

7. Fulven-Dimere: Synthese, Strukturbeweis und thermisches Verhalten¹⁾

von **Beat Uebersax**²⁾ und **Markus Neuenschwander**³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und **Hans-Peter Kellerhals**

Spectroscopin AG, Industriestrasse 26, CH-8117 Fällanden

(19. XI. 81)

Fulvene-Dimers: Synthesis, Structure Elucidation and Thermal Behaviour

Summary

In contrast to earlier assumptions, thermal reaction of pure fulvene (**1a**), 6-methylfulvene (**1b**) and 6,6-dimethylfulvene (**1c**) at 22° gives oligomeric mixtures consisting mainly of the *endo*-[4+2]-cycloaddition products **2a**, **2b** and **2c**. Thermal reactivity of the fulvenes decreases strongly in the series **1a** > **1b** > **1c**. While the dimers **2b** and **2c** equilibrate very easily in solution above room temperature with **1b** and **1c**, respectively, **2a** equilibrates with the isomer **5a** (= 1,6-Dimethyliden-3 $\alpha\alpha$,3 $\beta\beta$,6 $\alpha\alpha$,6 $\beta\beta$ -tetrahydro-1-*H*,6-*H*-bi(cyclopentadienylen)). This surprising rearrangement involves a formal 1,3-shift of the 1,2-dihydrofulvene-unit of **2a** (s. *Scheme 4*).

1. Einleitung. – Fulvene sind cyclisch gekreuzt-konjugierte Triene, die bei Cycloadditionen grundsätzlich sowohl als 2 π -, 4 π - und 6 π -Komponente reagieren können. Die präparativen Erfahrungen der letzten Jahrzehnte lehren, dass sich Alkyl- und Arylfulvene sowohl bei der Dimerisierung [3], wie auch bei der Umsetzung mit Dienen wie Cyclopentadienen oder Cyclopentadienonen [4] [5], ausschliesslich im Sinne einer *Diels-Alder*-Reaktion umsetzen und zudem bevorzugt als 2 π -Komponente fungieren.

In neuerer Zeit haben *Houk et al.* eingehende theoretische Untersuchungen über die Periselectivität von Fulvenen bei Cycloadditionen durchgeführt [6]. Aus diesen Arbeiten geht hervor, dass beispielsweise das reaktive Verhalten von Fulvenen und Dienen weitgehend aus Grenzorbitalbetrachtungen abgeschätzt werden kann. So sollten einfache Fulvene bei Reaktionen mit elektronenarmen Dienen vorzugsweise als 2 π -Komponente auftreten, da die Wechselwirkung HOMO

¹⁾ 35. Mitt. über Fulvene und Fulvalene. 34. Mitt.: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

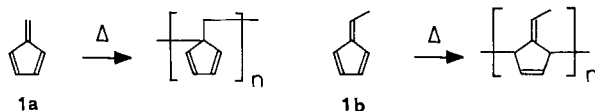
³⁾ Korrespondenzautor.

(Fulven)/LUMO (Dien) wesentlich ist. Andererseits können Fulvene dann als 6π -Komponente in die Reaktion eintreten, wenn die Wechselwirkung LUMO (Fulven)/HOMO (Dien) entscheidend wird (Fall a), oder wenn das Fulven durch Substituenten so verändert wird, dass das NHOMO zum energetisch höchstliegenden besetzten Orbital wird (Fall b). Diese Voraussagen wurden von *Houk et al.* in brillanten Untersuchungen experimentell bestätigt: So setzt sich 6,6-Dimethylfulven mit Dienaminen tatsächlich im Sinne einer [6+4]-Cycloaddition um [7] (Fall a), während umgekehrt das elektronenreiche 6-Dimethylaminofulven mit dem elektronenarmen Thiophendioxid als 6π -Komponente zur Synthese von Azulen herangezogen werden kann [8] (Fall b):

Über das thermische Verhalten von einfachen Fulvenen des Typs **1a-c** ist bisher nur wenig bekannt, obwohl ein erstes «Bisdimethylfulven» bereits 1906 von *Thiele* isoliert worden ist [9]. Für diese Verbindung, die nach monatelangem Stehen von 6,6-Dimethylfulven gewonnen wurde, nahm man nach 1930 ohne Beweis die Struktur eines [4+2]-Cycloaddukts an.

Nach der ersten erfolgreichen Synthese von Fulven (**1a**) und 6-Methylfulven (**1b**) [10] stellten *Thiec & Wiemann* fest, dass sich beide Verbindungen innerhalb von Stunden bis Tagen in ein blassgelbes Gel umwandeln. Wegen der Gelierung der Produkte und basierend auf UV.- und IR.-Untersuchungen wurde angenommen, dass Hochpolymere mit unterschiedlichen Strukturelementen entstanden seien [10] [11].

Schema 1. Strukturvorschläge für Fulven-Polymerisate nach [10] [11]

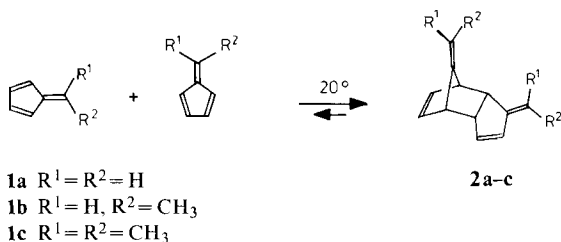


Dabei überraschte uns, dass sich zwei strukturell sehr ähnliche Fulvene in unterschiedlicher (und mechanistisch wenig plausibler) Weise umsetzen. Ferner stellten wir bei der NMR.-spektroskopischen Bestimmung der thermischen Haltbarkeit von Fulven (**1a**) fest, dass die Hypothesen von *Thiec & Wiemann* unhaltbar sind.

Wir legen im folgenden neue Arbeiten über das thermische Verhalten der Fulvene **1a-c** vor.

2. Dimerisierung von Fulvenen bei Raumtemperatur. - Im Anschluss an Untersuchungen über die kationische [12] und anionische Polymerisierung von Fulvenen [13] untersuchten wir die thermische Polymerisierung des Grundkörpers **1a** im NMR.-Spektrometer bei 20°: In Übereinstimmung mit *Thiec & Wiemann* [10] wandelt sich reines **1a** unter Argon innerhalb eines Tages unter weitgehender Entfärbung in einen Gelpfropfen um. Die Umsatzgeschwindigkeit lässt sich bequem NMR.-spektroskopisch bestimmen, wobei die Halbwertszeit bei 20° ca. 3,3 Stunden beträgt. Überraschenderweise beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit zunehmendem Umsatz definierte Produktsignale, die aufgrund der geringen Linienbreite keinesfalls hochpolymeren Verbindungen zukommen können. Nach Extraktion des Gels sowie chromatographischer oder destillativer Aufarbeitung wird mit

Schema 2



bis zu 65% Ausbeute ein sauerstoffempfindliches farbloses Öl isoliert, welches im Kühlschrank kristallisiert.

Reines 6-Methylenfulven (**1b**) setzt sich unter Licht- und O_2 -Ausschluss bei Raumtemperatur wesentlich langsamer um als **1a**. Nach einigen Tagen nimmt die Viskosität der Fulvenlösungen deutlich zu, und laut 1H -NMR.-Spektrum sind 50% des Fulvens bei 22° nach *ca.* 1 Woche umgesetzt. Nach mehreren Wochen bildet sich ebenfalls ein Gelfropfen, der zerrieben und mit CH_2Cl_2 extrahiert wird. Vakuumdestillation des Eindampfungsrückstandes ergibt ein farbloses Öl mit Ausbeuten bis zu 63,5%.

