

158. Synthese neuer Nonafulvene¹⁾

von Gabriele Sabbioni²⁾, Albin Otter³⁾, Ross W. Millar⁴⁾ und Markus Neuschwander*

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

(29.IV.85)

Synthesis of New Nonafulvenes

Nonafulvenes **1c** and **1m-s** are prepared by the following methods: a) Elimination of AcOH from acetoxyalkyl-cyclononatetraenes (*Scheme 2*; **1m**); b) alkylation of nonafulvenolates (*Scheme 3*; **1c**, **1n**); c) elimination of alcohol from di- and trialkoxymethyl-cyclononatetraenes (*Scheme 5*; **1o**, **1p**, **1q**); d) deprotonation of intermediary formed formamidiniumcyclononatetraenes (*Scheme 6*; **1r**, **1s**). Scope and limitations of these preparative sequences are discussed and compared with the corresponding pentafulvene syntheses.

1. Einleitung. – Es ist schon lange bekannt, dass Cyclopentadienide mit Carbeniumionen zu elektronisch stabilisierten Pentafulvenen umgesetzt werden können (vgl. z. B. [6] [7]). Durch Übertragung dieser eleganten Sequenz auf Cyclononatetraenid (CNT^{-5}); **2**) [8] synthetisierten Hafner und Tappe 1969 das erste bekannte Nonafulven **1k** [9] (*Schema 1, Methode A*). Andererseits lassen sich 6-Alkyl- und 6-Aryl-pentafulvene sehr schonend aus Halogenalkyl-acetaten und Cyclopentadienid gewinnen [10]. Die Anwendung dieses Verfahrens auf den Grundkörper Nonafulven (**1a**) ist mit präparativen Schwierigkeiten verbunden, führt jedoch unter sehr schonenden Bedingungen über **3a** zum thermisch instabilen **1a** (*Methode B*) [11]. Ferner beobachteten Boche und Heidenhain [12], dass CNT^{-} oder *ccct*- CNT^{-5}) mit hohen Ausbeuten acyliert werden können (*Methode C*). Die in Gegenwart starker Basen gebildeten Nonafulvenolate **4**⁶⁾ lassen sich zu 10-Donor-substituierten Nonafulvenen des Typs **1b-g** alkylieren oder silylieren [13]. Im Gegensatz dazu tritt bei der Umsetzung von Cyclopentadienid mit Acetylhalogeniden neben der *O*-Acetylierung oft in grossem Ausmasse auch C-Acetylierung auf [14].

Diese drei Nonafulven-Synthesen bilden auch heute noch den Grundstock des synthetischen Repertoires. Demnach kann die Umsetzung des 10π -Anions **2** mit ausgewählten Alkylhalogeniden (*Methode B*, Typ S_{N2}) zu substituierten Cyclononatetraenen **3** führen, die sich anschliessend zu Nonafulvenen umsetzen lassen. Weiter sind vor allem Carbeniumionen zur Umsetzung mit CNT^{-} prädestiniert (*Methode A*, Typ S_{N1}). Dank der

¹⁾ 44. Mitt. über Fulvene, Fulvalene, 43. Mitt. [1]; Kurzmitteilungen [2] [3].

²⁾ Teil der Dissertation [4].

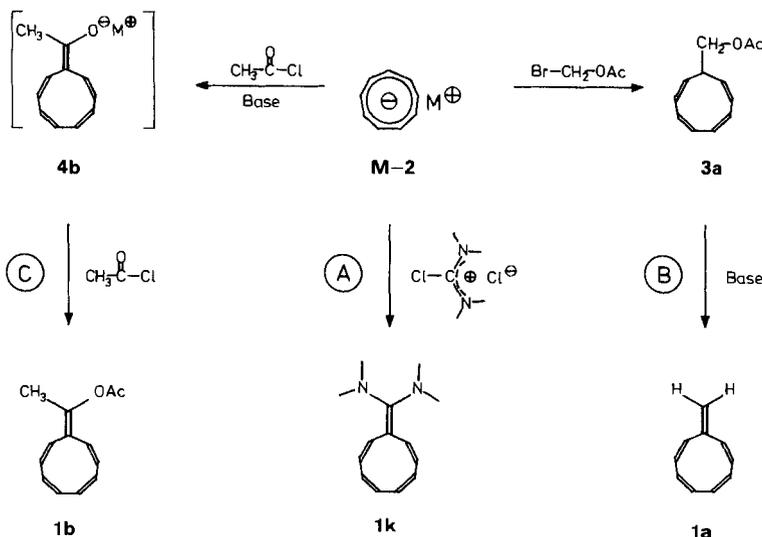
³⁾ Teil der Dissertation [5].

⁴⁾ Postdoctoral fellow 1977/78.

⁵⁾ Im folgenden wird all-*cis*-Cyclononatetraenid als CNT^{-} , all-*cis*-Cyclononatetraen als CNT und *cis,cis,cis,trans*-Cyclononatetraenid als *ccct*- CNT^{-} abgekürzt.

⁶⁾ Das Nonafulvenolat (bzw. Nonafulventhiolat) **4** befindet sich mit dem entsprechenden Acyl- CNT^{-} (bzw. Thioacyl- CNT^{-}) im Gleichgewicht, dessen Lage durch Substituenten, Solvens, Temperatur und Gegenion beeinflusst wird [12].

Schema 1. Methoden zur Synthese von Nonafulvenen. Bekannte Nonafulvene.



	R ^{1a)}	R ^{2a)}	Lit.		R ^{1a)}	R ^{2a)}	Lit.
1a	H	H	[11]	1f	Me ₃ SiO	MeO	[13]
1b	AcO	Me	[13]	1g	Me ₃ SiO	Me ₃ SiO	[13]
1c	MeS	MeS	[3]	1h	Me ₂ N	H	[13]
1d	Me ₃ SiO	Me	[13]	1i	Me ₂ N	EtO	[13] ⁷⁾
1e	Me ₃ SiO	C ₆ H ₅	[13]	1k	Me ₂ N	Me ₂ N	[9]

^{a)} R¹, R² = Substituenten an C(10) des Nonafulvens.

leichten Zugänglichkeit von Nonafulvenolaten **4** aus CNT⁻ und Acylhalogeniden nach einer Additions/Eliminationssequenz ist *Methode C* zur Synthese einer Reihe von 10,10-disubstituierten Nonafulvenen herangezogen worden [13].

Das 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**1k**) [9] sowie der elektronisch unverfälschte Grundkörper **1a** [11] zeichnen sich durch ein sehr unterschiedliches spektroskopisches Verhalten aus. Während die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1a** keine Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit aufweisen, wird das spektroskopische Verhalten von **1k** sehr ausgeprägt durch Lösungsmittel und Temperatur beeinflusst. So absorbieren die Ringprotonen von **1k** in CDCl₃ bei +35° als *m* zwischen 6,4 und 5,1 ppm, dagegen in CD₃CN bei +35° zwischen 6,8 und 6,2 ppm. Die Schwerpunkte der Signale verschieben sich in CD₂Cl₂ beim Wechsel von +35° (6,5–5,5 ppm) auf –97° (7,6–7,1 ppm) um rund 1,2 ppm nach tiefem Feld [15]. Zur Erklärung dieses auffallenden Effekts wurden bisher verschiedene Hypothesen aufgestellt [13] [15] [16]. Zur eingehenden Untersuchung des Phänomens wären Verbindungen von Interesse, die einen sukzessiven Übergang von **1a** zu **1k** ermöglichen. Die heute bekannten Nonafulvene **1b–i** [13] [3] zeigen jedoch keine signifikante Lösungs- und Temperaturabhängigkeit der Spektren an. Zudem sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dieser Verbindungen bisher nicht vollständig analysiert worden.

⁷⁾ Im Gemisch mit 10,10-Diäthoxy-nonafulven gewonnen [13].

