

8. Strukturaufklärung eines Dimethylfulven-Trimeren. Hinweis auf eine [6 + 4]-Cycloaddition von 6, 6-Dimethylfulven¹⁾

von Beat Uebersax²⁾ und Markus Neuenschwander³⁾

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

und Peter Engel⁴⁾

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(19.XI.81)

Structure Elucidation of a Dimethylfulvene-trimer. Evidence for a [6 + 4]-Dimerization of 6,6-Dimethylfulvene

Summary

Thermal reaction of pure 6,6-dimethylfulvene (**1c**) at 60° gives an oligomeric mixture consisting mainly of fulvene-trimers. The structure of the main product **3c** is partially elucidated by ¹H-NMR. investigations at 400 MHz and definitely confirmed by X-ray analysis. The formation of **3c** is explained in terms of a [6 + 4]-dimerization, followed by a 1,5-proton-shift and a final *Diels-Alder* reaction.

1. Einleitung. - In den letzten Jahren haben *Houk et al.* eindrücklich gezeigt, dass das reaktive Verhalten von Fulvenen bei Cycloadditionen sehr oft durch Grenzorbtal-Betrachtungen abgeschätzt werden kann [3]. Insbesondere liessen sich Voraussagen, unter welchen Bedingungen Fulvene als 6 π -Komponenten reagieren würden, experimentell bestätigen. So setzt sich 6,6-Dimethylfulven mit elektronenreichen Dienen wie 1-Dimethylamino-butadien [4] oder Isobenzofuran [5] als 6 π -Komponente um, ferner tritt zwischen 6-Dimethylaminofulven und elektronenarmen Dienen [6 + 4]-Cycloaddition ein [6]. Schliesslich werden beim Erhitzen von Tropon mit **1b**, **1c** oder 6-Phenylfulven (2:1)-Cycloaddukte gebildet, wobei das Fulven als 6 π -System inkorporiert wird.

Trotz der unbestreitbaren Vorzüge der Grenzorbtal-Theorie sind Fälle bekannt, wo eine einfache Betrachtung der HOMO/LUMO-Wechselwirkungen und -Energien zu falschen Voraussagen führt. So sehen diese Betrachtungen für die Umsetzung einfacher Fulvene mit Cyclopentadien eine [6 + 4]-Cycloaddition vor, doch tritt ausschliesslich *Diels-Alder*-Reaktion ein. Ferner dimerisieren sich **1a**,

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

²⁾ Teil der Dissertation [2].

³⁾ Korrespondenzautor (chemischer Teil).

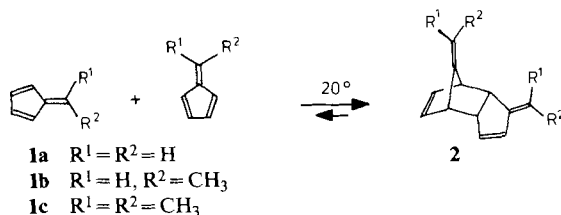
⁴⁾ Korrespondenzautor (Röntgenstrukturanalyse); Mitteilung Nr. 298 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre der Universität Bern.

1b und **1c** in einer kinetisch kontrollierten [4+2]-Cycloaddition [1], obwohl die Summe über die Produkte der *Hückel*-Koeffizienten der terminalen C-Atome im Falle einer [6+4]-Cycloaddition grösser ist. Schliesslich ist unter der grossen Zahl der bekannten Fulven-Dimeren kein einziges [6+4]-Cycloaddukt bekannt geworden [7].

Wir berichten im folgenden über die Strukturaufklärung eines 6,6-Dimethylfulven-Trimeren, dessen Struktur am besten mit einer primären [6+4]-Cycloaddition zweier Fulven-Einheiten im Einklang steht.

2. Thermisches Verhalten von 6,6-Dimethylfulven bei 60°. - 6,6-Dimethylfulven (**1c**) bildet beim Stehen bei Raumtemperatur in einer kinetisch kontrollierten Reaktion ein [4+2]-Cycloaddukt **2c**, dessen Struktur durch 400-MHz-¹H-NMR.-Spektroskopie bewiesen worden ist [1] (*Schema 1*). Wird reines **1c** zur Beschleunigung der

Schema 1. *Thermisches Verhalten der Fulvene 1a-c bei 20°*



sehr langsamen Reaktion auf 60° erhitzt, so tritt innerhalb von Monaten wiederum eine deutliche Erhöhung der Viskosität des Gemisches ein. Beim Reaktionsabbruch nach 6 Monaten wird nach dem Abtrennen von unverbrauchtem 6,6-Dimethylfulven (41%) ein blaugelbes Öl isoliert, aus welchem nach Zusatz von ca. 4 Teilen Petroläther bei -18° nach einer Woche 35% farblose Kristalle einer Verbindung **3c** mit Smp. 107-108° gewonnen werden können. Bezogen auf umgesetztes **1c** beträgt die Ausbeute an **3c** 60%. Diese Verbindung unterscheidet sich spektroskopisch deutlich vom *Diels-Alder*-Dimeren **2c**: Laut MS. handelt es sich um ein Dimethylfulven-Trimeres, das sich im ¹H-NMR.-Spektrum durch 2 neue scharfe Methylsingulette bei 1,02 und 0,92 ppm auszeichnet⁵⁾. Die Mutterlauge der Kristallisation enthält, ebenfalls laut ¹H-NMR.-Spektrum, grosse Anteile (24%) von Verbindungen mit Methylsignalen bei rund 1 ppm, bei welchen es sich laut GPC.-Untersuchungen vorwiegend um Trimere handelt.

3. Erste spektroskopische Analyse des Trimeren 3c. - Die analytischen Daten (und insbesondere das *Massenspektrum*) zeigen, dass die nach thermischer Behandlung von 6,6-Dimethylfulven (**1c**) bei 60° isolierte Verbindung ein Trimeres der Summenformel C₂₄H₃₀ ist. Das *IR*-Spektrum besitzt sehr grosse Ähnlichkeit mit dem des Dimeren **2c**. Dies betrifft vor allem die wichtigen Banden zwischen 1500 und 700 cm⁻¹. So werden beim Trimeren (Dimeren) folgende Banden beobachtet: 1444 (1442), 1373 (1370), 1356 (1326), 1234 (1238), ..., 778 (769), 769 (758) cm⁻¹.

⁵⁾ Im ¹H-NMR.-Spektrum von **2c** absorbieren die Methylgruppen bei 1,82 und 1,65 ppm (CH₃-Gruppen am 1,2-Dihydrofulven-Strukturelement), sowie bei 1,56 und 1,53 ppm.

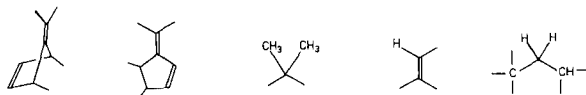
Auch die längstwellige Bande des *UV.-Spektrums* bei 256 nm ($\epsilon = 24200$) ist mit der analogen Dimer-Bande bei 255 nm ($\epsilon = 15900$) praktisch deckungsgleich.

Ebenfalls eine erste Analyse des $^1\text{H-NMR.-Spektrums}$ bei 80 MHz bestätigt die grosse spektroskopische Ähnlichkeit der beiden Verbindungen **2c** und **3c**: Das Trimere absorbiert im Norbornen-Bereich bei 6,1 ppm (**2c**: 5,87 ppm). Ein verbreitertes Dublett von Dubletten bei 5,67 ppm (**2c**: 5,65 ppm) koppelt vicinal mit einem Proton, das bei rund 6,1 ppm liegt (**2c**: 6,25 ppm). Neu im Vinylbereich ist einzig ein recht scharfes Dublett ($J = 4,5$ Hz) bei 5,45 ppm. Auch im Bereich der Alkyl-Methin-Protonen sind Ähnlichkeiten unverkennbar. Anstelle von vier Multipletten zwischen 3,6 und 3,0 ppm (Dimer **2c**) liegen fünf Multiplette zwischen 3,3 und 2,7 ppm vor. Allerdings zeigen drei Signale deutlich eine Dublett-Aufspaltung, doch ist das Aufspaltungsbild der Trimer (Dimer)-Signale bei 3,28 (3,19 und 3,07) sowie bei 2,93 (3,61) ppm fast identisch. Im Methylbereich treten zwei scharfe Singulette bei 1,82 und 1,67 ppm (**2c**: 1,56 und 1,53 ppm) auf sowie zwei durch Fernkopplung verbreiterte Singulette bei 1,74 und 1,63 ppm (**2c**: 1,82 und 1,65 ppm). Zusätzlich zum Vinyl-Proton bei 5,45 ppm sowie einem Alkyl-Methin-Proton sind im Spektrum des Trimeren folgende neue Gruppen zu erkennen: Zwei je einem Proton entsprechende Dublette von Dubletten bei 1,50 und 1,30 ppm, die aufgrund von Lage und Aufspaltung einer CH_2 -Brücke von Norbornenen entsprechen könnten⁶); ferner zwei Singulette von Methylgruppen, die an einem gesättigten C-Atom sitzen müssen und bei 1,02 und 0,92 ppm absorbieren.