NMR.-Untersuchungen an 6,6-Dimethylfulven (**1c**) bestätigen, dass die thermische Stabilität der Fulvene in der Reihe **1a** < **1b** < **1c** deutlich zunimmt. Wird hochgereinigtes **1c** unter Argon in Ampullen eingeschmolzen bei 22° aufbewahrt, so kann optisch nach einigen Monaten keine Veränderung festgestellt werden. Allerdings sind im 1H -NMR.-Spektrum deutlich die Signale eines Produktes zu erkennen, wobei die Halbwertszeit des Umsatzes *ca.* 8–10 Monate betragen dürfte. Nach einem Jahr⁴⁾ zeigt der im Dunkeln aufbewahrte Ansatz eine deutlich höhere Viskosität sowie eine weniger intensive Gelbfärbung. Nach dem Zusatz von CH_2Cl_2 ⁵⁾ kristallisieren bei -18° farblose Nadeln aus, die nach Umkristallisation in einer Ausbeute von 16% isoliert werden⁵⁾.

3. Strukturaufklärung der Fulven-Dimeren. – Massenspektren und elementaranalytische Daten zeigen, dass die durch thermische Behandlung von **1a–c** gewonnenen Verbindungen Fulven-Dimere sind und strukturell sehr ähnlich aufgebaut sein müssen: In den UV.-Spektren verschiebt sich die längstwellige Bande mit zunehmender Zahl der Methylgruppen wie erwartet bathochrom von 241,5 nm (**2a**) zu 244,5 nm (**2b**) und 255 nm (**2c**). In den bei einer Einlasstemperatur von 20° registrierten Massenspektren ist die relative Intensität der Molekular-Ionen mit 8 bis 3% gering, wobei die der halben Molekelmasse entsprechenden Ionen regelmässig die Basisintensität bilden. Für die Strukturaufklärung sind die 1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren wichtig. Sie zeigen sogleich, dass die Dimeren *Diels-Alder*-Addukte (**2**) sind und erlauben unabhängig eine eindeutige Festlegung der Konfiguration.

⁴⁾ Wird 6,6-Dimethylfulven zur Beschleunigung der Dimerisierung mehrere Monate auf 60° erhitzt, so werden vorwiegend Trimere gebildet (vgl. [14]).

⁵⁾ Da sich das Dimer **2c** bei Zugabe von Lösungsmitteln leicht mit **1c** ins Gleichgewicht setzt, dürfte die effektive Dimer-Ausbeute wesentlich höher liegen.

3.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2c** (Fig. 1) lassen sich ohne Entkopplungsexperimente folgende Signale zuordnen: Die Protonen an der C(5), C(6)-Doppelbindung des Bornenteils absorbieren als *AB*-Teil eines *ABXY*-Systems bei 5,87 und 5,88 ppm. Von den Vinylprotonen des Dihydrofulven-Strukturelements erzeugt H-C(2) ein scharfes Dublett von Dubletten bei 6,25 ppm mit $J(2, 3) = 5,8$ Hz und $J(2, 3a) = 1,7$ Hz. Aufgrund der wesentlich grösseren Kopplung $J(3, 3a)$ sowie Fernkopplungen mit den Methylgruppen an C(10) entspricht H-C(3) dem breiten Multipllett bei 5,65 ppm. Die Protonen H-C(3 a), H-C(4), H-C(7) und H-C(7 a) erzeugen vier Multiplette zwischen 3,7 und 3,0 ppm. Aus der Aufspaltung der Signale kann recht sicher abgeleitet werden, dass die Multiplette bei 3,61 und 3,30 ppm zu H-C(4) und H-C(7), die komplexen Enveloppen bei 3,19 und 3,07 ppm dagegen zu H-C(3 a) und H-C(7 a) gehören. Eine sichere Unterscheidung der beiden Protonenpaare ist jedoch nicht möglich. Im Methylbereich erscheinen die Signale der an C(10) sitzenden Methylgruppen – infolge schwacher Fernkopplungen – als verbreiterte Singulette bei 1,82 und 1,65 ppm, dagegen die beiden Methylgruppen an C(9) als scharfe Singulette bei 1,56 und 1,53 ppm. Entkopplungsexperimente erlauben eine eindeutige Lösung der meisten Zuordnungsprobleme (vgl. Fig. 2). Bei Bestrahlung der Norbornen-Protonen

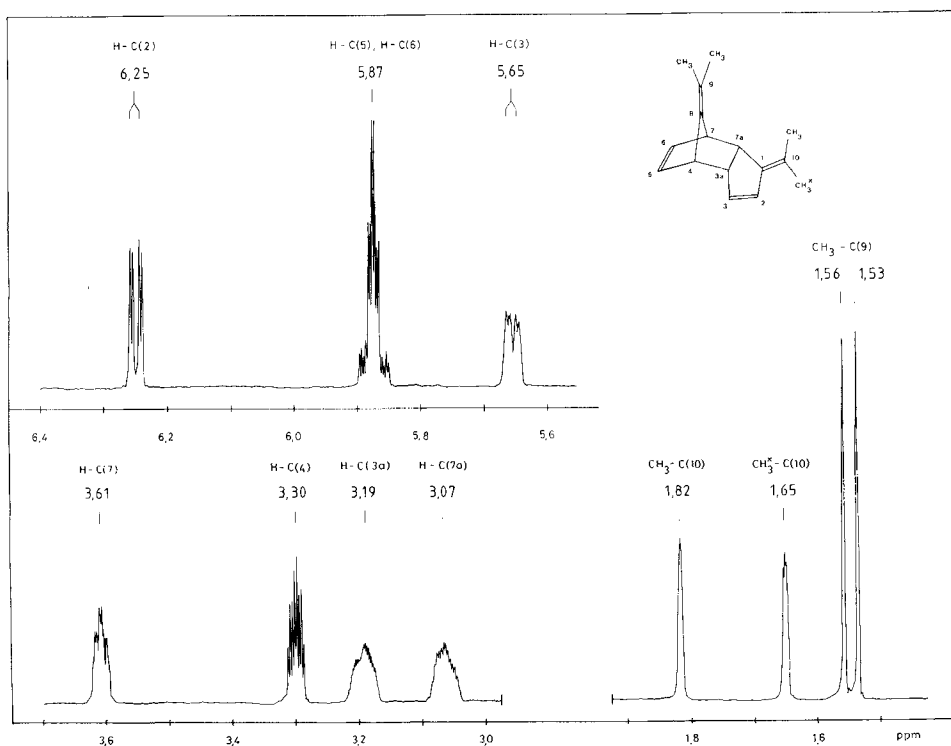


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **2c** (Gedehnte Absorptionsbereiche in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, restliche Bereiche leer)

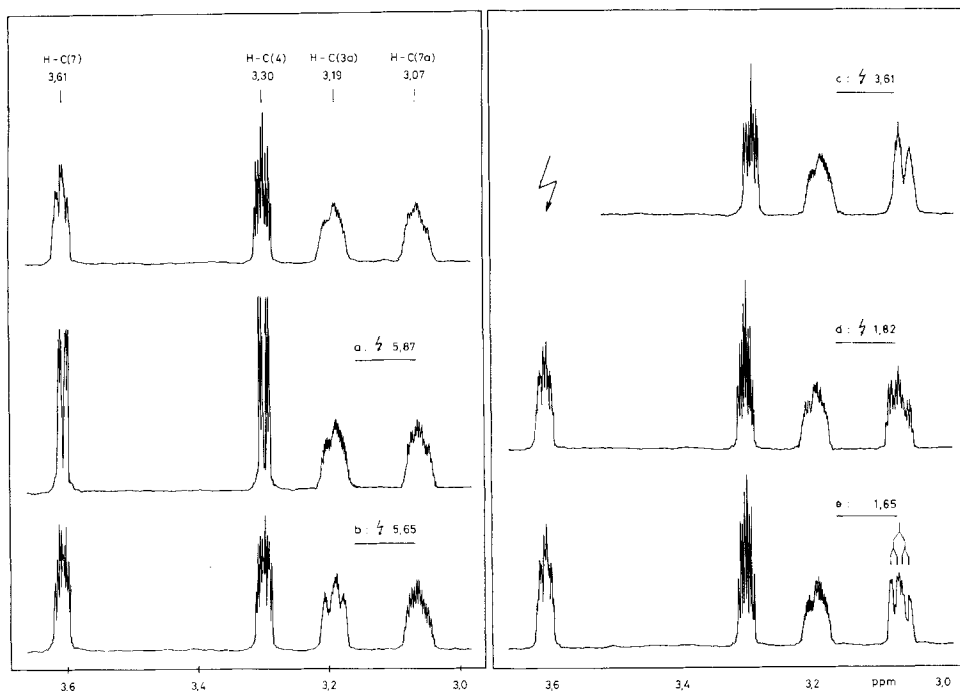


Fig. 2. ^1H -NMR.-Spektrum (400 MHz, Entkopplungsexperimente) von **2c** im Bereich der Alkyl-Methinprotonen

H-C(5) und H-C(6) reduzieren sich die Signale bei 3,61 und 3,30 ppm um eine grosse Kopplung (Fig. 2a). Damit sind H-C(4) und H-C(7) eindeutig zugeordnet, aber noch nicht unterschieden worden. Bei Bestrahlung von H-C(3) wird H-C(2) entkoppelt, gleichzeitig aber auch das Multiplett bei 3,19 ppm stark vereinfacht (Fig. 2b). Somit ist H-C(3a) festgelegt.