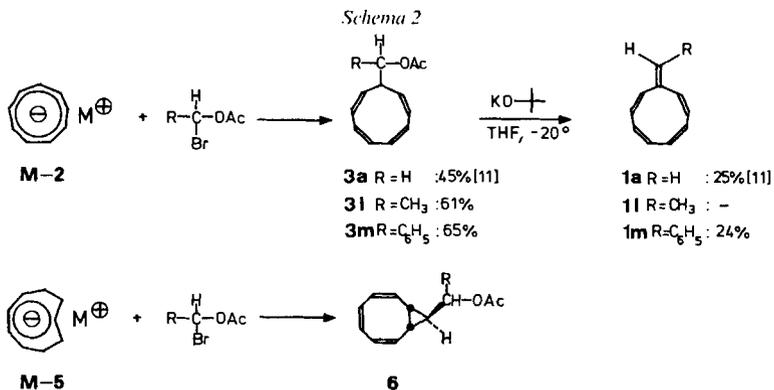
Wir beschreiben im folgenden die Synthese einer Reihe neuer Nonafulvene. Dazu benützten wir in vielen Fällen 1-substituierte Cyclononatetraene, die in reiner Form isoliert worden waren [17]. Über die detaillierte Analyse der NMR-Spektren wird an anderer Stelle [18] berichtet werden.

2. Synthese neuer Nonafulvene. – 2.1. *Allgemeine Gesichtspunkte.* Bei der Übertragung der Synthesen von Pentafulvenen auf Nonafulvene – die aufgrund des Einsatzes von 6π - und 10π -Anionen naheliegend ist – sind erhebliche Schwierigkeiten vorauszusehen: Die präparativen Befunde lehren, dass CNT^- deutlich weniger nucleophil ist als Cyclopentadienid. Dies ist aufgrund der Ladungsdelokalisation über 9 Zentren plausibel. Ein Ausweichen von CNT^- auf das nucleophilere *ccct*- CNT^{-5}) ist oft von Vorteil, kann jedoch zu komplexen Produktgemischen führen [19] [17].

Die um Zehnerpotenzen kleinere Acidität von CNT verglichen mit Cyclopentadien⁸⁾ sowie sterische Effekte können die Deprotonierung der intermediär gebildeten Cyclononatetraene verhindern. Erschwerend kommt hinzu, dass synchrone [1,5]-H-Verschiebungen von substituierten Cyclononatetraenen unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden sind und offensichtlich wesentlich langsamer ablaufen als bei substituierten Cyclopentadienen [20] [21]. Damit kommt eine Deprotonierung 3→1 nach erfolgter Tautomerisierung kaum in Frage.

Zu diesen synthetischen Problemen gesellt sich die hohe thermische Instabilität von substituierten Cyclononatetraenen 3⁹⁾ und Nonafulvenen 1¹⁰⁾, die auf die sehr leicht eintretende electrocyclische Valenzisomerisierung [20] zurückzuführen ist und meist Arbeitstemperaturen unterhalb -20° notwendig macht.

2.2. *Synthese über Acetoxyalkyl-cyclononatetraene.* Nachdem der Grundkörper Nonafulven (1a) durch Umsetzung von Li-CNT mit Brommethyl-acetat synthetisiert und trotz seiner Instabilität¹⁰⁾ isoliert worden war [11], schien sich diese Methode zur Synthese von 10-Alkyl- und 10-Aryl-nonafulvenen zu eignen. Unsere Untersuchungen zeigen jedoch, dass das Verfahren nur sehr beschränkt anwendbar ist: Einmal kann zur Synthese



⁸⁾ Der pK_a -Wert von CNT liegt nach Schätzungen [8] zwischen demjenigen von Cyclopentadien (pK_a ca. 15) und Inden (pK_a ca. 20).

⁹⁾ Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ von 3a: 30 min bei $+10^\circ$ in CDCl_3 [11]; $\tau_{1/2}$ von Cyclononatetraen: 16 min bei 35° [22].

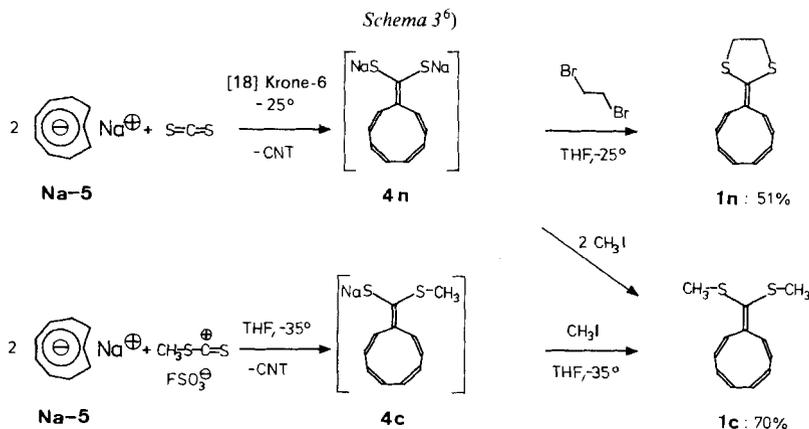
¹⁰⁾ $\tau_{1/2}$ von 1a: 12 min bei $+10^\circ$ in CDCl_3 [11], $\tau_{1/2}$ von 1d: 3 min in CDCl_3 bei 50° [13]. Die thermische Stabilität nimmt von 1a zu 1k qualitativ mit zunehmendem +M-Effekt der exocyclischen Substituenten deutlich zu.

der Cyclononatetraene **3** nur das wenig nucleophile CNT^- (**2**) eingesetzt werden [17], da beim Einsatz des nucleophileren *cctt*- CNT^- (**5**) vor allem Bicyclo[6.1.0]nonatriene **6** anfallen (*Schema 2*) [23]. Dies führt dazu, dass die vorgegebene Reaktionstemperatur von -20° zur $S_{\text{N}2}$ -Substitution höher substituierter Bromalkyl-acetate nicht ausreicht. Ebenso bereitet die Eliminierung von AcOH (**3**→**1**) grosse Schwierigkeiten. Die Tatsache, dass bei der Umsetzung von **3l** und **3m** als Hauptprodukt CNT^- gebildet wird (dagegen kein *tert*-Butyl-acetat entsteht) zeigt, dass die Deprotonierung des Acetatrests mit der Deprotonierung des Cyclononatetraens konkurriert und bei **3l** die Hauptreaktion darstellt. Nach diesem bei Pentafulvenen sehr vielseitigen Verfahren [10] gelang bisher ausser **1a** [11] nur die Synthese von 10-Phenyl-nonafulven **1m**, das als blassgelbe Kristalle isoliert wurde.

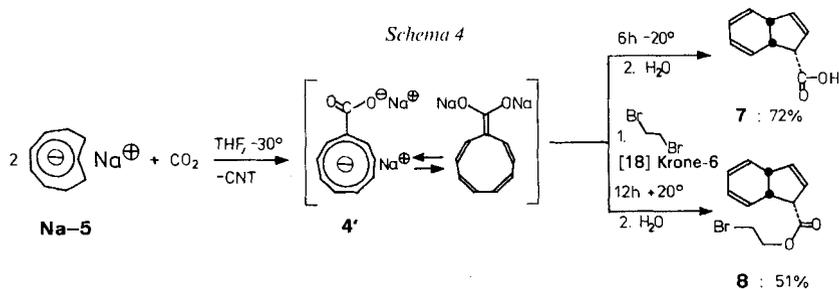
2.3. *Alkylierung von Nonafulvenolaten und -thiolaten*. Nonafulvenolate wie **4b** (s. *Schema 1*) sind nach *Boche et al.* [13] durch Umsetzung von Cyclononatetraenid mit Acylhalogeniden bequem zugänglich. Da die Alkylierung oder Silylierung meist unproblematisch ist, hat sich die Sequenz **4**→**1** zur Synthese von Nonafulvenen sehr bewährt.