Im Vinylbereich des $^{13}\text{C-NMR.-Spektrums}$ absorbieren fünf quartäre und fünf tertiäre Vinyl-C-Atome. Der Alkylbereich enthält zwei quartäre sowie fünf tertiäre C-Atome. Ferner liegt eine CH_2 -Gruppe bei 54,0 ppm, während von sechs Methylgruppen nur fünf Signale auszumachen sind. Der Vergleich mit dem Spektrum des Dimeren **2c** bestätigt, dass das 6,6-Dimethyl-1,2-dihydrofulven-Strukturelement des Dimeren erhalten geblieben ist: Die Signale bei 21,2 (21,4), 20,6 (20,7), 120,2 (121,6) und 140,4 (139,9) für die Isopropylidengruppen liegen praktisch identisch. Andererseits zeigen die Signale des $^1\text{H-NMR.-spektroskopisch}$ vermuteten «Norbornen-Teils» Änderungen der Signallagen an, die sich nur wenig in den Methylgruppen bei 20,2 ppm (Dimer: 19,5/19,6 ppm), dagegen deutlicher in den quartären C-Atomen der exocyclischen Doppelbindung bei 116,7 und 156,0/142,2 ppm (Dimer: 107,5 und 149,6 ppm) bemerkbar machen.

Zusammenfassend ergibt eine erste spektroskopische Analyse die untenstehenden Strukturelemente des Trimeren (*Schema 2*), in welchen bereits zwei ursprüngliche Fulven-Einheiten erkannt werden. Falls keine Umlagerung eingetreten ist, sollten

Schema 2. Strukturelemente des Trimeren **3c**



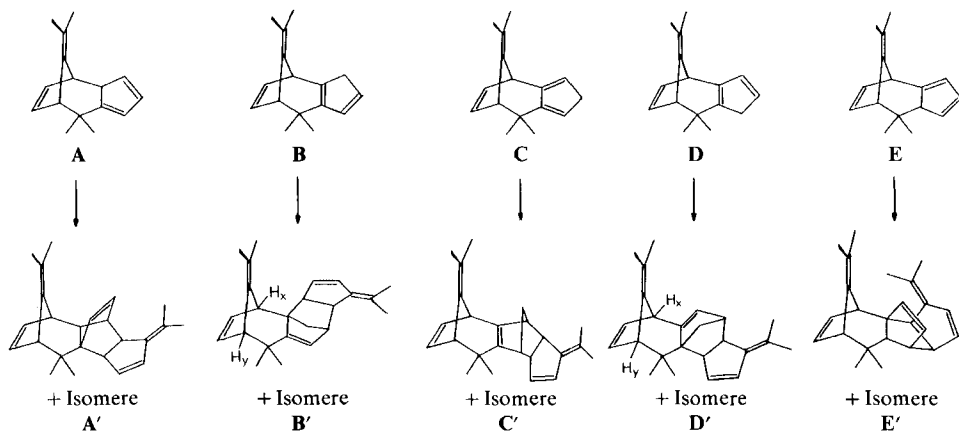
⁶) Typische Kopplungskonstanten für die Protonen A und B der Methylenbrücke sowie den Nachbarn X am Brückenkopf bei Norbornenen sind [8]: $J(\text{A},\text{B}) = 8,5\text{--}9,6$ Hz, $J(\text{A},\text{X}) = 1,5\text{--}2,0$ Hz. Die im Trimeren gemessenen Kopplungen betragen: $J(\text{A},\text{B}) = 7,5$ und $J(\text{A},\text{X}) = 1,8$ Hz. Die Kopplung $J(\text{A},\text{B})$ liegt somit etwas ausserhalb des für Norbornene typischen Bereichs.

sich die zusätzlichen drei Strukturteile zu einem 6,6-Dimethylfulven-Gerüst zusammensetzen lassen.

4. Mechanistische Überlegungen. - Unter den gewählten Reaktionsbedingungen (60° , Licht- und O_2 -Ausschluss) sind thermisch erlaubte Cycloadditionen zu erwarten. Bei Fulvenen ist primär mit $[4+2]$ -Cycloadditionen zu rechnen, während in seltenen Fällen auch $[6+4]$ -Cycloadditionen vorkommen können (vgl. Einleitung). Dagegen sind *suprasuprafaciale* $[2+2]$ -Cycloadditionen nach Woodward & Hoffmann [9] thermisch nicht erlaubt.

Nimmt man an, dass das Trimere in einer Folgereaktion aus dem zunächst gebildeten Dimeren **2c** entstanden sei, so kommt für den zweiten Schritt keine *Diels-Alder*-Reaktion in Frage, da sonst alle Methylgruppen des Produkts an $C=C$ -Doppelbindungen sitzen müssten. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die im 1H -NMR.-Spektrum bei 1,02 und 0,92 ppm absorbierenden Singulette zu Methylgruppen gehören, die an sp^3 -Zentren gebunden sind. Da ausgehend vom Dimeren **2c** keine synchronen $[6+4]$ -Cycloadditionen mit der *trans*-Dien-Einheit möglich sind, müsste zu einer $[2+2]$ -Cycloaddition (z. B. der Norbornen-Doppelbindung von **2c**) mit der exocyclischen Doppelbindung des Fulvens Zuflucht genommen werden. Dies ist mechanistisch sehr unwahrscheinlich und nach den NMR.-spektroskopischen Befunden unmöglich, da keine Cyclopentadien-Einheit beobachtet wird. Damit verbleibt als einzige Möglichkeit die Annahme, dass monomeres Fulven **1c** in einem ersten Schritt eine $[6+4]$ -Cycloaddition eingegangen sei. Die anfallenden Primäraddukte des Typs A-E (*Schema 3*) können nun mit monomeren Fulven im

Schema 3. $[6+4]$ -Cycloaddukte sowie deren $[4+2]$ -Folgeprodukte⁷⁾



Sinne einer $[4+2]$ -Cycloaddition reagieren. Eine Umsetzung der Norbornen-Doppelbindung ist nicht möglich, da dabei keine Methylen-Brücke gebildet würde. Dagegen sind $[4+2]$ -Cycloadditionen der Dimeren **A** bis **E** - die miteinander über 1,5-H-Verschiebungen im Gleichgewicht stehen - denkbar. Ohne Differenzierung

⁷⁾ Stereoisomere sind nicht gezeichnet worden.

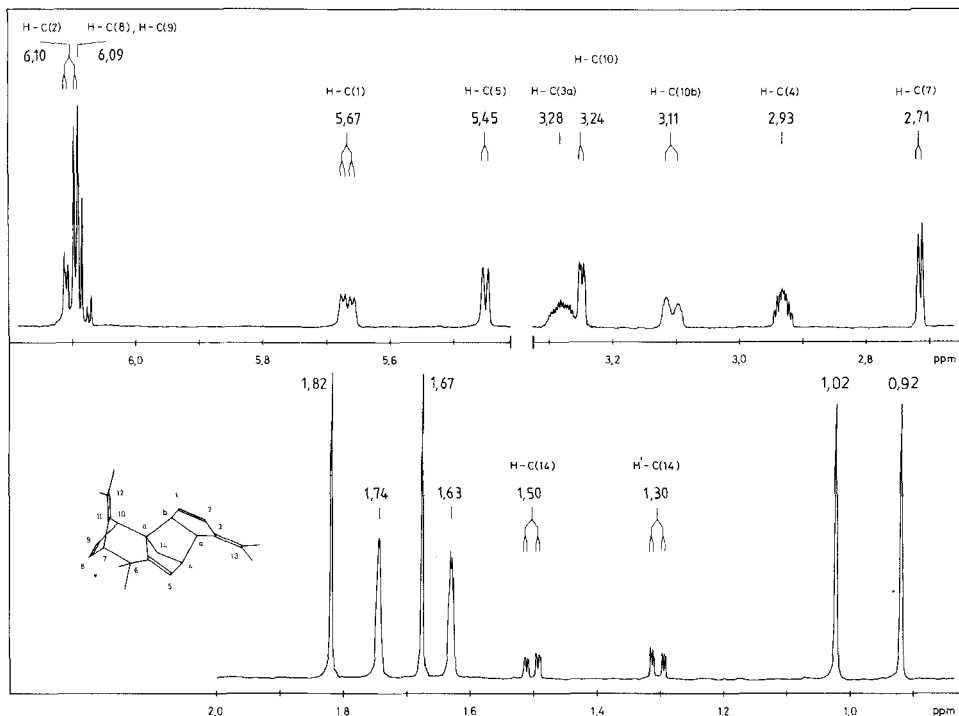
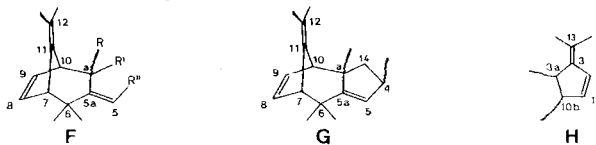