Zentrales Experiment ist die Einstrahlung auf das Multiplett bei 3,61 ppm (H-C(4) oder H-C(7)): Würde es sich um H-C(4) handeln, so wäre wiederum eine Vereinfachung von H-C(3a) zu erwarten. Im Gegensatz dazu wird aber das Signal bei 3,07 ppm zu einem Dublett von Multipletten reduziert (Fig. 2c). Somit liegt H-C(7) bei 3,61 ppm und die vier Alkyl-Methinprotonen werden festgelegt. Bei der Entkopplung von H-C(7) erscheinen die Signale von H-C(5) und H-C(6) als *ABX*-System, wobei H-C(6) bei höherer Frequenz liegt als H-C(5).

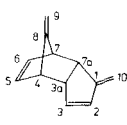
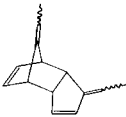
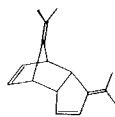
Werden die Kopplungen der CH_3 -Gruppe bei 1,82 ppm gelöst, so wird die Linienbreite der Multiplette von H-C(2) und H-C(3) stark reduziert: Vor allem erscheint H-C(2) als scharfes Dublett von Dubletten. Aber auch die Signale von H-C(3a) und H-C(7a) gewinnen an Auflösung (Fig. 2d). Umgekehrt führt die Bestrahlung der CH_3 -Gruppe bei 1,65 ppm für die Signale von H-C(2) und H-C(3) zu einem kleineren Gewinn an Auflösung als die Einstrahlung bei 1,82 ppm. Dafür wird das Signal von H-C(7a) stark beeinflusst und erscheint in der Form von zwei Dubletten von Multipletten (Fig. 2e). Diese beiden Ent-

kopplungsexperimente sind dann verständlich, wenn das Signal bei 1.82 ppm der Methylgruppe entspricht, die H–C(3) über eine ${}^6J_{\text{Httt}}$ -Kopplung beeinflussen kann; entsprechend würde CH_3^* (s. Fussnote in *Tab. 1*) bei 1,65 ppm liegen und eine beträchtliche Homoallyl-Kopplung mit H–C(7a) eingehen.

Zusammenfassend erlauben die Entkopplungsexperimente eine sichere Zuordnung der meisten Protonenresonanzen. Nur die Methylgruppen an C(9) – welche scharfe Singulette bei 1,56 und 1,53 ppm erzeugen – können nicht unterschieden werden.

Bei 400 MHz kann auch die Konfiguration des [4+2]-Cycloaddukts festgelegt werden: Dabei kommt den Protonen H–C(3a) und H–C(7a) entscheidende Bedeutung zu. Für die *endo*-Anordnung beträgt der Diederwinkel H–C(4)–C(3a)–H sowie H–C(7)–C(7a)–H rund 40° . In Übereinstimmung mit der Erwartung findet man in der Literatur für Kopplungen des Typs $J(4,3a)$ und $J(7,7a)$ Werte im Bereich von 3–4 Hz. Für die *exo*-Anordnung beträgt der analoge Diederwinkel rund 80° , und die Kopplungskonstanten $J(4,3a)$ bzw. $J(7,7a)$ liegen nahe bei 0 Hz. Bei der Entkopplung von H–C(3) fällt auf, dass das Signal von H–C(3a) zu einem breiten Triplett oder Dublett von Dubletten vereinfacht wird, also zwei grosse

Tabelle 1. Gemessene Signallagen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) der Fulven-Dimeren **2a** (400 MHz, D_6 -Aceton), **2b** (80 MHz, CDCl_3) und **2c** (400 MHz, D_6 -Aceton)

			
	2a	2b^{a)}	2c
H–C(2)	6,08	6,29	6,25
H–C(3)	5,88	5,67	5,65
H–C(3a)	~ 3,25	} 2,6–3,7	3,19
H–C(4)	3,03		3,30
H–C(7)	~ 3,26	} 5,96	3,61
H–C(7a)	3,10		3,01
H–C(5)	5,93	} 4,63; 4,66	5,87
H–C(6)	5,96		5,88
H–C(9)	4,20; 4,23 ^{b)}	–	–
H–C(10)	4,77 ^{b)} ; 4,78	5,23	–
H ₃ C–C(9)	–	1,54	1,53; 1,56
H ₃ C–C(10)	–	1,77	1,65 ^{b)} ; 1,82
<i>J</i>	$J(2,3) = 5,75$; $J(2,3a) = 1,7$; $J(3,3a) = 2,6$; $J(3a,4) = 4,5$; $J(3a,7a) = 7,1$; $J(4,5) = 2,9$; $J(4,6) \approx 1,2$; $J(4,7) \approx 1,1$; $J(5,6) = 6,1$; $J(5,7) \approx 1,1$; $J(6,7) = 2,9$; $J(7,7a) = 4,5$; $J(7a,10) \approx J(7a,10^*) \approx 2,0$		$J(2,3) = 5,8$; $J(2,3a) = 1,7$; $J(3,3a) = 2,6$; $J(3a,4) = 4,2$; $J(3a,7a) = 6,8$; $J(4,5) \approx 2,8$; $J(4,6) \approx 1,2$; $J(5,6) = 6,0$; $J(7,7a) \approx 4,3$

a) Laut ${}^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum Gemisch von drei *endo*-Dimeren. Die Tabelle enthält die δ -Werte der intensivsten Signale.

b) In der Formel mit * bezeichnete H-Atome bzw. Methylgruppen.

Kopplungen enthalten muss (Fig. 2b). Wird H-C(7) bestrahlt, so erscheint H-C(7a) als breites Dublett mit $J(3a,7a)=6,8$ Hz (Fig. 2c). Bestrahlt man schliesslich $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ mit einer Zusatzfrequenz, so erscheint H-C(7a) als breites Dublett von Dubletten mit $J(3a,7a)=6,8$ Hz und $J(7,7a)=4,3$ Hz (Fig. 2e). Dies bedeutet, dass das 6,6-Dimethylfulven-Dimere **2c** eindeutig *endo*-Konfiguration aufweist.

In analoger Weise lässt sich das bei 400 MHz gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a** analysieren; auch hier geht die Zuordnung der Signale zweifelsfrei aus Entkopplungsexperimenten hervor. Insbesondere führt die gleichzeitige Bestrahlung der an C(10) sitzenden Protonen zu einem Dublett von Dubletten von H-C(7a): Die grössere Kopplung von 7,1 Hz entspricht $J(3a,7a)$, während die kleinere Kopplung $J(7,7a)=4,5$ Hz die *endo*-Anordnung des Dimeren **2a** beweist (Fig. 3).

Schliesslich geht aus Tabelle 1 hervor, dass sich die dimeren Fulvene **2a-c** durch sehr ähnliche Absorptionslagen auszeichnen. Dies gilt insbesondere für die H-Atome des Skeletts des Tricyclus, während die exocyclischen Protonen wie erwartet substituentenbedingte Lageverschiebungen erfahren. Die *endo*-Konfiguration von **2b** ergibt sich zwingend aus den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren.