Bereits *Tappe* hatte versucht, Li-CNT an CS_2 zu addieren und anschliessend zu alkylieren [15], jedoch anstelle des anvisierten Nonafulvens **1n** nur das entsprechende Dihydrobenzofulven **11n** (s. unten) isoliert. Unabhängig davon stellten wir später fest, dass sich ein bei Pentafulvenen übliches Verfahren [24] bei der Einhaltung schonender Bedingungen auf Nonafulvene übertragen lässt [3]: Während Li-CNT (Li-**2**) mit CS_2 bei -35° nicht reagiert, gelingt die Umsetzung mit Na-*cctt*-CNT (Na-**5**) problemlos (*Schema 3*). Das nicht isolierte Nonafulventhiolat **4n⁶** kann mit MeI bei -35° alkyliert werden, wobei 10,10-Bis(methylthio)nonafulven (**1c**) mit ca. 40% Ausbeute¹¹⁾ entsteht. Besonders einfach gestaltet sich die Synthese des überbrückten Nonafulvens **1n**: Bei der Alkylierung von **4n** mit 1,2-Dibromethan entsteht das thermisch recht instabile 10,10-(Ethylendithio)nonafulven (**1n**) mit 51% Ausbeute.

Sehr einfach und präparativ ergiebig verläuft die Umsetzung von Na-*cctt*-CNT (Na-**5**) mit (Methylthio)thioxomethylum-fluorsulfonat (*Schema 3*): Bei der Methylier-



¹¹⁾ Exper. Ausbeute 25% [3]; jedoch wurde mit einem ca. (2:1)-Gemisch Na-5/Na-2 gearbeitet, wovon nur Na-5 reagiert.

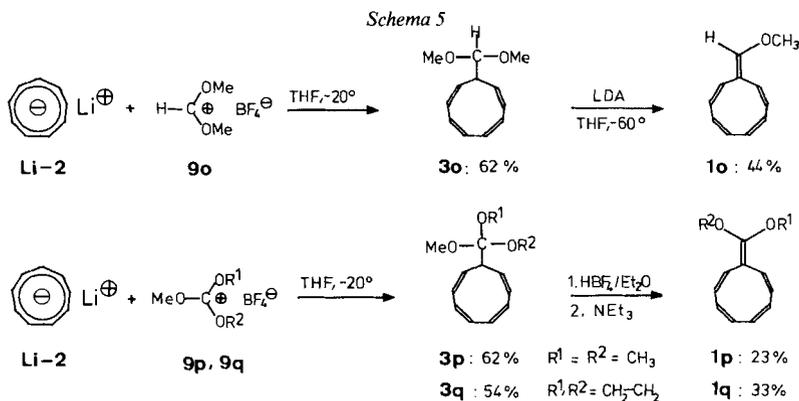


rung des intermediär gebildeten Nonafulventhiolats **4c** entsteht 10,10-Bis(methylthio)nonafulven (**1c**) mit hoher Ausbeute (70%). Diese Variante könnte auch zur Synthese unsymmetrisch substituierter 10,10-Dialkylthio-nonafulvene dienen.

Dagegen zeigt sich, dass die analoge Umsetzung von **Na-5** mit CO_2 bei tiefen Temperaturen wohl zu erreichen ist (vgl. auch [8]), dass dagegen die Alkylierung der entsprechenden Zwischenstufe **4'** mit 1,2-Dibromäthan bei -20° nicht erfolgt (Schema 4): Nach mehrstündigem Umsatz bei -20° wird nach Protonierung und Aufarbeitung bei Raumtemperatur nur *cis*-3a,7a-Dihydroinden-1 α -carbonsäure (**7**) gewonnen [17]. Die Alkylierung der Nonafulvenolat-Zwischenstufe zu **8** erfolgt erst bei Raumtemperatur und in Gegenwart von Kronenäther. Damit wird klar, dass die in Schema 4 wiedergegebene Sequenz zur Synthese von 10,10-Dialkoxynonafulvenen kaum geeignet ist.

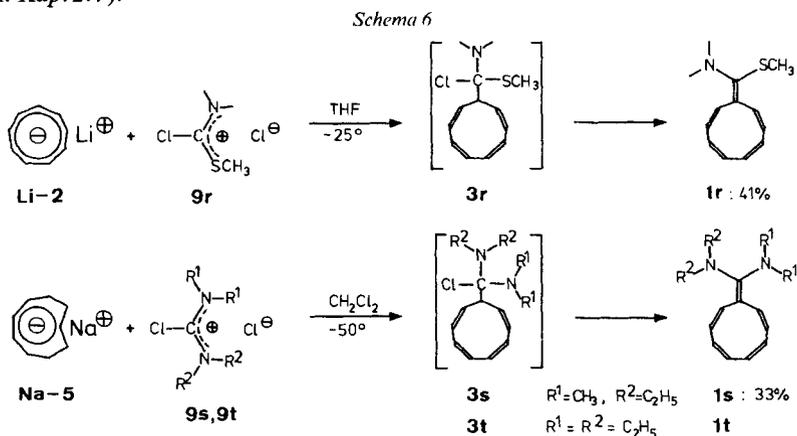
2.4. *Synthese über Dialkoxymethyl- und Trialkoxymethyl-cyclononatetraene.* Die Dialkoxymethyl- und Trialkoxymethyl-cyclononatetraene **3o** bzw. **3p,q** sind aus Li-CNT und den entsprechenden Carbeniumionen **9o** bzw. **9p,q** mit guten Ausbeuten zugänglich (Schema 5) [17]. Da jedoch Alkoxygruppen schlechte Abgangsgruppen sind und tiefe Reaktionstemperaturen zwingend erforderlich sind, bieten Versuche zur MeOH-Elimination **3o-q** \rightarrow **1o-q** einige präparative Probleme. Ursprünglich dachten wir an eine Deprotonierung der Cyclononatetraene mittels Lithium-diisopropylamid (LDA) nach einem E_{1cB} -Mechanismus, wie dies von Daub *et al.* [25] bei 8-Methoxy-heptafulven realisiert worden war. Diese Base war jedoch nur zur Synthese von 10-Methoxy-nonafulven **1o** geeignet.

Andererseits sollte sich bei Trialkoxymethyl-cyclononatetraenen eine Alkoxygruppe mittels HBF_4 oder BF_3 -Etherat abspalten lassen. Die anschließende Deprotonierung der



intermediär gebildeten Dialkoxycarbenio-cyclononatetraene dürfte dann leichter verlaufen als die direkte Deprotonierung von **3p** oder **3q**. Entsprechende Tieftemperatur-Experimente hatten Erfolg und führten zur Isolierung der Nonafulvene **1p** und **1q** mit allerdings mässigen Ausbeuten.

2.5. *Synthese über Formamidinium-cyclononatetraene.* – Wie Hafner und Tappe [9] gezeigt haben¹²⁾, ist das elektronisch stabilisierte 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven **1k** in einer einfachen Eintopfreaktion von Li-CNT¹³⁾ mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid (**9k**) mit 7–15% Ausbeute zugänglich¹⁴⁾. Damit konnte erstmals gezeigt werden, dass sich wichtige Verfahren zur Synthese von Pentafulvenen auf Nonafulvene übertragen lassen. Vom mechanistischen Standpunkt aus überraschte, dass sich die intermediär formulierte Zwischenstufe **3k** (= **3t** mit R¹=R²=CH₃ statt C₂H₅; s. Schema 6) [9] [16] derart leicht deprotonieren liess. Dies umso mehr, als analoge Cyclononatetraene (z. B. **3p**) mit exocyclischem sp³-Zentrum nur sehr schwer zu deprotonieren sind (vgl. Kap. 2.4).