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des DMF-Trimeren **3c** (400 MHz, D_6 -Aceton⁹⁾)

von Stereoisomeren kommen als Reaktionsprodukte nur die Strukturen **B'** und **D'** in Frage, die als einzige fünf quartäre Vinyl-C-Atome sowie eine Methylen-Brücke besitzen. Von diesen beiden Möglichkeiten ist **D'** aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich als **B'**, da die Alkyl-Methylgruppen des Dimeren **D** den Angriff der Fulvenmolekel $\text{D} \rightarrow \text{D}'$ von dieser Seite her erschweren sollten. Ein wesentlich gewichtigeres Argument gegen **D'** folgt aus dem Vergleich der Signallagen der Brückenkopf-Protonen von Dimer **2c** und Trimer **3c** im 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum⁸⁾.

Schema 4. Entwicklung des Grundgerüsts mit festzulegenden Verknüpfungen



⁸⁾ Für die Unterscheidung der Strukturtypen **B'** und **D'** (vgl. Schema 3) ist die Lage des Brückenkopf-Protons H_x entscheidend. Es liegt in **D'** allylständig zu drei Doppelbindungen und müsste im Vergleich zum analogen Proton H-C(4) von **2c** eine Tieffeld-Verschiebung von etwa 1 ppm erfahren. Dagegen sollte H_x von **B'** ähnlich absorbieren wie H-C(4) von **2c**. Die Analyse des 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums lehrt, dass H_x von **3c** bei 3,24 ppm und H-C(4) von **2c** bei 3,30 ppm absorbieren.

⁹⁾ Kopplungskonstanten von **3c** (in Hz): $J(1,2) = 6,0$; $J(1,10b) = 2,7$; $J(2,10b) \approx 1,7$; $J(3a,4) = 4,5$; $J(3a,10b) = 7,5$; $J(4,5) = 4,5$; $J(4,14) \approx 1,0$; $J(5,10) \approx 1,0$; $J(7,8) = J(9,10) = 2,7$; $J(14,14') = 7,6$.

5. Analyse des 400-MHz-¹H-NMR-Spektrums von 3c¹⁰. - Für die nachfolgende Untersuchung basieren wir auf dem bisher gesicherten Grundgerüst, wobei die relative Lage der Dihydrofulven-Einheit sowie die sterische Anordnung der Methylen-Brücke und des Dihydrofulven-Systems abzuleiten sind.

5.1. Bis-methyliden-bicyclo [3.2.1]octen-Gerüst F. Die Protonenresonanzen dieses Strukturteils können durch zwei Experimente festgelegt werden. Da H-C(8) und H-C(9) im Protonenspektrum als komplexes Multiplett gesichert sind¹¹), eignen sie sich als Ausgangspunkt für selektive Entkopplungen:

Bei der Einstrahlung einer Zusatzfrequenz auf 6,09 ppm (Fig. 2a) reduziert sich das Dublett von Dubletten bei 3,24 ppm ($J = 2,7$; $J' \approx 1,0$ Hz) zu einem Dublett ($J' \approx 1,0$ Hz), ferner das Dublett bei 2,71 ppm ($J = 2,7$ Hz) zu einem scharfen Singulett. Damit sind H-C(7) und H-C(10) erkannt, aber noch nicht unterschieden worden. Zur definitiven Festlegung von H-C(7) und H-C(10) verhilft eine Einstrahlung auf H-C(5) bei 5,45 ppm (Fig. 2b): Dabei verschwindet die zusätzliche Aufspaltung des Signals bei 3,24 ppm. Da eine Fernkopplung nur zwischen H-C(5) und H-C(10) zustande kommen kann («W-Kopplung» des Typs $^5J_{\text{tt}}$), liegt H-C(10) bei 3,24, H-C(7) dagegen bei 2,71 ppm. Keine Schwierigkeiten bereitet die Erkennung der beiden Paare von Methylgruppen (CH₃-Gruppen an C(12) bei 1,82 und 1,67 ppm, CH₃-Gruppen an C(6) bei 1,02 und 0,92 ppm), doch ist eine sichere Unterscheidung nicht möglich.

5.2. Gerüst des [6+4]-Cycloaddukts G. Mit der Einstrahlung auf H-C(5) bei 5,45 ppm (Fig. 2b) wird nicht nur die Fernkopplung zu H-C(10) gelöst, sondern auch das Signal bei 2,93 ppm zu einem recht scharfen Dublett von Tripletten vereinfacht. Somit ist H-C(4) lokalisiert: Die kleine Triplet-Aufspaltung ($J \approx 1,6$ Hz) ist der Kopplung mit der Methylen-Brücke zuzuschreiben und stimmt mit dem für Norbornene zu erwartenden Wert überein. Damit ist die Nachbarschaft von H-C(4) mit der CH₂-Brücke gesichert. Die grössere Kopplung von 4,5 Hz ist auf die vicinale Kopplung mit dem Bindeglied zur dritten Fulvenmolekel zurückzuführen und wird dessen *endo*-Anordnung beweisen (vgl. später).

Die Methylen-Brücke ihrerseits absorbiert als AX-Teil eines AXY-Systems bei 1,50 und 1,30 ppm: Jedes Multiplett liegt als Dublett von verbreiterten Dubletten vor. Die grosse Kopplung von 7,6 Hz ist typisch für eine geminale Kopplung der Norbornen-CH₂-Gruppe, ebenso die kleine Aufspaltung von 1,6 Hz ($J(14,4)$). Auch hier gibt die Entkopplung von H-C(5) einen Hinweis für die Zuordnung, indem das Multiplett bei 1,30 ppm zu einem scharfen Dublett von Dubletten vereinfacht wird: Dieses Multiplett entspricht demjenigen Proton der CH₂-Gruppe (H'-C(14)), welches zu H-C(5) in Opposition steht, während das auf der Seite der Norbornen-Doppelbindung liegende Brückenkopf-Proton H-C(14) bei 1,50 ppm absorbieren muss.

5.3. Dihydrofulven-Strukturelement H. Die relative Lage der Vinylprotonen H-C(1) und H-C(2) ist für Diene charakteristisch und kann durch Entkopplungsexperimente bestätigt werden: Während H-C(2) bei ca. 6,1 ppm als Dublett von Dubletten absorbiert (Dimer 2c: 6,25 ppm) und durch die Norbornen-Protonen

¹⁰) Die Nummern entsprechen bereits der korrekten Strukturformel.

¹¹) Bei 6,1 ppm absorbiert ferner H-C(2) der Dihydrofulven-Einheit. Deshalb wird bei der Einstrahlung bei 6,09 ppm auch das Signal von H-C(1) bei 5,67 ppm vereinfacht.

H-C(8) und H-C(9) verdeckt wird, erzeugt H-C(1) ein verbreitertes Dublett von Dubletten bei 5,67 ppm (Dimer 2c: 5,65 ppm).