3.2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 2). In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Fulven-Dimeren **2a-c** lassen sich die Vinylresonanzen in vielen Fällen leicht zuordnen, während eine vollständige Analyse des Alkyl-C-Bereichs nur bei hoher Magnetfeldstärke mittels einer Reihe von selektiven Entkopplungen möglich wäre. Im Vinyl-

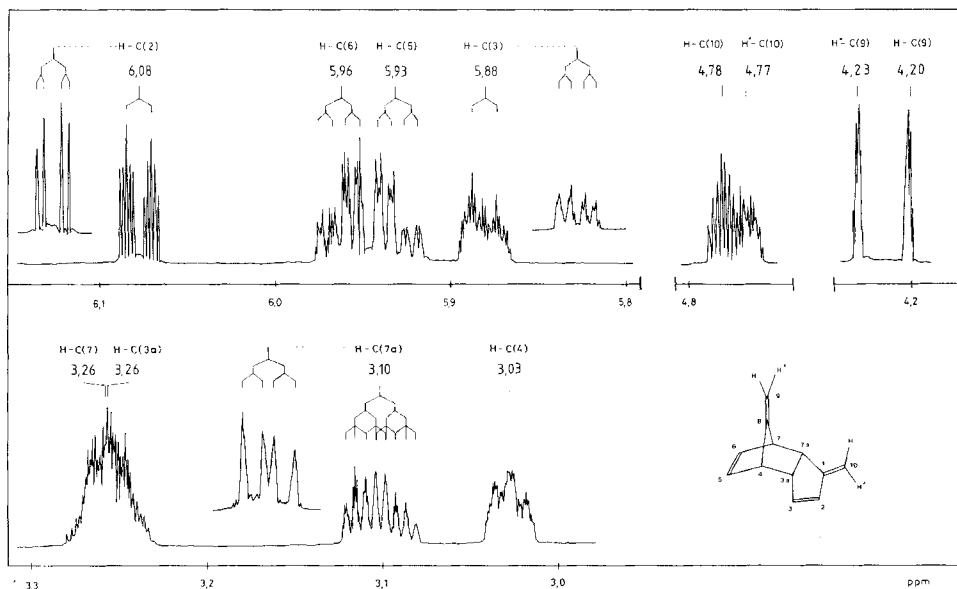













Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz) von **2a** (Gedehnte Absorptionsbereiche in D_6 -Aceton, restliche Bereiche leer. Eingerückt: Vereinfachung der Signale von H-C(2), H-C(3) und H-C(7a) bei Entkopplung von H-C(10) und H-C(10) (s. Tab. 1))

Tabelle 2. Einige ^{13}C -NMR.-Daten der Fulven-Dimeren **2a–c**, verglichen mit denjenigen der Maleinsäure-addukte **3a–c** sowie der Cyclopentadienaddukte **4b** und **4c**

Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(5)	C(6)	C(8)	C(9)	C(10)
 2a	154,2	138,6 ^{a)}	138,4 ^{a)}	132,9	132,9	164,2	91,2	103,7
 <i>endo</i> - 3a	(170,1)	–	(170,1)	135,3	135,3	159,7	95,1	–
 <i>exo</i> - 3a	(170,4)	–	(170,4)	137,2	137,2	153,6	98,7	–
 2b	147,1 147,0 145,7	b)	b)	~ 132,5	~ 132,5	156,1 155,8	100,3 100,2	114,4 113,1 111,4
 4b	147,5 146,2	137,4 ^{b)} 136,4 135,5		132,9 ^{b)} 132,7 132,1 131,6		–	–	114,1 112,7
 <i>endo</i> - 3b	(170,4)	–	(170,4)	135,8 ^{a)}	135,2 ^{a)}	152,2	104,9	–
 <i>exo</i> - 3b	(170,7) ^{a)}	–	(170,6) ^{a)}	137,8 ^{a)}	137,1 ^{a)}	145,8	108,9	–
 2c	139,8	132,7 ^{c)}	134,9 ^{c)}	134,3 ^{c)}	133,3 ^{c)}	149,6	107,4	121,6
 4c	140,4	132,4 ^{a)}	135,0 ^{a)}	133,3	133,3	–	–	121,1
 <i>endo</i> - 3c	170,7	–	170,7	135,7	135,7	146,0	112,5	–
 <i>exo</i> - 3c	171,1	–	171,1	137,8	137,8	139,7	116,7	–

a) Zuordnung austauschbar. b) Zuordnung unmöglich, da Isomerengemisch. c) Zuordnung unsicher.

bereich bewirken zusätzliche exocyclische Methylgruppen an C(9) und C(10) charakteristische Verschiebungen einzelner C-Atome, die mit den bekannten Inkrementenregeln [15] im Einklang stehen: In der Reihe **2a** → **2b** → **2c** erfahren C(9) und C(10) die erwartete Verschiebung nach tieferem Feld, die sich bei **2c** – vermutlich aus sterischen Gründen – etwas abschwächt. Andererseits werden C(1) und C(8) um je rund 7 ppm nach höherem Feld verschoben. Diese gleichmässigen Verschiebungen sprechen dafür, dass alle Fulven-Dimeren dieselbe Konfiguration besitzen⁶⁾.

Zur Festlegung der Konfiguration ist der Vergleich mit den *exo*- und *endo*-konfigurierten Maleinsäureaddukten **3a-c** sinnvoll. Aus *Tabelle 2* geht hervor, dass C(8) bei allen *endo*-Addukten wie erwartet um rund 6,3 ppm tiefer liegt, während C(5) und C(6) und überraschend auch C(9) im Vergleich zu den *exo*-Isomeren eine Hochfeld-Verschiebung von rund 2,0 bzw. 4,0 ppm erfahren.

Vergleicht man nun die Signallageänderungen dieser Schlüssel-C-Atome, so ergibt sich für die Reihe *exo*-Addukt/*endo*-Addukt/Dimeres folgendes Bild: In jeder Reihe (**a**, **b** und **c**) verschiebt sich das Signal von C(8) stetig nach tieferem Feld, während sich diejenigen von C(9) und C(5)/C(6) zunehmend nach höherem Feld verschieben. Damit sprechen die ¹³C-NMR.-Daten dafür, dass die isolierten Fulven-Dimeren eine *endo*-Konfiguration aufweisen. Dieser Befund wird durch die sehr gute Übereinstimmung der Vinylresonanzen der Dimeren **2b** und **2c** mit den *endo*-konfigurierten Cycloaddukten **4b** und **4c** gestützt.

4. Thermisches Verhalten der Fulven-Dimeren. – Zehnprozentige Lösungen der Dimeren **2b** und **2c** färben sich beim Erwärmen in Benzol auf 60–80° tiefgelb. Dabei kann im Falle von **2b** 6-Methylfulven NMR.-spektroskopisch nachgewiesen

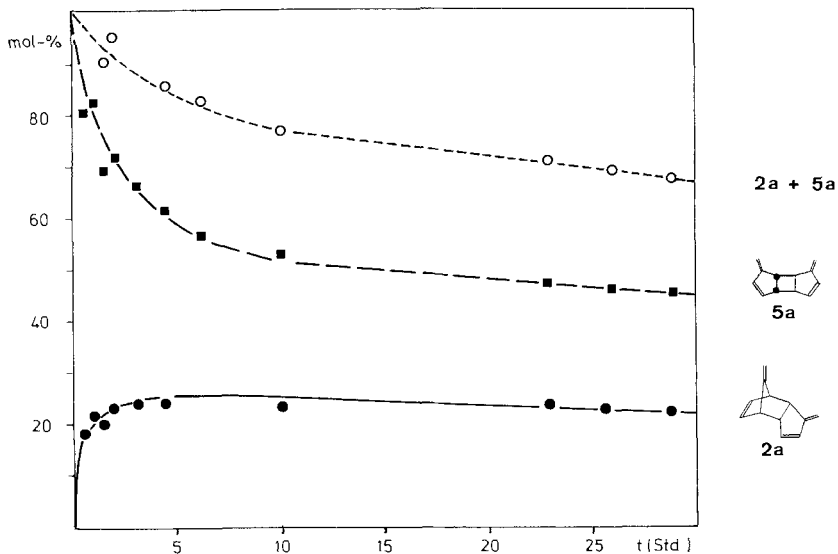


Fig. 4. Einstellung des Gleichgewichts $2a \rightleftharpoons 5a$, ausgehend von **5a** (C_6D_6 , 76°, 10proz. Lösung unter Argon)

⁶⁾ Die Verbindung **2b** besteht aus einem Gemisch von drei *endo*-konfigurierten Dimeren.

werden, während das Gleichgewicht $2c \rightleftharpoons 1c$ völlig auf der Fulvenseite liegt⁴). Somit gehen die Dimeren von 6-Methylfulven und 6,6-Dimethylfulven sehr leicht *Retro-Diels-Alder-Reaktionen* ein. Dagegen konnte die erwartete Isomerisierung $endo-2 \rightleftharpoons exo-2$ bei erhöhter Temperatur nicht beobachtet werden.

