v. E. Doering und W. R. Roth*, Tetrahedron **19**, 715 (1963).  
 40) *R. Huisgen, A. Dahmen und H. Huber*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7130 (1967); Tetrahedron Lett. **1969**, 1461.  
 41) *E. N. Marvell, J. Seubert, G. Vogt, G. Zimmer, G. Moy und J. R. Siegmann*, Tetrahedron **34**, 1323 (1978).

- 42) G. Kaupp und E. Jostkleigreve, *Angew. Chem.* **88**, 812 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 779 (1976).
- 43) K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, R. E. Zipkin und J. Uenishi, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5555 (1982).
- 44) J. Wolinsky und R. B. Login, *J. Org. Chem.* **37**, 121 (1972); H. Meier, E. Müller und H. Suhr, *Tetrahedron* **23**, 3713 (1967); E. Sturm, Dissertation, Univ. München 1964; R. D. Bushick, *J. Org. Chem.* **35**, 2929 (1970).
- 45) W. v. E. Doering und G. H. Beasley, *Tetrahedron* **29**, 2231 (1973); S. W. Orchard und B. A. Thrush, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 14.
- 46) R. D. Miller und M. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1557.
- 47) J. J. Gajewski und C. J. Cavender, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2057.
- 48) T. J. Katz, M. Rosenberger und R. K. O'Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 249 (1964).
- 49) P. J. Garratt und S. B. Neoh, *J. Org. Chem.* **44**, 2667 (1979).
- 50) R. M. Carlson und R. K. Hill, *Org. Synth.* **50**, 24 (1970); W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).
- 51) E. Vogel, H. M. Deger, J. Sombroek, J. Palm, A. Wagner und J. Lex, *Angew. Chem.* **92**, 43 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 41 (1980); E. Vogel, R. Feldmann und H. Düwel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1941.

[271/83]