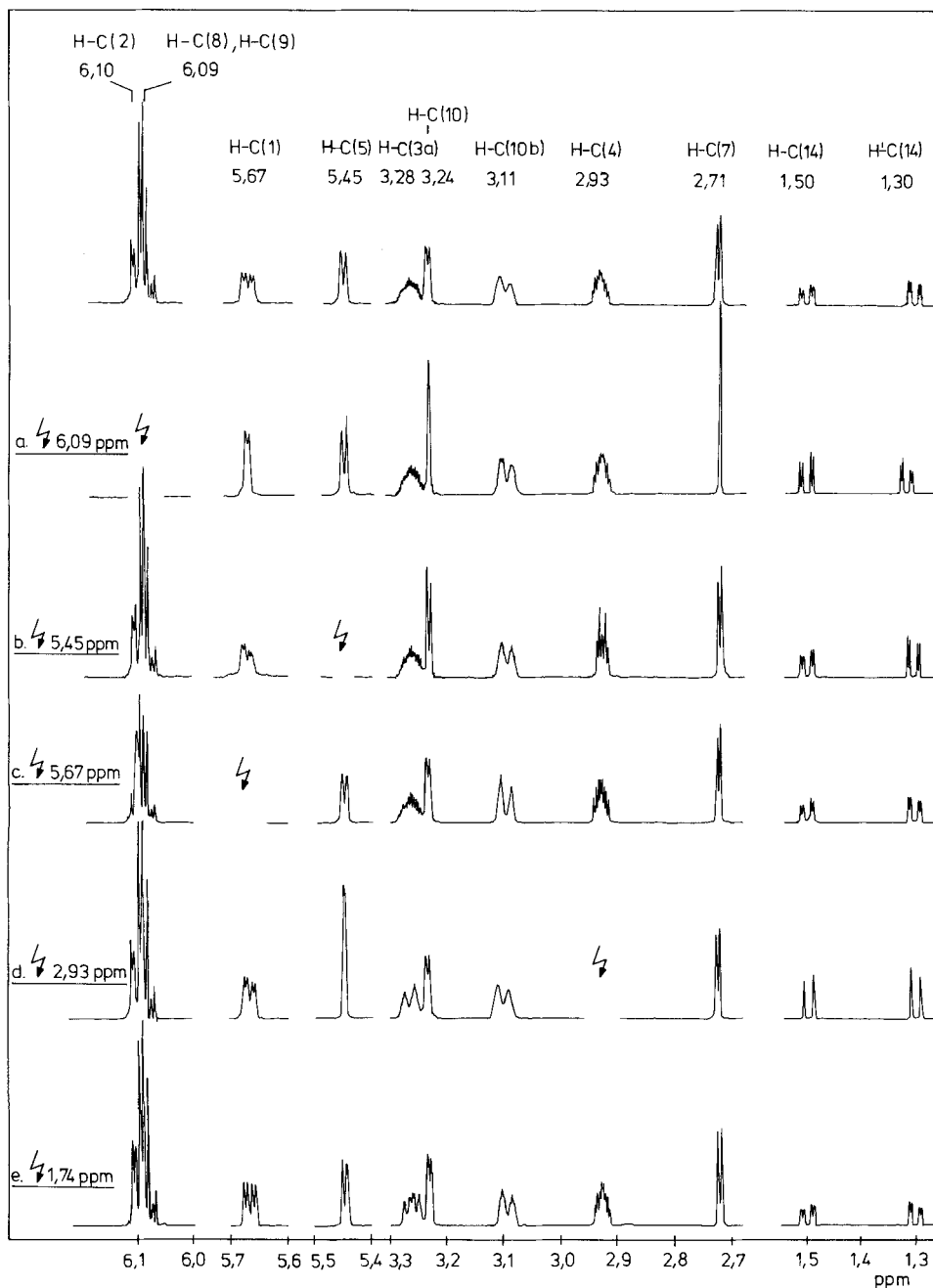


Fig. 2. Entkopplungsexperimente zur Festlegung der Struktur des Trimeren 3c

Werden die Kopplungen von H-C(2) gelöst (Fig. 2a), so macht sich dies stark bei H-C(1) bemerkbar, während die Feinstruktur der Methylgruppen an C(13) sowie der Signale bei 3,28 und 3,11 ppm leicht verbessert wird. Überraschenderweise beeinflusst H-C(2) sogar das in Opposition stehende H-C(14), womit die Zuordnung zum Signal bei 1,50 ppm gesichert ist.

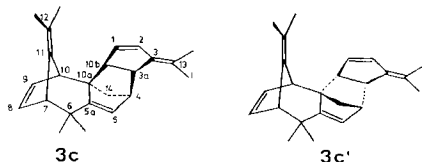
Wie erwartet, hat die Entkopplung von H-C(1) (Fig. 2c) wesentlich grössere Auswirkungen: Einmal kann H-C(2) bei 6,10 ppm sicher lokalisiert werden. Daneben erfährt das Signal bei 3,11 ppm die stärkste Beeinflussung und vereinfacht sich von einem sehr breiten Multiplett zu einem wesentlich besser aufgelösten Dublett ($J=7,5$ Hz), das dem zu H-C(1) benachbarten Proton H-C(10b) zugeordnet werden kann. Sodann wird die Feinstruktur der Multiplette bei 3,28 und 2,93 ppm (H-C(4)) verbessert¹²). Dass das Signal bei 3,28 ppm dem verbleibenden Proton H-C(3a) des Dihydrofulven-Strukturelements zuzuordnen ist, geht aus weiteren Entkopplungsexperimenten hervor: So geht bei Einstrahlung einer Zusatzfrequenz auf dieses Proton H-C(3a) die grosse Kopplung des breiten Dubletts bei 3,11 ppm (H-C(10b)) verloren.

5.4. *Verknüpfung der abgeleiteten Strukturelemente G und H.* Zwei Entkopplungsexperimente erlauben es, die Verknüpfung des Dihydrofulven-Strukturelementes mit dem übrigen Teil der Molekel sicher vorzunehmen und gleichzeitig die Konfiguration des aus den Atomen C(3a)-C(4)-C(5)-C(5a)-C(10a)-C(10b)-C(14) bestehenden Norbornen-Segmentes festzulegen:

Bei der Bestrahlung von H-C(4) (Fig. 2d) werden nicht nur H-C(5) sowie die CH₂-Brücke zu einem AB-System vereinfacht, sondern auch das komplexe Signal von H-C(3a) bei 3,28 ppm fällt zu einem breiten Dublett zusammen. Andererseits wird auch das Signal von H-C(4) bei der Entkopplung von H-C(3a) um eine vicinale Kopplung reduziert. Daraus ergibt sich zwingend, dass H-C(3a) und H-C(4) vicinal liegen. Zusätzlich können die beiden Protonen nur dann eine grosse gemeinsame Kopplung aufweisen, wenn der Dihydrofulven-Rest in *endo*-Stellung steht. Weitere Stützen für die *endo*-Anordnung des Dihydrofulven-Segmentes ergeben sich aus den durch Entkopplungsexperimente nachgewiesenen Fernkopplungen zwischen H-C(5) und H-C(3a) bzw. H-C(10b), zwischen H-C(4) und H-C(1), sowie zwischen H-C(2) und H-C(14).

Schliesslich lassen sich - ähnlich wie im Dimeren 2c - die an C(13) sitzenden Methylgruppen zuordnen: Während bei Bestrahlung von H-C(1) und H-C(2)

Schema 5. Resultat der ¹H-NMR.-Analyse von 3c und 3c' bei 400 MHz



¹²) Die Fernkopplung zwischen H-C(4) und H-C(1) (die übrigens auch im Dimeren 2c beobachtet werden kann!) hat stereochemische Konsequenzen: Sie beweist, dass H-C(1) annähernd in Opposition zu H-C(4) steht und sichert sowohl die *E*-Anordnung des Dihydrofulven-Elementes zur übrigen Molekel, wie auch die *endo*-Konfiguration des Norbornen-Strukturelements.

keine sicheren Rückschlüsse gezogen werden können, da höchstens die Feinstruktur der Methylgruppen leicht verbessert wird, zeigt die Entkopplung der bei 1,74 ppm absorbierenden Methylgruppe ein eindeutiges Ergebnis (Fig. 2e): Wie bei 2c tritt eine starke Vereinfachung des Signals von H–C(3a) bei 3,28 ppm ein, dessen Feinstruktur von zwei Dubletten von Multipletten nun deutlich sichtbar wird. Somit liegt (CH₃)^γ–C(13) bei tieferem Feld (1,74 ppm) als (CH₃)–C(13) (1,63 ppm).

Die bisherigen Ergebnisse erlauben es, alle Isomeren bis auf die Strukturvorschläge 3c und 3c' auszuschliessen. Beide Strukturen zeichnen sich durch die *endo*-Anordnung des Dihydrofulven-Strukturelementes aus. Eine sichere Unterscheidung von 3c und 3c' ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich. Dazu wären zusätzliche Entkopplungs- und Nuclear-Overhauser-Experimente notwendig.

6. Röntgenstrukturanalyse des 6,6-Dimethylfulven-Trimeren 3c. – 6.1. *Kristalldaten und Strukturanalyse.* Die Röntgenstrukturanalyse wurde unabhängig von der spektroskopischen Untersuchung durchgeführt und stützte sich auf keinen Strukturvorschlag ab, da die NMR.-Analyse bei 100 MHz (Schema 3) bzw. 400 MHz (Schema 5) keinen eindeutigen Schluss zuließ.