Ein völlig anderes Verhalten zeigt dagegen das Fulven-Dimere **2a**: Beim Erwärmen einer 10proz. Lösung in Benzol unter Rückfluss wird nur eine blassgelbe Farbe beobachtet, und **1a** kann NMR.-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Wird die Reaktion bei 76° unter Luft- und Lichtausschluss durchgeführt, so sind nach einiger Zeit neue Signale erkennbar, und nach rund 12 Stunden hat sich ein Gleichgewicht mit einer neuen Verbindung **5a** eingestellt, in welchem $5a/2a = 2,0:1$ ist. Die Umlagerung ist von der Bildung oligomerer und/oder polymerer Produkte begleitet. *Figur 4* zeigt die Einstellung des Gleichgewichts von der Produktseite her.

5. Struktur des Reaktionsprodukts 5a. - Die spektroskopischen Daten zeigen, dass die Reaktion $2a \rightarrow 5a$ in einer Isomerisierung besteht, bei welcher die Symmetrie der Molekel erhöht wird. Dabei stimmen die IR.- und NMR.-Spektren auffallend mit den entsprechenden Absorptionen des 1,2 Dihydrofulven-Strukturelements von **2a** (in Klammern) überein: Im ¹³C-NMR.-Spektrum absorbieren die C-Atome der exocyclischen Doppelbindung bei 157,9 (154,2) und 102,9 ppm (103,7 ppm), die C-Atome der Fünfring-Doppelbindung bei 140,5 und 135,1 ppm (138,6 und 138,4 ppm) sowie die Resonanzen der Alkyl-Methin-C-Atome bei 52,7 und 48,6 ppm (51,5/50,1 und 47,5/45,8 ppm)⁷). Auch im ¹H-NMR.-Spektrum ergibt sich zwischen den Signalen von **5a** und den Absorptionen des Dihydrofulven-Strukturelements von **2a** nur eine mittlere Abweichung von 0,2 ppm. Daraus geht hervor, dass **5a** zwei symmetrisch liegende Dihydrofulven-Strukturelemente enthält, die eine Vierring-Verknüpfung aufweisen.

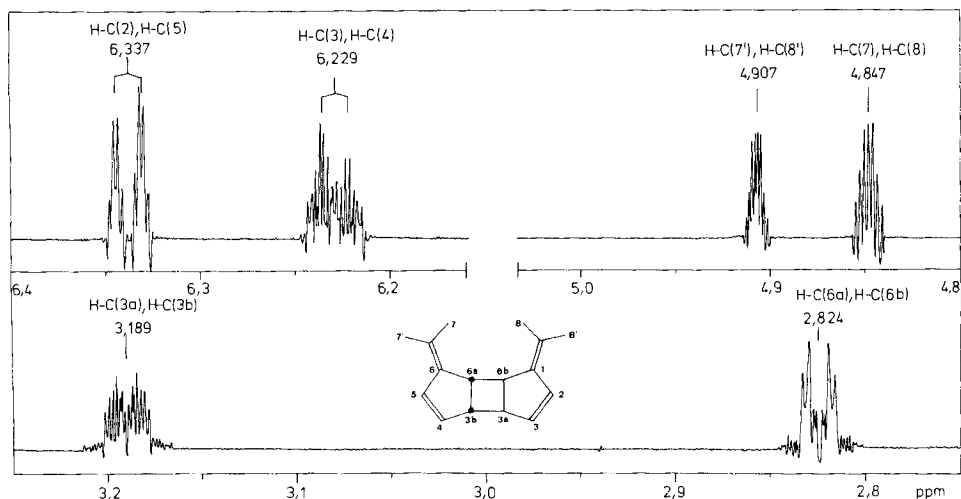
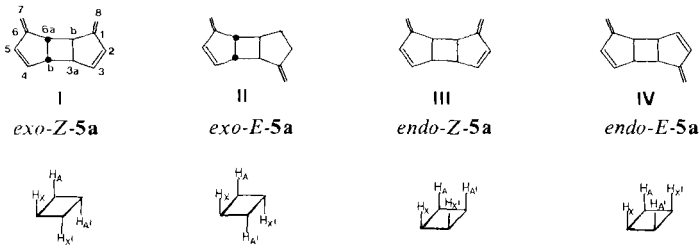


Fig. 5. ¹H-NMR.-Spektrum von **5a** (400 MHz, (CD₃)₂CO) (Gedehnte Absorptionsbereiche, restl. Bereiche leer)

⁷) Zuordnung unsicher.

In Übereinstimmung damit erzeugt **5a** selbst bei 400 MHz ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum höherer Ordnung, wobei die Zuordnung der Signale aus Entkopplungsexperimenten hervorgeht (Fig. 5). In einigen Fällen lassen sich näherungsweise Kopplungskonstanten der Vinylprotonen entnehmen, welche mit den bekannten Kopplungskonstanten der Butadien-Einheit von **2a** gut übereinstimmen.

Schema 3. Mögliche Strukturvorschläge von **5a** (oben) sowie Anordnungen der Vierring-Protonen des $AA'XX'$ -Systems (unten)

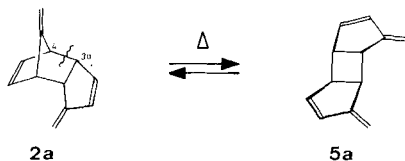


Die verbleibenden Strukturvorschläge sind im *Schema 3* (oben) zusammengestellt. Für die Festlegung der sterischen Anordnung der beiden Dihydrofulven-Strukturelemente ist die Analyse des $AA'XX'$ -Systems der Vierring-Protonen entscheidend. Dies ist bei 400 MHz wegen des extrem komplexen Aufspaltungsbildes unmöglich. Dagegen lassen sich bei 100 MHz alle Vinylprotonen des Fünfrings gleichzeitig entkoppeln, wobei die Linien des $AA'XX'$ -Systems nur noch durch Fernkopplungen verbreitert ($\text{H-C}(3a)$, $\text{H-C}(3b) = XX'$) bzw. schwach aufgespalten werden ($\text{H-C}(6a)$, $\text{H-C}(6b) = AA'$).

Aufgrund des Aufspaltungsbildes kann der Vorschlag IV sogleich eliminiert werden. Obwohl nicht alle 10 Linien des AA' -Teils sichtbar sind, erlaubt eine qualitative Analyse den Ausschluss der Strukturen II und III. Aus dem experimentellen Teilspektrum lassen sich näherungsweise folgende Kopplungskonstanten entnehmen: $J(AA') = 3,1$; $J(XX') = 2,7$; $J(AX) = 6,0$; $J(AX') = -0,8$ Hz. Mit diesem Satz von typischen [16] Kopplungskonstanten lässt sich das experimentelle Teilspektrum mittels einer Computer-Simulation gut annähern. Aus der Analyse der NMR.-Spektren geht somit hervor, dass sich **2a** bei der thermischen Behandlung mit dem *exo-Z*-Isomeren **5a** ins Gleichgewicht setzt.