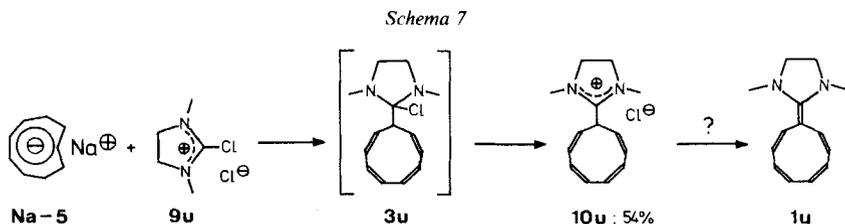


In analoger Weise setzten wir durch +*M*-Gruppen stabilisierte Chlorcarbeniumionen des Typs **9** zur Synthese von **1r** und **1s** ein (Schema 6): Das 10-Dimethylamino-10-methylthio-nonafulven (**1r**) kann durch langsames Zutropfen von Li-2 zu **9r** bei –25° nach schonender Aufarbeitung mit 41% Ausbeute isoliert werden. Zur Umsetzung von Chlorformamidinium-chloriden des Typs **9s,t** reicht dagegen die Nucleophilie von Li-2 nicht aus [5]. Bei Anwendung des nucleophileren 10π-Anions Na-5 gelingt dagegen die Umsetzung problemlos. So lässt sich **1s** nach Tieftemperatur-Chromatographie mit 33% Ausbeute als gelbes Öl isolieren, das nach einigen Tagen bei –70° kristallisiert. In analoger Weise gelingt die Umsetzung mit **9t** (R¹=R²=C₂H₅), jedoch konnte 10,10-Bis(diethylamino)nonafulven (**1t**) bisher nicht spektroskopisch rein gewonnen werden.

¹²⁾ Zahlreiche weitere Versuche zur Synthese von Nonafulvenen, z. B. auch der Nonafulvene **1h**, **1n** und **1u**, sind in [15] beschrieben. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Hafner für die Einsicht in diese Arbeit.

¹³⁾ Hergestellt aus 9-*anti*-Chlor-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien und Li [8]. Dabei entsteht ein Gemisch aus Li-5 und Li-2, das bei H⁺-Katalyse zu Li-2 isomerisiert wird [26]. Nach unseren Versuchen reagiert Li-2 mit Chlorformamidinium-chloriden nicht oder nur sehr langsam [5].

¹⁴⁾ Beim Umsatz von **9k** mit Na-5 konnte **1k** nach Tieftemperatur-Aufarbeitung mit 42% Ausbeute isoliert werden [5]. Dabei wurde die ursprüngliche Vorschrift [15] stark modifiziert: **9k** wurde in CH₂Cl₂ bei –50°C mit Na-5 versetzt.



Überraschenderweise isoliert man beim Zutropfen von 1 mol-Äquiv. **9u** zu 2 mol-Äquiv. Na-5 in THF bei -50° nach Zentrifugation ausgefallener Salze und Einengen eine Verbindung **10u** (Schema 7). Deren MS- und NMR-Daten scheinen bei flüchtigem Betrachten für die Existenz des erwarteten Nonafulvens **1u** zu sprechen. Allerdings kann im MS bei korrektem «Molekülion» und vernünftigen Fragmentierungen die Anwesenheit von HCl nachgewiesen werden, was auf Struktur **10u** hinweist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ((D_6) Aceton, -30°) absorbieren die *s* der CH_2N -Gruppen (4,09 ppm) und CH_3N -Gruppen (3,24 ppm) bei sehr tiefem Feld, etwa vergleichbar mit den Signalen von **9u**¹⁵.

Im 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 1) von **10u** erscheinen die *m* der Neuring-Vinylprotonen in einem für **1u** vernünftigen Bereich von 6,2–5,7 ppm. Jedoch fällt die zusätzliche Aufspaltung der Signale von H-C(1)/H-C(8) bei 5,74 ppm auf. Ferner erscheint das *m* eines Protons bei 5,34 ppm, das für die Kopplung ($J = 5,4$ Hz) mit H-C(1)/H-C(8) und die Fernkopplung (J ca. 2,3 Hz) mit H-C(2)/H-C(7) verantwortlich ist. Damit wird

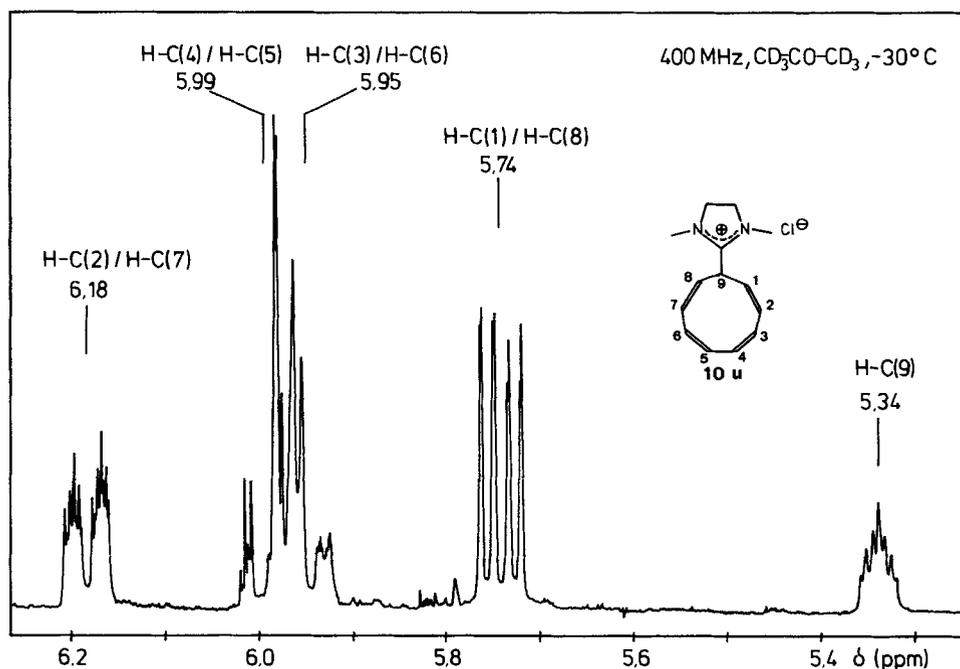


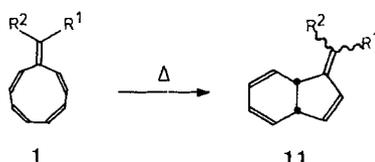
Fig. 1. Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **10u**. 400 MHz, (D_6) Aceton, -30° ; Numerierung analog zu Nonafulvenen, vgl. Fig. 2.

¹⁵) $^1\text{H-NMR}$ von **9u** (CDCl_3 , 20°): 4,36 (s, 4 H); 3,31 (s, 6 H); im $^1\text{H-NMR}$ von **1k** liegen die CH_3N -Gruppen bei 2,78 ppm (CDCl_3 , 0°).

H–C(9) des Cyclononatetraens nachgewiesen und aufgrund der hohen Frequenz dieses Protons sowie der Signale der CH₂N- und CH₃N-Gruppen die Struktur des Formamidinium-cyclononatetraens **10u** gesichert¹⁶⁾.

Mit der Isolierung von **10u** bietet sich eine plausible Erklärung für die Tatsache an, dass bei der Umsetzung von Amidiniumsalzen wie **9s,t** mit CNT[–] bzw. *cact*-CNT[–] oft in einfacher Eintopfreaktion 10,10-Bis(dialkylamino)nonafulvene entstehen, obwohl die Deprotonierung von Cyclononatetraenen mit Nachbar-sp³-Zentren (vgl. **3p,q**, aber auch **3r,s,t**) schwierig ist. Offensichtlich verläuft die Reaktion (**3s,t,u** → **1s,t,u**) so ab, dass im Primärschritt sehr leicht Chlorid austritt. Damit erhöht sich die Acidität des Carbenio-cyclononatetraens (s. z. B. **10u**) im Vergleich zu **3s,t,u**, so dass zur Deprotonierung bereits relativ schwache Basen genügen. In derselben Richtung weist die Tatsache, dass sich die Trialkoxymethyl-cyclononatetraene **3p,q** bereits mittels Et₃N in die Nonafulvene **1p,q** überführen lassen, sobald eine Alkoxygruppe mittels Säuren oder Lewis-Säuren abgelöst worden ist [4].