Die Verbindung 3c kristallisiert in kleinen, tafelig nach der (010)-Ebene ausgebildeten, farblosen Kristallen. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein kleines, möglichst gut ausgebildetes Exemplar mit den Abmessungen 0,35 × 0,17 × 0,36 mm ausgewählt. Zur Voruntersuchung wurden Weissenberg-Diagramme (∅ = 57,3 mm) mit CuK_α-Strahlung (λ(K_{α1}) = 1,5405, λ(K_{α2}) = 1,5443 Å) um die *a*-, *b*-, und *c*-Achse aufgenommen und mit einem Pulverdiagramm von hochreinem Silizium (a₀ = 5,43088 Å) geeicht. Die Gitterkonstanten der triklinen Zelle wurden aus 25 Reflexen mit θ ≥ 70° mittels Ausgleichsrechnung bestimmt und sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit einem Supper-Zweikreis-diffraktometer wurden mit CuK_α-Strahlung (Ni-Filter, λK_α = 1,5418 Å) parallel zur *a*-Achse in der 0.-6. Schichtlinie und parallel zur *b*-Achse in der 0.-2. Schichtlinie insgesamt die Intensitäten von 4370 Reflexen mit sin θ/λ ≤ 0,6 Å gemessen. Die Intensitäten erhielten Lorentz- und Polarisationskorrektur. Eine Absorptionskorrektur schien wegen der geringen Absorption nicht notwendig (μ(CuK_α) = 4,60 cm⁻¹). Die Mittelung der äquivalenten Reflexe in den verschiedenen Schichtlinien nach der Methode von Hamilton *et al.* [10] ergab einen Gütefaktor

$$R = \sum_{hkl} \left[\sum_j |F_{hkl} - F_{hkl,j}| \right] / \sum_{hkl} \sum_j F_{hkl,j} = 0,03.$$

Es verblieben 3402 unabhängige Reflexe, von welchen 809 mit $I < 2,57\sigma(I)$ als «nicht-beobachtet» vermerkt wurden. Die Berechnung der Standardabweichung erfolgte nach der Formel

$$\sigma^2(I) = P + m^2(B_1 + B_2),$$

worin *P* die Reflexintensität, *B*₁, *B*₂ die Untergrundintensität beidseits des Reflexes und *m* der Anteil der Messzeit für den Untergrund bedeuten. Die korrigierten Intensitäten wurden in normalisierte

Tabelle 1. *Kristalldaten von 3c*

Formel	C ₂₄ H ₃₀	Gitterkonstanten: a ₀ = 8,004 (5) Å
Formelgewicht	318,504	b ₀ = 9,443 (6) Å
Dichte (berechnet)	1,104 gcm ⁻³	c ₀ = 13,06 (1) Å
Raumgruppe	P1̄	α ₀ = 94,67 (5)°
Zellvolumen	958,1 Å ³	β ₀ = 96,28 (5)°
Z	2 Formeleinheiten pro Elementarzelle	γ ₀ = 100,92 (5)°
μ(CuK _α)	4,60 cm ⁻¹	

Tabelle 2. Koordinaten (in Einheiten der Kantenlängen) und Temperaturfaktoren für die Gleichung $T = \exp(-h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})$ mit Standardabweichungen der C-Atome von 3c

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$2\beta_{12}$	$2\beta_{13}$	$2\beta_{23}$
C(1)	0,4328 (3)	0,4077 (3)	0,3199 (2)	0,0134 (4)	0,0121 (3)	0,0070 (1)	0,0061 (5)	0,0027 (4)	0,0044 (3)
C(2)	0,5180 (3)	0,4584 (3)	0,2436 (2)	0,0143 (4)	0,0136 (3)	0,0076 (1)	0,0089 (5)	0,0052 (4)	0,0033 (3)
C(3)	0,4712 (3)	0,5914 (3)	0,2119 (2)	0,0130 (4)	0,0118 (3)	0,0060 (1)	0,0032 (5)	0,0023 (4)	0,0018 (3)
C(3a)	0,3324 (3)	0,6221 (3)	0,2765 (2)	0,0162 (4)	0,0092 (3)	0,0055 (1)	0,0033 (5)	0,0032 (4)	0,0012 (3)
C(4)	0,1474 (3)	0,6072 (3)	0,2198 (2)	0,0167 (4)	0,0100 (3)	0,0063 (1)	0,0075 (5)	0,0042 (4)	0,0043 (3)
C(5)	0,0977 (3)	0,4619 (3)	0,1534 (2)	0,0141 (4)	0,0123 (3)	0,0047 (1)	0,0064 (5)	0,0018 (4)	0,0029 (3)
C(5a)	0,0739 (3)	0,3569 (3)	0,2155 (2)	0,0131 (4)	0,0102 (3)	0,0041 (1)	0,0046 (5)	0,0018 (4)	0,0005 (3)
C(6)	0,0240 (3)	0,1932 (3)	0,1879 (2)	0,0204 (4)	0,0103 (3)	0,0044 (1)	0,0020 (5)	0,0026 (4)	-0,0017 (3)
C(7)	-0,0461 (3)	0,1242 (3)	0,2840 (2)	0,0188 (4)	0,0093 (3)	0,0050 (1)	0,0002 (5)	0,0024 (4)	-0,0001 (3)
C(8)	-0,2036 (3)	0,1809 (3)	0,3105 (2)	0,0152 (4)	0,0145 (3)	0,0068 (1)	0,0009 (5)	0,0026 (4)	0,0044 (3)
C(9)	-0,1571 (3)	0,2964 (3)	0,3790 (2)	0,0155 (4)	0,0131 (3)	0,0061 (1)	0,0061 (5)	0,0066 (4)	0,0041 (3)
C(10)	0,0362 (3)	0,3322 (3)	0,4059 (2)	0,0149 (4)	0,0095 (3)	0,0043 (1)	0,0049 (5)	0,0039 (4)	0,0007 (3)
C(10a)	0,1115 (3)	0,4306 (3)	0,3270 (2)	0,0136 (4)	0,0083 (3)	0,0041 (1)	0,0056 (5)	0,0029 (4)	0,0005 (3)
C(10b)	0,3089 (3)	0,4986 (3)	0,3495 (2)	0,0135 (4)	0,0098 (3)	0,0050 (1)	0,0043 (5)	0,0023 (4)	0,0010 (3)
C(11)	0,0777 (3)	0,1845 (3)	0,3812 (2)	0,0153 (4)	0,0091 (3)	0,0047 (1)	0,0040 (5)	0,0046 (4)	0,0019 (3)
C(12)	0,1875 (3)	0,1205 (3)	0,4352 (2)	0,0195 (4)	0,0103 (3)	0,0060 (1)	0,0073 (5)	0,0042 (4)	0,0034 (3)
C(13)	0,5412 (3)	0,6752 (3)	0,1437 (2)	0,0155 (4)	0,0164 (3)	0,0068 (1)	0,0003 (5)	0,0026 (4)	0,0053 (3)
C(14)	0,0447 (3)	0,5716 (3)	0,3109 (2)	0,0165 (4)	0,0092 (3)	0,0062 (1)	0,0076 (5)	0,0054 (4)	0,0014 (3)
C(15)	-0,1155 (3)	0,1599 (3)	0,0936 (2)	0,0293 (7)	0,0161 (3)	0,0054 (2)	-0,0065 (9)	-0,0029 (5)	-0,0017 (4)
C(16)	0,1773 (3)	0,1271 (3)	0,1611 (2)	0,0296 (7)	0,0115 (3)	0,0068 (2)	0,0107 (7)	0,0112 (5)	-0,0014 (4)
C(17)	0,2143 (3)	-0,0296 (3)	0,4033 (2)	0,0351 (8)	0,0115 (3)	0,0095 (2)	0,0188 (8)	0,0066 (7)	0,0056 (4)
C(18)	0,2965 (3)	0,1918 (3)	0,5328 (2)	0,0261 (7)	0,0172 (4)	0,0066 (2)	0,0102 (8)	-0,0031 (5)	0,0049 (4)
C(19)	0,6810 (3)	0,6388 (3)	0,0841 (2)	0,0208 (6)	0,0277 (6)	0,0094 (2)	0,0074 (9)	0,0127 (6)	0,0107 (6)
C(20)	0,4871 (3)	0,8161 (3)	0,1227 (2)	0,0248 (7)	0,0184 (5)	0,0126 (3)	0,0014 (9)	0,0063 (7)	0,0148 (6)

Strukturamplituden (E -Werte) umgerechnet, deren statistische Kenngrößen gut mit den theoretischen Werten (in Klammern) für zentrosymmetrische Raumgruppen übereinstimmen:

$$\langle E \rangle = 0,804 (0,798), \langle E^2 \rangle = 1,017 (1,000), \langle |E^2 - 1| \rangle = 0,991 (0,968).$$

Die Kristallstruktur konnte mit direkter Phasenbestimmung nach dem symbolischen Additionsverfahren gelöst werden. In der ersten E -Fouriersynthese konnten 23 C-Atome deutlich erkannt werden. Das fehlende C-Atom liess sich in der folgenden Fouriersynthese lokalisieren. Die Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate mit blockdiagonaler Matrix, zuerst mit isotropen und anschliessend mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu einem abschliessenden Gütefaktor von 5,5% für die beobachteten Reflexe und 7% für alle Reflexe. In der Berechnung wurden 336 Parameter verfeinert. Die H-Lagen liessen sich in einer Differenz-Fouriersynthese sicher erkennen und wurden mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Eine abschliessende Differenz-Fouriersynthese zeigte keine Elektronendichten grösser als $0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. In den Tabellen 2 und 3 sind die Atomparameter mit den Standardabweichungen aufgeführt. Alle Berechnungen und die Zeichnung wurden mit dem Programmsystem KRIPROG [11] durchgeführt. Die Atomformfaktoren wurden aus [12] entnommen.