Die Umlagerung $2a \rightleftharpoons 5a$, die unter stark unpolaren Bedingungen abläuft, besteht formal in der Auflösung der C(3a),C(4)-Bindung und Bildung der C(3a),C(6)-Bindung unter Verschiebung der Doppelbindung von C(5),C(6) nach

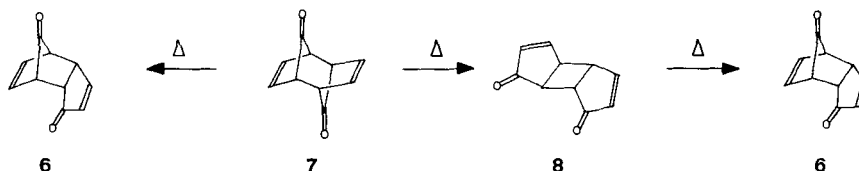
Schema 4. Isomerisierung von **2a** bei thermischer Behandlung



C(4),C(5). Diese Wanderung ist unter synchronen Bedingungen symmetrieverboten [17]. Andererseits kann sie sterisch sehr elegant vollzogen werden und führt zum NMR.-spektroskopisch nachgewiesenen *exo*-Z-Isomeren. In der Tat zeigen MINDO/3-Rechnungen [18], dass das durch Lösung der C(3a),C(4)-Bindung entstehende Diradikal energetisch tiefer liegt als das durch Lösung der C(7a),C(7)-Bindung gebildete. Ein radikalischer Reaktionsverlauf wäre auch mit der festgestellten Bildung polymerer Nebenprodukte zu vereinbaren. Erste Versuche, die vermutete diradikalische Zwischenstufe abzufangen, waren allerdings erfolglos.

Die Umlagerung $2a \rightleftharpoons 5a$ findet ihr Analogon im thermischen Verhalten von Cyclopentadienon-Dimeren [19], wo die Verbindungen **6**, **7** und **8** über eine Reihe von ähnlichen, vermutlich diradikalisch verlaufenden Bindungsverschiebungen miteinander in Verbindung stehen (Schema 5). Hier wurde der intramolekulare Charakter der Umlagerungen durch Deuterierungs-Experimente wahrscheinlich gemacht.

Schema 5. Thermisches Verhalten von Cyclopentadienon-Dimeren nach [19]



Wir danken der *Ciba-Geigy AG*, Basel, für die grosszügige finanzielle Unterstützung der Arbeit sowie für die Durchführung der GPC.- und HPLC.-Untersuchungen.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. - Die Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert: UV.: *Varian-Techtron* 635; IR.: *Perkin-Elmer* IR 457 und 399b; ¹H-NMR.: *Bruker* WH-400 und *Bruker* WP-80 sowie *Varian* XL-100; MS. (Einlasstemperatur 20°): *Varian-Mat* CH5-DF und *Varian-CH7*. Abkürzungen (IR.): *vs*= sehr stark, *s*=stark, *m*=mittel, *w*=schwach, *br.*=breit, *S*=Schulter; (NMR.): *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplet, *qa*=Quadruplett, *m*=Multiplet. Weitere Abkürzungen: GPC.=Gel-Permeations-Chromatographie bzw. -Chromatogramm; HPLC.=Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie bzw. -Chromatogramm; i.RV.=im Rotationsverdampfer; i.V.=im Vakuum (ca. 12 Torr); RT.=Raumtemperatur (18-22°). Alle Reaktionen wurden in abs. *p.a.*-Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Smp. sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. *Kurt Eder*, Laboratoire microchimique, Rue Vermont 30, 1202 Genf.

2. Synthese der Fulvene 1. - *Fulven* (**1a**): [20]; *6-Methylfulven* (**1b**): [21]; *6,6-Dimethylfulven* (**1c**): [22]. Diese Verbindungen werden mehrmals aus der zehnfachen Menge Hexan bei -20 bis -30° umkristallisiert und unmittelbar vor Gebrauch bei 10⁻² Torr/RT. in die auf -80° gekühlte Vorlage destilliert.

3. Thermische Polymerisierung von Fulven (1a). - 3.1. *Reaktionsansatz.* Es werden 1,64 g (21 mmol) *Fulven* (**1a**) unter Argon in eine auf -10° gekühlte 5-ml-Ampulle gefüllt, luftdicht abgeschlossen und in der Dunkelheit bei RT. (ca. 22°) aufbewahrt. Nach einem Tag wird eine deutliche Abnahme der Gelbfärbung sowie die Bildung eines Gelpfropfens beobachtet. Nach einer Woche wird der fast farblose Gelpfropfen in einem Mörser zerrieben und 8-10mal mit je 3-5 ml CH₂Cl₂ eluiert; nach dem Einengen i. RV. bei RT. wurden 1,56 g (95%) blassgelbes viskoses Öl erhalten.

Laut GPC.-Analyse entsteht ein Gemisch mit folgender Zusammensetzung: 9% Fulven (**1a**) 70% Dimer (**2a**); 20% Oligomere.

3.2. *Isolierung von 4,7-Methano-1,8-dimethyliden-3aa,4 β ,7 β ,7aa-tetrahydro-1H-inden* (Fulven-Dimeres **2a**). - *Variante A*⁸⁾. Das nach Vorschrift 3.1 erhaltene viskose Öl (1,56 g) wird in wenig CH₂Cl₂ gelöst, über eine wassergekühlte Säule, (30 g Silicagel Merck Nr.7734) chromatographiert, das Eluat i.RV. eingengt und mit wenig Petroläther versetzt, wobei sich das Produkt nur teilweise löst. Die Suspension wird erneut mit Petroläther über eine wassergekühlte Säule (45 g Silicagel) chromatographiert. Nach dem Einengen bei 12 Torr/0-20° resultieren 0,90 g (55%) farbloses Öl⁹⁾. Zur spektroskopischen Charakterisierung wird 2mal im Kugelrohr bei 10⁻² bis 10⁻³ Torr/22° destilliert: 0,53 g (32%) farbloses Öl, das in der Tiefkühltruhe kristallisiert. Das Destillat kann bei tiefer Temperatur aus drei Teilen Petroläther umkristallisiert werden; Smp. 20°. Die stark O₂-empfindliche Verbindung wird unter Argon bei -80° aufbewahrt.

Variante B. Das nach 3.1 erhaltene viskose Öl wird ohne chromatographische Trennung im Kugelrohr erschöpfend destilliert. Dabei werden alle leichtflüchtigen Anteile aufgefangen. Bei der ersten Destillation wird zunächst das Vakuum innerhalb 1 Std. von 10⁻² auf 10⁻⁵ Torr erhöht und nach 2 Std. bei 10⁻⁵ Torr die Temperatur sukzessiv von 20 auf 50° gesteigert. Das Produkt wird 2mal im Kugelrohr destilliert: 1,06 g (65%) farbloses Öl, das dieselben spektroskopischen Daten besitzt wie das Destillat nach *Variante A*¹⁰⁾. - UV. (Heptan): λ_{max} = 241,5 nm (ϵ = 13060). - IR. (CCl₄/CS₂): 3068w, 3045w, 2982w, 2922w, 2904w, 1690m, 1675m, 1326m, 876s, 864s, 792s, 764m, 742m, 682m, 659w, 639m. - ¹H-NMR.: s. *Figur 3* und *Tabelle 1*. - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 164,2(s), 154,2(s), 138,6(d), 138,4(d), 132,9(2d), 91,2(t), 51,5(d), 50,1(d), 47,5(d), 45,8(d). - MS. (relat. Intensität in %): 156 (8, M⁺), 155(4), 141(4), 123(3), 115(5), 79(6), 78(100), 77(9), 76(3), 66(5), 63(3), 52(13), 51(11), 50(6), 43(4), 39(11).