Schema 8



3. Valenzisomerisierung der Nonafulvene. – Die thermische Stabilität von all-*cis*-Cyclononatetraenen **3** und Nonafulvenen **1** wird vor allem durch die meist sehr leicht verlaufende disrotatorische Cyclisierung zu *cis*-3a,7a-Dihydroindenen wie **7** und *cis*-3a,7a-Dihydrobenzofulvenen **11** beschränkt (Schema 8). Entsprechend dem typisch olefinischen Charakter der Cyclononatetraen-Einheit von Nonafulven (**1a**) beträgt die Halbwertszeit der Valenzisomerisierung **1a** → **11a** in CDCl₃ bei +10° nur 12 min [11], diejenige von **1c** → **11c** in (D₆)Aceton bei +10° rund 24 min [3]. Demgegenüber benötigt **1k** zur Bildung von **11k** bei Raumtemperatur in CDCl₃ rund 3 Tage, während die Halbwertszeit von **1k** in CD₃CN bei Raumtemperatur 21 Tage beträgt [15]! Wie *Boche* gezeigt hat, ist die thermische Stabilität der Nonafulvene **1d–i** grösser als diejenige von **1a** und **1c** und nimmt qualitativ mit zunehmenden Donor-Qualitäten der exocyclischen Substituenten von **1d** (8 min in CDCl₃ bei 40°) bis **1i** (54 min in CDCl₃ bei 40°) zu [13]. Allerdings wird die Stabilität von **1k** bei weitem nicht erreicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschränkten wir uns auf den Nachweis der Valenzisomerisierung **1** → **11** am Beispiel von 10-Phenylnonafulven (**1m**) und 10-Methoxynonafulven (**1o**) und stellten fest, dass dabei (*Z/E*)-Diastereoisomergemische entstehen. Für **1m** wurde in CDCl₃ bei 10° eine Halbwertszeit von ca. 65 min abgeschätzt.

4. Strukturbeweis am Beispiel von 10,10-(Ethylendithio)nonafulven (1n**).** – Der Strukturbeweis der neu hergestellten Nonafulvene **1** sei am Beispiel von **1n** erläutert. Im *Massenspektrum* bestätigt die bei Hochauflösung gemessene Masse des Molekülions die Summenformel C₁₂H₁₂S₂. Da unter den Bedingungen der Spektrenaufnahme zumindest teilweise Valenzisomerisierung **1n** → **11n** eintritt, sind die MS-Fragmentierungen für **1n** nicht aussagekräftig.

¹⁶⁾ Bei Versuchen zur Deprotonierung **10u** → **1u** mittels Et₃N, LDA *etc.* wird wohl das Edukt **10u** verbraucht, jedoch liess sich bisher **1u** nicht isolieren. Weitere Versuche zur Isolierung von **1u** sind geplant.

Im UV-Spektrum (λ_{\max} 313 nm in Hexan) bewirken die *S*-Alkyl-Gruppen in Stellung 10 im Vergleich zu **1a** (λ_{\max} = 255 nm in Hexan) eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande von rund 60 nm; die gelbe Farbe wird durch einen Ausläufer bedingt, der sich bis gegen 450 nm erstreckt. Da der Grundkörper **1a** nicht eben ist [27] und der experimentelle UV-Wert von **1n** sehr gut mit dem durch Addition des RS-Inkrement [28] zur Bande von **1a** abgeschätzten Wert übereinstimmt, ergibt sich ein Hinweis darauf, dass die exocyclischen Substituenten von **1n** keine wesentliche Einebnung des Nonafulven-Neunrings bewirken. Dasselbe Resultat folgt auch aus den UV-Spektren der Nonafulvene **1c** und **1m-r**, die zudem beim Wechsel von Hexan zu MeCN keine signifikante Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität erkennen lassen [4].

In den NMR-Spektren¹⁷⁾ von **1n** sind Paare von Ringprotonen wie auch von Ring-C-Atomen chemisch äquivalent. Angesichts der Nichtplanarität des Neunrings folgt daraus eine erhebliche Ringflexibilität¹⁸⁾.

Im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **1n** (s. Fig. 2) absorbieren die 4 *m* der Ringprotonen im recht engen Olefinbereich von 6,1–5,6 ppm. Aufgrund der Lage und Aufspaltung kann das scharfe *dd* bei 6,05 ppm H-C(1)/H-C(8) zugeordnet werden. Die weiteren Zuordnungen beruhen auf Entkopplungsexperimenten. Bei der Analyse¹⁷⁾ ist zu berücksichtigen, dass die Vinylprotonen ein System höherer Ordnung des Typs *AA'MM'XX'YY'* bilden. Es ist deshalb selbst bei grossem Abstand der *m* nicht zulässig, die im Spektrum abgelesenen Liniendifferenzen als Kopplungskonstanten anzugeben. Die graphische Analyse gibt einen ersten Satz von Signallagen und approximativen *J*-Werten, der durch Simulation und Iteration optimiert werden muss. Für **1n** ergibt die Computer-Analyse die Signallagen von Fig. 2 sowie die vicinalen Kopplungskonstanten $J(1,2)=J(7,8)=12,6$,

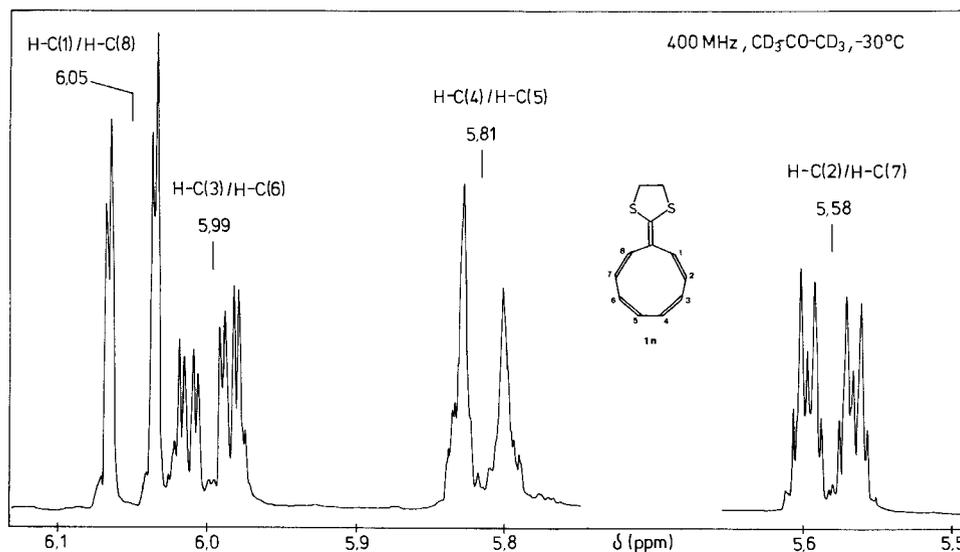


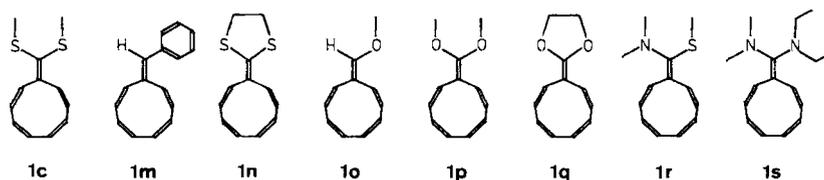
Fig. 2. Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von 10,10-(Ethylenedithio)nonafulven (**1n**). 400 MHz, (D₆)Aceton, –30°.