6.2. *Beschreibung der Struktur.* Figur 3 zeigt eine Ansicht der Molekel von **3c** und die verwendete Numerierung der Atome. Die Bindungslängen und Bindungs-

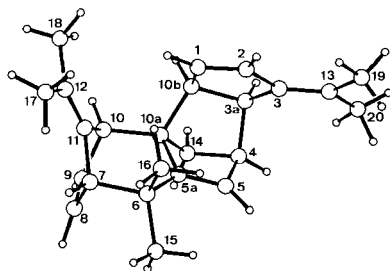
Tabelle 3. *Koordinaten (in Einheiten der Kantenlängen) und isotroper Temperaturfaktor mit Standardabweichungen für die H-Atome von 3c*

Atom	x	y	z	$B_{\text{isotr.}}$
H(1)	0,446 (3)	0,311 (3)	0,351 (2)	2,3 (5) Å ²
H(2)	0,609 (3)	0,404 (3)	0,214 (2)	5,1 (5)
H(3a)	0,365 (3)	0,726 (3)	0,318 (2)	1,8 (5)
H(4)	0,121 (3)	0,694 (3)	0,180 (2)	2,1 (5)
H(5)	0,088 (3)	0,452 (3)	0,075 (2)	2,1 (5)
H(7)	-0,069 (3)	0,016 (3)	0,268 (2)	1,7 (5)
H(8)	-0,321 (3)	0,138 (3)	0,276 (2)	3,9 (5)
H(9)	-0,237 (3)	0,359 (3)	0,410 (2)	3,4 (5)
H(10)	0,071 (3)	0,380 (3)	0,482 (2)	1,2 (5)
H(10b)	0,332 (3)	0,540 (3)	0,428 (2)	1,9 (5)
H(141)	-0,082 (3)	0,548 (3)	0,291 (2)	2,1 (5)
H(142)	0,075 (3)	0,652 (3)	0,369 (2)	2,8 (5)
H(151)	-0,058 (5)	0,205 (4)	0,036 (3)	3,7 (8)
H(152)	-0,146 (5)	0,054 (4)	0,080 (3)	5,7 (8)
H(153)	-0,220 (5)	0,205 (4)	0,108 (3)	5,0 (8)
H(161)	0,230 (5)	0,178 (4)	0,103 (3)	3,3 (8)
H(162)	0,136 (5)	0,019 (4)	0,139 (3)	3,8 (8)
H(163)	0,273 (5)	0,144 (4)	0,225 (3)	2,9 (8)
H(171)	0,126 (5)	-0,082 (4)	0,339 (3)	4,5 (8)
H(172)	0,220 (5)	-0,090 (4)	0,462 (3)	5,3 (8)
H(173)	0,324 (5)	-0,019 (4)	0,377 (3)	6,2 (8)
H(181)	0,422 (5)	0,206 (4)	0,525 (3)	8,3 (1,3)
H(182)	0,285 (5)	0,297 (4)	0,554 (3)	5,8 (0,9)
H(183)	0,273 (5)	0,140 (4)	0,587 (3)	6,0 (0,9)
H(191)	0,783 (6)	0,714 (4)	0,097 (3)	7,0 (11)
H(192)	0,719 (5)	0,545 (4)	0,107 (5)	5,6 (0,9)
H(193)	0,641 (5)	0,633 (4)	0,010 (3)	6,1 (0,9)
H(201)	0,576 (7)	0,895 (5)	0,114 (4)	9,6 (1,5)
H(202)	0,383 (7)	0,831 (5)	0,154 (4)	9,0 (1,4)
H(203)	0,429 (8)	0,801 (6)	0,048 (4)	10,8 (1,6)

Tabelle 4. Bindungslängen mit Standardabweichungen von **3c**

C(1) -C(2)	1,338 (3) Å	C(10a)-C(10b)	1,574 (3) Å
-C(10b)	1,491 (3)	-C(14)	1,547 (2)
-H(1)	1,041 (20)	C(10b)-H(10b)	1,045 (18)
C(2) -C(3)	1,455 (3)	C(11) -C(12)	1,330 (3)
-H(2)	1,043 (30)	C(12) -C(17)	1,506 (3)
C(3) -C(3a)	1,521 (3)	-C(18)	1,494 (3)
-C(13)	1,338 (3)	C(13) -C(19)	1,506 (4)
C(3a)-C(4)	1,557 (3)	-C(20)	1,512 (3)
-C(10b)	1,563 (3)	C(14) -H(141)	1,000 (24)
-H(3a)	1,051 (20)	-H(142)	1,007 (19)
C(4) -C(5)	1,522 (2)	C(15) -H(151)	1,001 (25)
-C(14)	1,542 (3)	-H(152)	0,982 (27)
-H(4)	1,041 (20)	-H(153)	1,036 (32)
C(5) -C(5a)	1,330 (2)	C(16) -H(161)	1,018 (23)
-H(5)	1,017 (20)	-H(162)	1,020 (22)
C(5a)-C(6)	1,524 (2)	-H(163)	1,049 (24)
-C(10a)	1,534 (2)	C(17) -H(171)	1,050 (28)
C(6) -C(7)	1,570 (2)	-H(172)	0,985 (27)
-C(15)	1,538 (3)	-H(173)	0,974 (37)
-C(16)	1,538 (3)	C(10) -H(181)	1,009 (45)
C(7) -C(8)	1,522 (3)	-H(182)	1,043 (28)
-C(11)	1,521 (3)	-H(183)	0,908 (29)
-H(7)	0,995 (20)	C(19) -H(191)	0,955 (39)
C(8) -C(9)	1,321 (3)	-H(192)	1,046 (29)
-H(8)	1,005 (30)	-H(193)	0,968 (32)
C(9) -C(10)	1,514 (3)	C(20) -H(201)	0,963 (46)
-H(9)	1,031 (25)	-H(202)	1,000 (46)
C(10)-C(10a)	1,539 (2)	-H(203)	1,004 (44)
-C(11)	1,511 (2)		
-H(10)	1,044 (17)		

winkel sind in den *Tabellen 4* und *5* angegeben. Der kleine Bindungswinkel von $94,1^\circ$ am Brücken-C-Atom C(14) konnte auch in anderen Norbornen-Gruppen gefunden werden ([13]: $94,6^\circ$ und $94,5^\circ$; [14]: $94,1^\circ$). Am Brücken-C-Atom C(11) ist dieser Winkel wegen der Doppelbindung auf $102,6^\circ$ aufgeweitet. Auch die überlangen C,C-Einfachbindungen am Norbornen-Gerüst konnten in diesen Arbeiten nachgewiesen werden. Die Werte variierten zwischen 1,560-1,575 Å und weisen auf eine beträchtliche Spannung im Norbornen hin. Überlange C,C-Ein-

Fig. 3. Seitenansicht der Molekel **3c**

fachbindungen von 1,565 Å konnten auch in Pentaprisman bestimmt werden [15]. Ob jedoch Bindungslängen über 1,57 Å der Wirklichkeit entsprechen, kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, da durch das vereinfachte kugelsymmetrische