3.3. *Fulven-Oligomere*. Es wird nach 3.2 (*Variante B*) vorgegangen, aber nur zwei Std. bei 5×10^{-5} Torr/20° destilliert. Zu diesem Zeitpunkt ist der Rückstand noch zähflüssig.

Vom Rückstand werden bei zwei verschiedenen Einlass-Temperaturen Massenspektren aufgenommen: *Einlass 20°*: das Ion höchster Masse liegt bei m/z 234. Somit enthält das Gemisch Trimere; *Einlass 100°*: die Molekular-Ionen der Tetrameren (m/z 312) und Pentameren (m/z 390) sind erkennbar, nebst einer grossen Zahl von Fragment-Ionen.

Das HPLC. (Hexan) enthält eine grosse Zahl von Signalen, eine Trennung hat keinerlei Aussicht auf Erfolg.

4. *Thermische Polymerisierung von 6-Methylfulven (1b)*. - 4.1. *Reaktionsansatz*. Es werden 2,55 g (27,7 mmol) 6-Methylfulven (**1b**) unter Argon in eine auf ca. -10° vorgekühlte 10-ml-Ampulle gefüllt, luftdicht verschlossen und dann bei RT. (ca. 22°) aufbewahrt. Nach 20 Tagen hat die Gelbfärbung deutlich abgenommen, die Viskosität zugenommen. Das immer noch gelbe Öl ist zähflüssig. Nun wird die Ampulle unter Argon geöffnet und der Inhalt im Mörser 10mal mit je 5 ml CH₂Cl₂ gründlich durchgemischt. Nach beendeter Eluierung wurden die vereinigten Lösungen i.RV. bei RT. eingedampft und 2,46 g (96,5%) hellgelbes Öl erhalten.

Laut GPC.-Analyse entsteht ein aus 22% 6-Methylfulven (**1b**), 55% Dimer (**2b**) und 22% Oligomeren bestehendes Gemisch.

4.2. *1,8-Diäthyliden-4,7-methano-3aa,4 β ,7 β ,7aa-tetrahydro-1H-inden* (6-Methylfulven-Dimeres **2b**). Das nach 4.1 erhaltene viskose Öl wird nach 3.2, *Variante B*, im Kugelrohr destilliert, wobei alle leichtflüchtigen Anteile aufgefangen werden. Das Destillat wird noch 2mal im Kugelrohr bei 10⁻² Torr/22° destilliert: 1,48-1,63 g (58-63,5%), viskoses Öl (**2b**), das sich nicht kristallisieren lässt. Die O₂-empfindliche Verbindung wird bis zur spektroskopischen Charakterisierung unter Argon bei -78° aufbewahrt; sie besteht laut ¹³C-NMR.-Spektrum aus einem Gemisch von drei *endo*-Dimeren. - UV. (Hexan): λ_{max} = 244,5 nm (ϵ = 13220). - IR. (CCl₄/CS₂): 3046m-s, 2978s, 2912s, 2866m-s, 1708w-m,

8) Alle Handhabungen werden unter Argon durchgeführt.

9) Die gegenüber der GPC.-Analyse deutlich geringere Ausbeute kann damit erklärt werden, dass ein Teil des Dimers während der Chromatographie vernetzt oder polymerisiert wird. Die Vernetzung kann säurekatalytisch oder durch Sauerstoff induziert eintreten.

10) Der dunkelbraune Rückstand ist je nach Destillationsdauer und -temperatur zähflüssig oder fest und in organischen Solventien unlöslich.

1440m-s, 1376m-s, 1337m-s, 1311m, 1199w-m, 1165w, 1084w-m, 1026m, 966w-m, 916m, 887w-m, 868m, 856m, 827m-s, 795m, 770m, 762s, 750m, 689s, 670m, 631m. - ¹H-NMR. (CDCl₃/80 MHz): 6,29 (d, J=6); 5,96 (m); 5,67 (d, J=6); 5,23 (qa, J=7,5); 4,66 (qa, J=7,5); 4,63 (qa, J=7,5); 3,75-2,65 (m); 1,77 (d, J=7,5); 1,54 (d, J=7,5). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 156,5, 155,8, 147,1, 147,0, 145,7, 138,5, 138,3, 136,5, 136,3, 134,5, 134,3, 133,7, 133,2, 131,9, 114,4, 113,1, 100,3, 100,2, 52,1, 51,9, 51,2, 51,1, 50,4, 49,3, 48,9, 48,4, 48,1, 47,6, 46,5, 45,8, 45,2, 44,2, 43,7, 43,5, 43,2, 42,5, 14,5, 14,1, 13,1. - MS.: 184 (4, M⁺), 93 (2), 92 (100), 91 (58), 65 (2), 28 (2).

C₁₄H₁₆ (184,28) Ber. C 91,23 H 8,77% Gef. C 91,44 H 8,93%

4.3. *6-Methylfulven-Oligomere*. Der bei der Destillation nach 4.2 erhaltene Rückstand ist ein dunkelbraunes zähes Harz, das in organischen Solventien wie Petroläther, Äther und THF unlöslich ist. Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

5. **Thermische Polymerisierung von 6,6-Dimethylfulven (1c) bei RT.** - 5.1. *Reaktionsansatz*. Es werden 15 g (141 mmol) 6,6-Dimethylfulven (1c) unter Argon bei RT. in einen 150-ml-Schliff-Erlenmeyerkolben gefüllt, welcher luft- und lichtdicht (Alufolie) verschlossen wird; danach wird im Dunkeln bei RT. (ca. 22°) stehengelassen. Nach 1 Jahr zeigt der Ansatz eine deutlich höhere Viskosität als reines 1c. Ferner ist die Gelbfärbung weniger intensiv.

5.2. *1,8-Diisopropyliden-4,7-methano-3aa,4β,7β,7aa-tetrahydro-1H-inden* (6,6-Dimethylfulven-Dimeres 2c). Nach einem Jahr wird mit 20 ml CH₂Cl₂ versetzt¹¹⁾ und im Kühlschrank auf -18° abgekühlt, wobei 2c nach einigen Tagen in weissen Nadeln kristallisiert. Die Mutterlauge wird unter Argon bei ca. -10° mittels einer ausgezogenen Pipette abgesaugt. Die Trocknung erfolgt zunächst bei 12 Torr/RT. und dann bei 10⁻² Torr/RT. Umkristallisation aus Petroläther¹¹⁾ ergibt 2,36 g (15,8%) 2c, Smp. 82-83°¹²⁾. - UV. (Hexan): λ_{max}=255 nm (ε=15980). - IR. (CCl₄/CS₂): 3058m, 2984m-s, 2909s, 2854m-s, 2721w, 1700w, 1442m-s, 1370m-s, 1323w-m, 1282w-m, 1238w-m, 1153w-m, 1125w-m, 1084w-m, 909w-m, 853w, 847w, 795w-m, 769s, 758s, 727w-m, 639w. - ¹H-NMR.: s. *Figur 1* und 2 sowie *Tabelle 1*. - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 149,7 (s), 139,9 (s), 135,0 (d), 134,4 (d), 133,3 (d), 132,7 (d), 121,6 (s), 107,5 (s), 51,6 (d), 46,1 (d), 45,5 (d), 45,2 (d), 21,4 (qa), 20,7 (qa), 19,6 (qa), 19,5 (qa). - MS.: 212 (3, M⁺), 107 (9), 106 (100), 105 (7), 91 (30), 77 (3), 65 (3), 41 (2), 39 (2).

C₁₆H₂₀ (212,34) Ber. C 90,51 H 9,49% Gef. C 90,44 H 9,52%

6. **Verhalten der Fulven-Dimeren 2a-c beim Erhitzen.** - In einem 50-ml-Zweihals-Rundkolben, versehen mit Rückflusskühler, Argon-Überleitung und Stopfen, werden die Fulven-Dimeren in der 10fachen Menge abs. Benzol gelöst und zu schwachem Sieden erhitzt. Nach 1 Std. wird eine Probe rasch in ein vorgewärmtes NMR.-Röhrchen umgefüllt, im NMR.-Gerät während 30 Min. bei 76° äquilibriert und anschliessend analysiert.