¹⁷⁾ Über die Analyse der ¹H-NMR-Spektren sowie die Untersuchung der Substituentenabhängigkeit von ¹H-NMR-Signallagen, ¹H, ¹H-Kopplungskonstanten und ¹³C-NMR-Signallagen wird an anderer Stelle berichtet werden [18].

¹⁸⁾ Modellbetrachtungen machen wahrscheinlich, dass die Drehung der exocyclischen Doppelbindung sehr leicht verläuft [27]. Dieser Prozess führt bei symmetrisch disubstituierten Nonafulvenen über eine Konformation mit C₂-Symmetrie, wodurch Paare von Ring-C- und Ring-H-Atomen äquivalent werden [27]. Entsprechende Kraftfeld-Rechnungen sind vorgesehen.

$J(2,3)=J(6,7) = 3,9$, $J(3,4)=J(5,6) = 12,0$ und $J(4,5) = 2,8$ Hz. Dabei ist die ausgeprägte Alternanz der vicinalen Kopplungskonstanten nicht nur auf die deutliche Alternanz der Bindungslängen, sondern auch auf die starke Abhängigkeit von $J(2,3)$, $J(4,5)$ und $J(6,7)$ vom Diederwinkel $\neq 0^\circ$ zurückzuführen. Zudem werden mit Ausnahme von $J(4,5)$ stets Mittelwerte zweier Kopplungskonstanten registriert¹⁸⁾.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1n** in CDCl_3 sind bei ^1H -Rauschentkopplung die s der exocyclischen CH_2 -Gruppen (37,7 ppm) sowie von C(9) (122,2) und C(10) (143,4) leicht zu lokalisieren. Die Zuordnung von C(1)/C(8) (127,9), C(2)/C(7) (124,6), C(3)/C(6) (127,9) und C(4)/C(5) (126,6 ppm) erfolgt durch 'off-resonance'-Entkopplungen im ^1H -Bereich. Die vier Paare äquivalenter Ring-C-Atome absorbieren im engen Intervall von 127,9–124,6 ppm, also sehr ähnlich wie die Ring-C-Atome von **1a** (130,6–126,6 ppm). Daraus ergibt sich ein erster Hinweis darauf, dass **1n** ein relativ unpolares Nonafulven ist, dessen exocyclische Substituenten die Ladungsdichte der Ring-C-Atome nur wenig beeinflussen. So erfahren die auf Substituenteneffekte empfindlich reagierenden Atome C(2)/C(7) beim Übergang von **1a** zu **1n** eine Hochfeld-Verschiebung von nur ca. 2,6 ppm, dagegen beim Übergang von **1a** zu **1k** (CDCl_3 , 0°) eine Hochfeld-Verschiebung von 12,8 ppm¹⁷⁾].



In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese der neuen Nonafulvene **1c** und **1m–s** beschrieben, die die Lücke zwischen dem reaktiven Grundkörper **1a** [11] und dem elektronisch stabilisierten 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**1k**) [9] schliessen sollten. Ziel war die eingehende NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen mit der Absicht, die grossen spektroskopischen Unterschiede von **1a** und **1k** zu erklären bzw. die bereits aufgestellten Hypothesen [13] [15] [16] auf deren Richtigkeit zu prüfen¹⁷⁾. Dieses Vorhaben konnte nach einer Reihe präparativer Fehlschläge [23] realisiert werden. Über die Ergebnisse der NMR-Analyse wird an anderer Stelle berichtet werden [18].

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.621-0.80 und 2.402-0.82) für die Unterstützung der Arbeit, der Firma Spectrospin AG, Fällanden, für die grosszügige Hilfe bei der Aufnahme der Hochfeld-NMR-Spektren sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Spende von Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines sowie spezielle Arbeitsverfahren. – Vgl. [17]. Zusätzlich dienten zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren bei 400 MHz Geräte des Typs Bruker WH-400, WM-400 und AM-400. Allgemeines Vorgehen bei der Synthese von Cyclooctatetraenen s. [17], Kap. 2.1. Verwendete Vorschriften zur Synthese von CNT⁻ (**2**) und *cct*-CNT⁻ (**5**): s. [17], Kap. 3. Alle Reaktionen wurden mit abs. Reagenzien in abs. Lösungsmitteln durchgeführt.

2. Synthese von Nonafulvenen. – Allgemeine Reaktionsapparatur. Im Ar-Strom ausgeflammter 50-ml-Rundkolben mit Magnetrührer, Thermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Kühlmantel oder *Sovirel*-Durchführung mit Septum sowie N_2 - bzw. Ar-Überleitung.

2.1. 10,10-Bis(methylthio)nonafulven (= 9-Bis(methylthio)methyliden-1,3,5,7-cyclooctatetraen; **1c**). Eine Lsg. von 0,3 ml (5 mmol) CS_2 in 5 ml THF wird im CO_2 /Cellosolve-Bad auf -78° gekühlt. Dazu werden unter Rühren 0,4 ml (5 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester mit einer Spritze innert 5 min getropft. Nach 10 min Rühren werden bei -78° innert 30 min 25 ml, 0,4M Lsg. von Na-*cct*-CNT (Na-5, 10 mmol) in THF zugetropft. Nach 2 h Rühren bei -35° wird das rotbraune Gemisch erneut auf -78° gekühlt und tropfenweise mit 0,35 ml (5,5 mmol) CH_3I versetzt. Nach 2 h Rühren bei -35° wird die rötliche, aufgehellte Mischung durch einen Teflon-Schlauch (Innendurchmesser ≥ 4 mm) auf eine auf -30° gekühlte Chromatographiesäule mit ca. 25 g Alox (basisch, Akt. I) und ca. 30 g Seesand gedrückt und mit Pentan/ Et_2O 1:1 filtriert. Das bei -30° aufgefängene dunkelgelbe Eluat wird

bei $-30^{\circ}/0,1$ Torr i.RV. eingeengt (THF muss vollständig entfernt werden, sonst misslingt die nachfolgende Chromatographie). Das gelbe Öl wird in wenig CHCl_3 bei -30° gelöst und auf eine auf -60° gekühlte Säule mit 50 g entwässertem und mit Et_3N desaktiviertem Kieselgel (vgl. [17]) gegeben. Zuerst wird mit ca. 200 ml Pentan eluiert, bis sich die blassgelbe Zone von CNT abgesetzt hat. Nun wird die kompakte tiefgelbe Zone (**1c**) mit Pentan/ Et_2O 300:1 langsam (1 Tropfen/s) bei -60° eluiert (auf diese Weise werden Mischfraktionen von CNT und **1c** vermieden). Das tiefgelbe Eluat wird bei $-30^{\circ}/0,1$ Torr i.RV. eingeengt: 780 mg (70%) gelbes, halbkristallines **1c**, > 97% rein (DC, $^1\text{H-NMR}$). UV (Hexan, -10°): 315. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_6) Aceton, -40°): 6,56 (*m*, 2 H), 6,02 (*m*, 2 H), 5,85 (*m*, 2 H), 5,74 (*m*, 2 H), 2,33 (*s*, 6 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3 , -25°): 140,0 (*s*), 137,4 (*s*), 128,4 (*d*), 128,1 (*d*), 127,2 (*d*), 127,1 (*d*), 17,5 (*q*)¹⁹. MS (Hochauflösung): 222,2346. ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2$, M^+ , ber. 222,2347).