Tabelle 5. Bindungswinkel mit Standardabweichungen von 3c

C(2)–C(1)–C(10b)	112,2 (2)°	C(7)–C(8)–C(9)	110,0 (2)°
C(1)–C(2)–C(3)	112,3 (2)°	C(8)–C(9)–C(10)	110,3 (2)°
C(2)–C(3)–C(3a)	106,4 (1)°	C(9)–C(10)–C(10a)	108,2 (1)°
–C(13)	127,3 (2)°	–C(11)	100,2 (2)°
C(3a)–C(3)–C(13)	126,2 (2)°	C(10a)–C(10)–C(11)	107,5 (2)°
C(3)–C(3a)–C(10b)	105,4 (1)°	C(5a)–C(10a)–C(10)	112,9 (1)°
–C(4)	117,8 (1)°	–C(14)	99,7 (1)°
C(10b)–C(3a)–C(4)	102,2 (2)°	–C(10b)	108,1 (1)°
C(3a)–C(4)–C(5)	108,8 (2)°	C(10)–C(10a)–C(14)	119,0 (1)°
–C(14)	99,3 (1)°	–C(10b)	116,6 (1)°
C(5)–C(4)–C(14)	99,8 (1)°	C(14)–C(10a)–C(10b)	98,3 (1)°
C(4)–C(5)–C(5a)	108,6 (1)°	C(10a)–C(10b)–C(1)	118,3 (2)°
C(5)–C(5a)–C(6)	129,4 (1)°	–C(3a)	103,5 (1)°
–C(10a)	106,8 (1)°	C(1)–C(10b)–C(3a)	103,7 (2)°
C(6)–C(5a)–C(10a)	123,8 (1)°	C(7)–C(11)–C(10)	102,6 (1)°
C(5a)–C(6)–C(16)	112,2 (2)°	–C(12)	129,0 (2)°
–C(15)	109,0 (1)°	C(10)–C(11)–C(12)	128,3 (1)°
–C(7)	108,0 (1)°	C(11)–C(12)–C(17)	123,1 (2)°
C(16)–C(6)–C(15)	108,5 (2)°	–C(18)	123,0 (2)°
–C(7)	108,8 (1)°	C(17)–C(12)–C(18)	113,9 (2)°
C(15)–C(6)–C(7)	110,3 (2)°	C(3)–C(13)–C(19)	123,1 (2)°
C(6)–C(7)–C(8)	110,9 (2)°	–C(20)	121,8 (2)°
–C(11)	109,6 (2)°	C(19)–C(13)–C(20)	115,1 (2)°
C(8)–C(7)–C(11)	100,0 (1)°	C(4)–C(14)–C(10a)	94,1 (1)°

Tabelle 6. Torsionswinkel nach IUPAC von 3c

C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	0,6°	C(3a)–C(4)–C(14)–C(10a)	– 61,1°
C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	– 25,1°	C(4)–C(14)–C(10a)–C(10b)	59,4°
C(9)–C(10)–C(11)–C(7)	38,7°	C(14)–C(10a)–C(10b)–C(3a)	– 36,3°
C(10)–C(11)–C(7)–C(8)	– 38,3°	C(10a)–C(10b)–C(3a)–C(4)	– 1,16°
C(11)–C(7)–C(8)–C(9)	23,9°	C(10b)–C(3a)–C(4)–C(14)	38,5°
C(5a)–C(6)–C(7)–C(11)	– 48,7°	C(4)–C(3a)–C(10b)–C(1)	122,9°
C(6)–C(7)–C(11)–C(10)	78,2°	C(3)–C(3a)–C(10b)–C(10a)	– 124,8°
C(7)–C(11)–C(10)–C(10a)	– 74,2°	C(6)–C(5a)–C(10a)–C(14)	– 147,1°
C(11)–C(10)–C(10a)–C(5a)	45,3°	C(10)–C(10a)–C(5a)–C(5)	161,7°
C(10)–C(10a)–C(5a)–C(6)	– 19,7°		
C(10a)–C(5a)–C(6)–C(7)	20,5°		
C(4)–C(5)–C(5a)–C(10a)	– 1,2°		
C(5)–C(5a)–C(10a)–C(14)	34,3°		
C(5a)–C(10a)–C(14)–C(4)	– 50,7°		
C(10a)–C(14)–C(4)–C(5)	49,9°		
C(14)–C(4)–C(5)–C(5a)	– 32,5°		

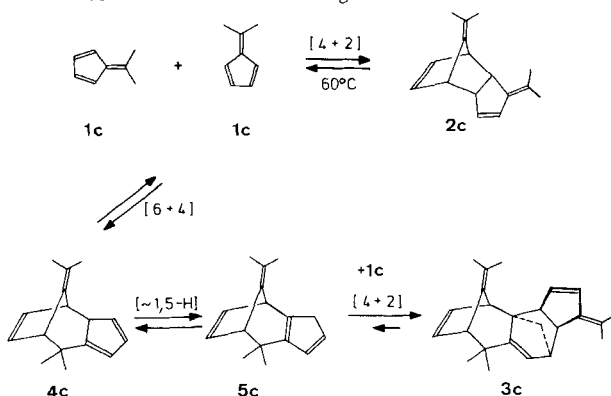
^{a)} Abstände der Atome von der besten Ebene durch die Dihydrofulven-Einheit von 3c: C(1): 0,042; C(2): – 0,023; C(3): – 0,049; C(3a): – 0,044; C(10b): 0,030; C(13): – 0,010; C(19): 0,011; C(20): 0,043 Å.

Atommodell, das den Berechnungen zugrunde liegt, grössere Abweichungen von den tatsächlich existierenden Gegebenheiten auftreten können.

Die Konfiguration der Molekel wird durch die Torsionswinkel beschrieben, die in *Tabelle 6* angegeben sind. Die Fulven-Einheit bildet annähernd eine Ebene, die Abweichungen von der berechneten besten Ebene sind in Fussnote *a* angegeben. Die kürzesten intermolekularen Abstände betragen $C(14)-H(10') = 2,98 \text{ \AA}$, $C(8)-H(2') = 3,08 \text{ \AA}$ und zwischen C-Atomen $C(2)-C(9') = 3,63 \text{ \AA}$, $C(1)-C(9') = 3,65 \text{ \AA}$ und liegen ausserhalb der Summe der *van-der-Waals'schen* Radien $r_H = 1,20 \text{ \AA}$ und $r_C = 1,70 \text{ \AA}$ [16]; sie weisen darauf hin, dass die Molekeln nur durch *van-der-Waals-Kräfte* zusammengehalten werden.

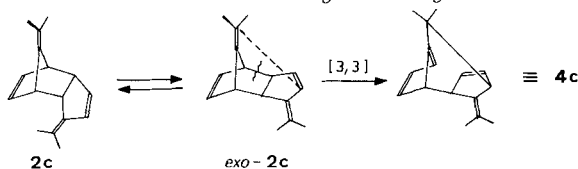
7. Diskussion. - Unsere Untersuchungen zeigen, dass sich hochreines 6,6-Dimethylfulven (**1c**) unter striktem Ausschluss von Luft (sauerstoff) oder von Säurespuren bei $22-23^\circ$ sehr langsam zum *endo*-Diels-Alder-Addukt **2c** umsetzt [1]. Dieses unter kinetischer Kontrolle gebildete Dimere ist in Lösung nicht sehr stabil und bildet bei leichtem Erwärmen in $CDCl_3$ mit monomerem **1c** ein Gleich-

Schema 6. *Plausibler Bildungsmechanismus von 3c*



gewicht aus. Der Vorgang kann an der tiefgelben Farbe der Lösung optisch leicht erkannt werden. Erhitzt man eine *ca.* 10proz. Lösung des Dimeren **2c** in Benzol zum Sieden, so sind im 1H -NMR.-Spektrum nur noch die Signale des Monomeren **1c** zu erkennen. Aufgrund dieser Tatsachen ist wenig wahrscheinlich, dass die Zwischenstufe **4c** durch *endo/exo*-Isomerisierung von **2c** sowie nachfolgende *Cope*-Umlagerung gebildet wird, obwohl eine derartige Umlagerung $2c \rightarrow 4c$ prinzipiell formuliert werden kann (*Schema 7*).

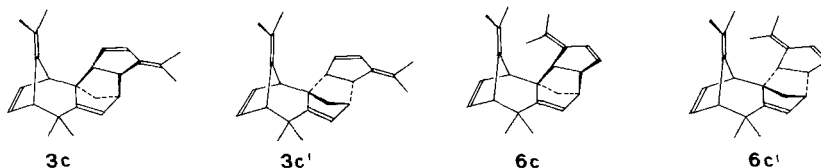
Schema 7. *Alternativer Weg zur Bildung von 4c*



Wesentlich plausibler ist dagegen die Annahme, dass **1c** gelegentlich auch eine [6+4]-Cycloaddition eingehen kann. 1,5-H-Verschiebung führt nach *Schema 6* zu **5c**, welches weiteres 6,6-Dimethylfulven an die Cyclopentadien-Einheit addiert. Dabei scheint das Gleichgewicht $5c + 1c \rightleftharpoons 3c$ auch bei 60° auf der Produktseite zu liegen.