Fulven-Dimeres 2a. Die Lösung verfärbt sich blassgelb. Dabei ist Fulven (2a) NMR.-spektroskopisch nicht nachweisbar. Man erkennt jedoch anhand neu auftretender definierter Signale, dass 5a entstanden ist (vgl. Kap. 7).

6-Methylfulven-Dimeres 2b. Die Lösung färbt sich tiefgelb, 6-Methylfulven (2b) kann im NMR. nachgewiesen werden. Wegen Signalüberlappungen kann die Gleichgewichtslage 1b ⇌ 2b nicht exakt bestimmt werden.

6,6-Dimethylfulven-Dimeres 2c. Die Lösung färbt sich tiefgelb. Zwischen 1c und 2c stellt sich ein Gleichgewicht ein, das beinahe völlig auf der Seite von 2c liegt.

7. **Isomerisierung 2a ⇌ 5a.** - *Bildung von 1,6-Dimethyliden-3aa,3ββ,6,6aa,6bβ-tetrahydro-1H,6H-bi(cyclopentadienylen) (5a)*. In einem 50-ml-Zweihals-Rundkolben mit Rückflusskühler und Argonüberleitung werden 1 g (6,4 mmol) Fulven-Dimeres 2a in 10 ml abs. Benzol gelöst und unter Rühren

¹¹⁾ Das Dimere 2c ist extrem thermolabil und setzt sich in Lösung bei RT. innert Stunden mit 1c ins Gleichgewicht. Deshalb dürften die Ausbeuten an 2c erheblich höher liegen. Zur Umkristallisation wird 2c bei 20° rasch in der 5fachen Menge Petroläther gelöst und im Kühlschrank auf -20° abgekühlt.

¹²⁾ Entstehungsweise und Smp. machen wahrscheinlich, dass 2c mit dem von *Tffiele* [9] beschriebenen «Bisdimethylfulven» identisch ist.

vorsichtig mittels Ölbad zu leichtem Sieden erhitzt. Dabei nimmt die Lösung nur eine blassgelbe Farbe an. Nach 10 Std. lässt man abkühlen, engt bei 12 Torr/22° ein und chromatographiert den öligen Rückstand bei -20° an 30 g Silicagel *Merck* Nr. 7734 mit Pentan. Dies erlaubt eine Trennung von unverbrauchtem **2a** (1. Zone) vom neu gebildeten Isomeren **5a** (2. Zone). Eindampfen bei 12 Torr/RT. ergibt 220 mg (22%) farbloses Öl **5a**. Zur spektroskopischen Charakterisierung wird 2mal im Kugelrohr bei 10⁻² Torr/22° destilliert. - UV. (Hexan): λ_{max} = 224 nm (ϵ = 26190); langwelliger Ast mit Feinstruktur, Schulter bei ca. 242 nm (ϵ = 19800). - IR. (CCl₄/CS₂): 3080_w, 3049_{w-m}, 2957_{w-m}, 2920_m, 1737_w, 1631_{m-s}, 1339_w, 1085_w, 1025_w, 870_s, 800_s, 640_{m-s}. - ¹H-NMR.: s. *Figur 5*. - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 157,9 (s), 140,5 (d), 135,1 (d), 102,9 (t), 52,7 (d), 48,6 (d). - MS.: 156 (19, M⁺), 155 (9), 153 (3), 152 (3), 141 (9), 128 (4), 115 (7), 79 (7), 78 (100), 77 (10), 76 (3), 52 (7), 51 (4), 39 (3), 28 (8).

Zur Bestimmung des Gleichgewichts **2a** \rightleftharpoons **5a** (vgl. *Fig. 4*) werden je 50 mg **2a** bzw. **5a** in 0,5 ml abs. D₆-Benzol gelöst und ins NMR.-Röhrchen transferiert. Die Lösungen werden durch mehrfaches Ausfrieren i.V. entgast und die Ampullen unter Argon zugeschmolzen. Nach Erhitzen im NMR.-Gerät auf 76° wird die zeitliche Veränderung der =CH₂-Signale. Nach rund 5 Std. hat sich das Gleichgewicht eingestellt (**5a/2a** \approx 2:1). Die Verbindungen **2a** und **5a** sind unter diesen Bedingungen nicht völlig stabil. Vor allem entstehen aus **2a** erhebliche Anteile an polymeren Produkten.

8. Modellverbindungen. - 8.1. *Cycloaddukte 3a aus Fulven (1a) und Maleinsäureanhydrid:* [10].

8.2. *Cycloaddukte 3b aus 6-Methylfulven (1b) und Maleinsäureanhydrid:* [11].

8.3. *Cycloaddukte 3c aus 6,6-Dimethylfulven (1c) und Maleinsäureanhydrid:* [23].

8.4. *Cycloaddukt 4b aus 6-Methylfulven (1b) und Cyclopentadien:* [24].

8.5. *Cycloaddukt 4c aus 6,6-Dimethylfulven (1c) und Cyclopentadien:* [4] (vgl. auch [12c]).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *B. Uebersax & M. Neuenschwander*, *Chimia* 35, 400 (1981).
- [2] *B. Uebersax*, Dissertation, Bern 1979.
- [3] *P. Yates*, 'Fulvenes' in *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, New York 1968, S.59.
- [4] *K. N. Houk & L. J. Luskus*, *J. Org. Chem.* 38, 3836 (1973).
- [5] *K. N. Houk*, *Topics in Curr. Chem.* 79, 1 (1979); dort weitere Zitate.
- [6] *K. N. Houk, J. K. George & R. E. Duke*, *Tetrahedron* 30, 523 (1974).
- [7] *L. C. Dunn, Y.-M. Chang & K. N. Houk*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7095 (1976).
- [8] *S. E. Reiter, L. C. Dunn & K. N. Houk*, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4199 (1977).
- [9] *J. Thiele*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 348, 5 (1906).
- [10] *J. Thiec & J. Wiemann*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1956, 177; iidem *ibidem* 1957, 366.
- [11] *J. Thiec & J. Wiemann*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1958, 207.
- [12] a) *C. Rentsch, M. Slongo, S. Schönholzer & M. Neuenschwander*, *Makromol. Chem.* 181, 19 (1980);
b) *M. Slongo, S. Schönholzer, C. Rentsch & M. Neuenschwander*, *ibidem* 180, 31 (1980); c) *S. Schönholzer, M. Slongo, C. Rentsch & M. Neuenschwander*, *ibidem* 181, 37 (1980).
- [13] *M. Slongo, P. Kronig & M. Neuenschwander*, *Makromol. Chem.* 180, 259 (1979); *P. Kronig, M. Slongo & M. Neuenschwander*, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- [14] *B. Uebersax, M. Neuenschwander & P. Engel*, *Helv. nachstehend*.
- [15] *D. E. Dorman, E. M. Jautelat & J. D. Roberts*, *J. Org. Chem.* 36, 2757 (1971).
- [16] *W. Brügel*, 'Handbook of NMR Spectral Parameters', Heyden, London 1979, Vol.1, S.193; *St. Walther*, Diplomarbeit, Universität Bern 1980.
- [17] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, 'The Conservation of Orbital Symmetry', Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [18] *H. Huber* (physikalisch chemisches Institut, Universität Basel), persönliche Mitteilung.
- [19] *U. Klinmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak & B. Fuchs*, *Helv. Chim. Acta* 55, 2643 (1972).
- [20] *M. Neuenschwander & R. Iseli*, *Helv. Chim. Acta* 60, 1061 (1977).
- [21] *R. Kyburz, H. Schaltegger & M. Neuenschwander*, *Helv. Chim. Acta* 54, 1097 (1971).
- [22] *J. Thiele*, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 33, 666 (1900).
- [23] *D. Craig, J. J. Shipman, J. Kiehl, F. Widmer, R. Fowler & A. Hawthorne*, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4573 (1954).
- [24] *K. N. Houk & L. J. Luskus*, *J. Org. Chem.* 38, 22 (1973).