2.2. 10-Phenylnonafulven (= 9-Phenylmethyliden-1,3,5,7-cyclononatetraen, **1m**). Ein Gemisch von 450 mg (4 mmol) $\text{K}(t\text{-BuO})$, 1,06 g (4 mmol) [18]Krone-6 und 4 ml THF wird bei -30° mittels Spritze rasch mit einer Lsg. von 530 mg (2 mmol) Essigsäure-[α -(2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)benzyl]ester (**3m**) [17] in 1,5 ml THF versetzt. Nach 3,3 h Rühren bei -20° wird mit ca. 30 ml vorgekühltem Pentan/ Et_2O 5:1 versetzt. Die Suspension wird bei -30° zentrifugiert, die Lsg. abdekantiert und bei $-20^{\circ}/1$ Torr i.RV. eingeengt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird in wenig Pentan/ Et_2O 1:1 gelöst und an 20 g Kieselgel bei -55° mit Pentan/ Et_2O 20:1 chromatographiert. Die gelbe Zone wird bei -60° aufgefangen (R_f (Pentan/ Et_2O 20:1) ca. 0,47) und bei $-20^{\circ}/1$ Torr i.RV. bis auf ca. 1 ml eingeengt. Nach ca. 12 h bilden sich bei -60° blassgelbe Kristalle, die nach inverser Filtration aus Pentan/ Et_2O 20:1 umkristallisiert werden: 100 mg (24%) blassgelbes, kristallines **1m**. UV (Hexan, -10°): 207 (16350), 307,5 (16610). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_6) Aceton, -40°)¹⁹: 7,55 (*m*, 2 H), 7,36 (*m*, 2 H), 7,26 (*m*, 1 H), 6,58 (*s*, 1 H), 6,31 (*d*, 1 H), 6,20 (*m*, 1 H), 6,12 (*d*, 1 H), 6,05 (*m*, 1 H), 6,02 (*m*, 2 H), 5,78 (*m*, 1 H), 5,64 (*m*, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3 , -50°): 136,5 (*s*), 135,1 (*s*), 134,6 (*d*), 132,0 (*d*), 130,0 (*d*), 129,2 (*d*), 128,6 (*d*), 127,8 (*d*), 127,6 (*d*), 127,0 (*d*), 126,4 (*d*), 125,2 (*d*)²⁰. Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206,27): C 93,16, H 6,84; gef.: C 92,89, H 7,06.

1-Benzyliden-cis-3a,7a-dihydroinden (**11m**). Unter Ar werden 50 mg reines **1m** in ca. 0,5 ml CDCl_3 5 h bei RT. stehen gelassen. Dabei entsteht praktisch quantitativ das (*Z/E*)-Gemisch von **11m**, das nach dem Einengen i.RV. ohne Reinigung spektroskopisch charakterisiert wird. τ_{ν} (**1m**→**11m**) 65 min bei $+10^{\circ}$ in CDCl_3 ($^1\text{H-NMR}$). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 7,6–6,8 (mehrere *m*; 6H), 6,5–6,0 (mehrere *m*, 2 H), 6,0–5,4 (mehrere *m*, 4 H), 4,6–3,6 (mehrere *m*, 2 H)²⁰.

2.3. 10,10-(Ethylendithio)nonafulven (= 9-(Ethylendithio)methyliden-1,3,5,7-cyclononatetraen; **1n**). Zu 20 ml 0,35M Lsg. von Na-*cctt*-CNT (Na-5, 7 mmol) in THF werden bei -25° innert 2 min 800 mg (10,5 mmol) gespritzt. Nach 1 h bei -25° werden bei -25° 1,85 g (7 mmol) [18]Krone-6 zugegeben. Nach 1 weiteren h bei -25° werden 743 mg (4 mmol) 1,2-Dibromethan rasch zugespritzt. Danach wird 4 h bei -25° gerührt. Das kalte Gemisch wird über eine Säule mit 30 g Alox (basisch, Akt. I) und 30 g Seesand mit Pentan/ Et_2O 1:1 bei -25° filtriert. Das gelbe Eluat (ca. 200 ml) wird bei $-20^{\circ}/1$ Torr i.RV. eingeengt. Das gelbe Öl wird in wenig CHCl_3 auf eine mit 40 g Kieselgel gefüllte Säule aufgetragen und bei -55° mit ca. 150 ml Pentan entwickelt, bis CNT laut DC abgetrennt worden ist. Darauf wird **1n** (lange gelbe Zone) mit Pentan/ Et_2O 30:1 eluiert (8 Fraktionen, total ca. 260 ml; R_f von **1n** ca. 0,31 (Pentan/ Et_2O 30:1)). Einengen der DC-reinen Fraktionen i.RV. bei $-25^{\circ}/1$ Torr ergibt 393 mg (51%) **1n**. Das gelbe Öl ist bei -60° monatelang haltbar. UV (Hexan, -20°): 245 (5730), 313 (13 220). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_6) Aceton, -30°)¹⁹: 6,05 (*m*, 2 H), 5,99 (*m*, 2 H), 5,81 (*m*, 2 H), 5,58 (*m*, 2 H), 3,45 (*s*, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3 , -30°): 143,4 (*s*), 127,94 (*d*), 127,88 (*d*), 126,6 (*d*), 124,6 (*d*), 122,2 (*s*), 37,7 (*t*)²⁰. MS (Hochauflösung): 220,2189 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}_2$, M^+ , ber. 220,2191).

2.4. 10-Methoxynonafulven (= 9-Methoxymethyliden-1,3,5,7-cyclononatetraen; **1o**). Zu einer Lsg. von 4,68 mmol (*i*-Pr)₂NH in 5 ml THF werden bei -60° 3 ml einer Lsg. von 4,68 mmol BuLi in Hexan getropft. Man lässt 1 h bei -60° reagieren. Zu dieser LDA-Lsg. werden bei -60° 300 mg (1,56 mmol) 9-Dimethoxymethyl-1,3,5,7-cyclononatetraen (**3o**) [17] in 1 ml THF in einem Guss gespritzt. Nach 4 h Rühren bei -20° wird das rotbraune Gemisch bei -25° über eine Säule mit 20 g Alox (basisch, Akt. I) und 30 g Seesand mit Pentan/ Et_2O 1:1 filtriert. Einengen i.RV. bei $-20^{\circ}/1$ Torr ergibt ein gelbbraunes Öl, das in wenig Pentan/ Et_2O 1:1 bei -60° auf eine Säule mit 20 g desaktiviertem Kieselgel (vgl. [17]) aufgetragen wird. Vorerst wird bei -60° mit Pentan entwickelt, bis die gelbe Zone auf halber Höhe angelangt ist, dann wird mit Pentan/ Et_2O 10:1 eluiert. Die gelbe Zone wird bei -70° in 15-ml-Fractionen aufgefangen (DC-Kontrolle: R_f von **1o** ca. 0,37 (Pentan/ Et_2O 10:1)). Einengen der DC-reinen Fraktionen i.RV. bei $-25^{\circ}/1$ Torr ergibt 110 mg (44%) **1o** als gelbes Öl. UV (Hexan, -10°): 266 (14 880). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , -30°)¹⁹: 6,22 (*s*, 1 H), 6,19 (*br. d*, 1 H), 6,08 (*m*, 1 H), 5,98 (*m*, 1 H), 5,91 (*m*, 1 H), 5,73 (mehrere *m*, 3 H), 5,39 (*m*, 1 H), 3,70 (*s*, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3 , -40°): 152,8 (*d*), 128,6 (*d*), 127,75 (*d*), 127,5 (*d*),

¹⁹) Weitere NMR-spektroskopische Daten und Fig. der NMR-Spektren s. [5].

²⁰) Weitere spektroskopische Daten und Fig. der Spektren s. [4].

126,3 (*d*), 125,2 (*d*), 123,5 (*d*), 120,8 (*d*), 114,9 (*s*), 60,6 (*q*)²⁰). MS (Hochauflösung): 160,0891 ($C_{11}H_{12}O$, M^+ , ber. 160,0888).