Bei diesem Reaktionsschritt können nach *Schema 8* unter Berücksichtigung der *endo*-Regel vier stereoisomere Produkte entstehen. Werden die sterischen Anforderungen an den Übergangszustand der Reaktion berücksichtigt, so wird leicht verständlich, dass die Verbindungen **6c** und **6c'** im Reaktionsprodukt nicht

Schema 8. *Stereoisomere Produkte bei der Umsetzung von 5c mit 1c, unter Berücksichtigung der endo-Regel*



oder nur in kleinen Mengen vertreten sind. Andererseits wird bei der Bildung von **3c'** der Angriff der Fulvenmolekel von unten an das Dimere **5c** durch die «Norbornen-Doppelbindung» und die nach unten ragende Methylgruppe erheblich beeinträchtigt, während die Annäherung von **1c** von oben an **5c** durch die Isopropyliden-Einheit und die β -ständige Methylgruppe gestört wird. Während qualitativ schwer abzuschätzen ist, ob aus sterischen Gründen **3c** oder **3c'** bevorzugt gebildet werden sollte, zeigen die Ergebnisse der Strukturaufklärung, dass **3c** als Hauptprodukt anfällt (60% bez. umgesetztes **1c**).

Allerdings sei betont, dass die schwer auftrennbare Mutterlauge (40% bez. umgesetztes **1c**) laut GPC-, NMR.- und MS.-Untersuchungen vorwiegend aus Trimeren besteht, welche ebenfalls eine Fulven-Einheit als 6π -Komponente enthalten. Aufgrund der Modellbetrachtungen würde nicht überraschen, wenn **3c'** als wichtigstes Nebenprodukt von **3c** auftreten würde.

Wir danken der *Ciba-Geigy AG*, Basel, für die grosszügige finanzielle Unterstützung der Arbeit, Herrn Dr. *H. P. Kellerhals*, Spectrospin AG, Fällanden, für die Aufnahme der NMR.-Spektren.

Experimenteller Teil

Allgemeines. - Alle Reaktionen wurden mit abs. Reagentien in abs. Lösungsmitteln durchgeführt. Für die NMR.-Untersuchungen diente ein NMR.-Spektrometer des Typs *Bruker WH 400*. Weitere allg. Angaben vgl. [1].

3, 11-Diisopropyliden [4, 10a:7, 10]dimethano-6, 6-dimethyl-3, 3a, 4, 6, 7, 10-hexahydro-10bH-cyclohept[c]inden (= 6,6-Dimethylfulven-Trimeres **3c**). - In einen 150-ml-Schliffkolben werden 15 g (141 mmol) hochreines 6,6-Dimethylfulven (**1c**)¹³ bei RT. unter Argon gefüllt. Der Kolben wird

¹³) Die Verbindung **1c** wird nach *Thiele* [17] hergestellt, durch mehrfache Umkristallisation aus der 10fachen Menge Hexan bei -20° gereinigt und unter Argon bei 10⁻² Torr in eine mit Aceton/CO₂-Kältemischung gekühlte Vorlage destilliert.

luftdicht verschlossen, zwecks Lichtausschluss mit einer Alufolie umwickelt und im Trockenschrank bei 60° aufbewahrt. Nach 6 Monaten wird die viskose gelbe Masse in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst und zur Abtrennung von unverbrauchtem Fulven (6,15 g = 41%) bei 1 Torr/30° i.R.V. eingedampft. Das verbleibende blassgelbe viskose Öl (8,85 g = 59%) wird mit 35–40 ml Petroläther versetzt und 1 Woche bei –18° gehalten, wobei das Trimere **3c** auskristallisiert. Nach dem Abnutschen und Trocknen bei 10⁻² Torr/22° verbleiben 5,28 g = 35,2% (60% bzgl. umgesetztes **1c**) farblose Kristalle von **3c**; Smp. (nach Umkristallisation aus wenig Petroläther) 107–108°. – UV. (Hexan)¹⁴: 256 nm (ϵ = 24190). – IR. (CCl₄/CS₂): 3056m, 2954s, 2920s, 2857m-s, 1444m, 1372m-s, 1355m, 1319w-m, 1283m, 1271w-m, 1234w-m, 1175w-m, 1109w-m, 1055w-m, 881w-m, 846w-m, 815w-m, 809m-s, 778s, 769s, 713w-m, 701w-m, 639w-m. – ¹H-NMR. (D₆-Aceton): vgl. *Figur 1*. – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 156,0 (s), 142,2 (s), 140,4 (s), 136,7 (d), 136,6 (d), 134,6 (d), 132,6 (d), 125,5 (d), 120,2 (s), 116,7 (s), 62,5 (s), 56,6 (d), 54,0 (t), 52,5 (d), 49,6 (d), 46,0 (d), 44,2 (d), 40,0 (s), 31,9 (qa), 28,5 (qa), 21,2 (qa), 20,6 (qa), 20,2 (qa). – Hauptfragmente im MS. (Direkteinlass, 50°)¹⁵: 318 (3, M⁺), 213 (12), 212 (74), 198 (10), 197 (100), 183 (6), 182 (15), 170 (6), 169 (29), 167 (7), 165 (3), 156 (3), 155 (9), 154 (4), 153 (4), 143 (3), 142 (4), 141 (7), 129 (6), 128 (8), 115 (3), 107 (9), 106 (21), 105 (4), 91 (18), 77 (3), 43 (3), 41 (6).

C₂₄H₃₀ (318,50) Ber. C 90,51 H 9,49% Gef. C 90,49 H 9,34%

Versuche zur weiteren Trennung der Mutterlauge mittels Destillation oder Kristallisation schlugen fehl. Die eingeengte Mutterlauge (3,5 g = 23%) besteht laut GPC.-Analyse aus 1,9% **1c**, 0,5% Fulven-Dimeren, 55,3% Fulven-Trimeren sowie 38,1% höheren Oligomeren. Im ¹H-NMR.-Spektrum zeigen die Signale von Methylgruppen um 1,0 ppm an, dass die in der Mutterlauge vorhandenen Trimeren und Oligomeren überwiegend eine Fulven-Einheit als 6 π -Komponente enthalten, also Isomere bzw. Oligomere von **3c** sind. Das MS. zeigt bei einer Einlasstemperatur von 120° die Molekular-Ionen der Masse 318 (Trimere) und 424 (Tetramere) im Verhältnis von ca. 9:1.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Uebersax, M. Neuenschwander & H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* 65, 74 (1982); dort weitere Zitate.
- [2] B. Uebersax, Dissertation, Universität Bern 1979.
- [3] K. N. Houk, J. K. George & R. E. Duke, *Tetrahedron* 30, 523 (1974).
- [4] L. C. Dunn, Y.-M. Chang & K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7095 (1976).
- [5] H. Takeshita, A. Mori, S. Sano & Y. Fujise, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 48, 1661 (1975).
- [6] S. E. Reiter, L. C. Dunn & K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4199 (1977); M. Sato, S. Ebine & J. Tsunetsugu, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2769.
- [7] P. Yates, 'Fulvenes' in 'Advances in Alicyclic Chemistry', Academic Press, New York 1968, S. 59.
- [8] W. Brügel, 'Handbook of NMR Spectral Parameters', Heyden, London 1979, Vol. 1, S. 105.
- [9] R. B. Woodward & R. Hoffmann, 'The Conservation of Orbital Symmetry', Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [10] W. C. Hamilton, J. S. Rollet & R. A. Sparks, *Acta Crystallogr.* 18, 129 (1965).
- [11] P. Engel, *Acta Crystallogr.* A 34, 348 (1978).
- [12] J. H. Ibers & W. C. Hamilton, 'International Tables for X-ray Crystallography', Vol. IV, S. 71, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [13] P. Engel, W. Nowacki, J. Slutzky, P. Grubmüller & R. P. von Schleyer, *Chem. Ber.* 112, 3566 (1979).
- [14] P. Engel, S. Schönholzer & M. Neuenschwander, *Z. Kristallogr.* 151, 255 (1980).
- [15] P. Engel, P. E. Eaton & R. B. K. Shankar, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [16] S. N. Vinogradov & R. H. Linnell, 'Hydrogen Bonding', Van Nostrand Reinhold, New York 1971.
- [17] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33, 666 (1900); J. Thiele & H. Balhorn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 348, 1 (1906).

¹⁴) Abbildungen der UV-, IR-, NMR- und Massenspektren vgl. [2].

¹⁵) In Klammern: relative Intensität der Fragmente in %.