1-(*Methoxymethyliden*)-*cis*-3*a*,7*a*-*dihydroinden* (**11o**). Ca. 50 mg reines **1o** werden in ca. 0,5 ml $CDCl_3$ unter Ar 1 Tag bei RT. stehen gelassen. Dabei entsteht praktisch quantitativ **11o** als (*Z/E*)-Gemisch, das nach dem Einengen i.RV. ohne Reinigung spektroskopisch charakterisiert wird. ¹H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 6,3–5,4 (mehrere *m*, 7 H), 4,0–3,4 (mehrere *m*, 2 H), 3,68 und 3,60 (2*s*, total 3 H).

2.5. 10,10-Dimethoxy-nonafulven (= 9-Dimethoxymethyliden-1,3,5,7-cyclononatetraen; **1p**). Zu einer Lsg. von 1,0 g (4,5 mmol) 9-Trimethoxymethyl-1,3,5,7-cyclononatetraen (**3p**) [17] in 5 ml CH_2Cl_2 werden bei –60° 6 mmol $BF_3 \cdot Et_2O$ getropft. Nach 4 h Rühren bei –35° werden 607 mg (6 mmol) Et_3N zugespritzt. Nach weiteren 2 h Rühren bei –40° wird das kalte Gemisch über eine Säule mit 25 g Alox (basisch, Akt. I) und 30 g Seesand bei –30° mit Pentan/ Et_2O 1:1 filtriert. Nach dem Einengen i.RV. bei –30°/1 Torr verbleibt ein gelbes Öl, das auf eine Säule mit 30 g desaktiviertem Kieselgel (vgl. [17]) gegeben wird. Zunächst wird bei –60° mit Pentan/ Et_2O 30:1 entwickelt, bis die unpolaren Nebenprodukte eluiert worden sind, dann wird mit Pentan/ Et_2O 10:1 chromatographiert. Die uneinheitliche gelbe Zone wird in 10-ml-Fractionen bei –60° aufgefangen (DC-Kontrolle auf Alox-Folien mit Pentan/ Et_2O 30:1, (R_f von **1p** ca. 0,2) und mit Pentan/ Et_2O 10:1 (R_f von **1p** ca. 0,32)). Das Fulven **1p** entspricht der langsamer wandernden der beiden Zonen, die eng beisammen liegen. Einengen der DC-reinen Fractionen i.RV. bei –25°/1 Torr ergibt 200 mg (23%) **1p** als gelbes Öl, das sehr hydrolyseempfindlich ist. UV (Hexan, –15°): 267 (13370). ¹H-NMR (400 MHz, (D_6)Aceton, –40°¹⁹): 6,08 (*m*, 2 H), 6,01 (*m*, 2 H), 5,78 (*m*, 2 H), 5,49 (*m*, 2 H), 3,64 (*s*, 6 H). ¹³C-NMR (25 MHz, $CDCl_3$, –40°): 158,75 (*s*), 128,2 (*d*), 125,6 (*d*), 124,0 (*d*), 123,8 (*d*), 99,8 (*s*), 57,0 (*q*)²⁰). MS (Hochauflösung): 190,0995 ($C_{12}H_{14}O_2$, M^+ , ber. 190,0994).

2.6. 10,10-(*Ethylendioxy*)nonafulven (= 9-(*Ethylendioxy*)methyliden-1,3,5,7-cyclononatetraen; **1q**). In einem 50-ml-Zentrifugenglas mit Zweihalsaufsatz wird eine Lsg. von 300 mg (1,36 mmol) 9-(2-Methoxy-1',3'-dioxolan-2'-yl)-1,3,5,7-cyclononatetraen (**3q**) [17] in 5 ml Et_2O bei –40° vorgelegt. Mittels Spritze werden unter Rühren 221,5 mg (1,36 mmol) 54% BF_3/Et_2O -Lsg. bei –40° langsam zugetropft. Dabei fallen farblose feine Kristalle aus. Nach 30 min Rühren bei –40° wird mit 4 ml Et_2O versetzt und bei –30° zentrifugiert. Die Mutterlauge wird abdekantiert, die Kristalle werden 30 min bei –35°/0,5 Torr i.RV. getrocknet. Bei –65° wird sodann eine auf –30° gekühlte Mischung von 2 mmol Et_3N und 4 ml THF langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren wird die hellgelbe Suspension mit 30 ml Pentan/ Et_2O versetzt und zentrifugiert. Die überstehende Lsg. wird abdekantiert, i.RV. bei –30°/0,5 Torr auf ca. 1,3 ml eingengt und auf eine Säule mit 15 g frisch desaktiviertem Kieselgel (vgl. [17]) transferiert. Zunächst wird bei –55° mit 50 ml Pentan entwickelt, sodann mit Pentan/ Et_2O 1:1 chromatographiert. Nach einem Vorlauf von ca. 180 ml, der laut DC noch **3q** enthält, erscheint die blassgelbe Zone von **1q**, die in 4 Fractionen zu ca. 40 ml bei –60° aufgefangen und i.RV. bei –20°/1 Torr eingengt wird: Insgesamt werden 85 mg (33%) **1q** als fast farblose feine Kristalle isoliert. UV (Hexan, ca. –10°²¹): 268 (10000). ¹H-NMR (400 MHz, (D_6)Aceton, –40°¹⁹): 6,03 (br. *d*, 2 H), 5,99 (*m*, 2 H), 5,73 (*m*, 2 H), 5,32 (*m*, 2 H), 4,44 (*s*, 4 H). ¹³C-NMR (25 MHz, $CDCl_3$, –40°): 160,8 (*s*), 127,8 (*d*), 125,0 (*d*), 123,2 (*d*), 121,2 (*d*), 84,0 (*s*), 66,5 (*t*)²⁰. MS (Hochauflösung): 188,0836 ($C_{12}H_{12}O_2$, M^+ , ber. 188,0837).

2.7. 10-Dimethylamino-10-methylthio-nonafulven (= 9-(*Dimethylamino*-methylthio-methyliden)-1,3,5,7-cyclononatetraen; **1r**). Zu 435 mg (2,5 mmol) Chlor-dimethylamino-methylthio-methylum-chlorid (**9r**) werden bei –25° 5 ml einer auf –25° gekühlten 0,66M Lsg. von Li-CNT (Li-2, 3,3 mmol) in THF so langsam zugetropft, dass sich jeder Tropfen sogleich orange färbt. Nach insgesamt 1,5 h Rühren bei –25° wird das orange Gemisch über eine Säule mit 25 g Alox (basisch, Akt. I) und 25 g Seesand mit Pentan/ Et_2O 1:1 bei –30° rasch eluiert. Nach dem Einengen des gelben Eluats (ca. 180 ml) i.RV. bei –30°/1 Torr verbleibt ein dunkelgelbes Öl, das in wenig Pentan/ Et_2O 1:1 auf eine Säule mit 20 g desaktiviertem Kieselgel (vgl. [17]) aufgetragen und relativ schnell mit Pentan/ Et_2O 10:1 bei –60° chromatographiert wird²²). Nach ca. 40 min Chromatographie wird die gelbe breite Zone in 5 Fractionen zu je 20 ml aufgefangen. Die 1. Fraktion enthält vor allem CNT, die 2. Fraktion vorwiegend **1r** nebst wenig CNT. Die 3 restlichen Fractionen werden i.RV. bei –25°/1 Torr eingengt: 150 mg (41%) **1r** als gelbes Öl²³). UV (Hexan, ca. –10°²¹): 258 (3310) 330 (9550). ¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , –10°¹⁹): 6,18 (br. *d*, 2 H), 6,06 (*m*, 2 H), 5,79 (*m*, 2 H), 5,51 (*m*, 2 H), 2,88 (*s*, 6 H), 2,13 (*s*, 3 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CD_2Cl_2 , –60°): 154,6 (*s*), 129,2 (*d*), 128,7 (*d*), 125,4 (*d*), 121,7 (*d*), 117,2 (*s*), 43,2 (*q*), 16,65 (*q*)²⁰. MS (Hochauflösung): 219,1987 ($C_{13}H_{17}NS$, M^+ , ber. 219,1987).

²¹) Rasche Aufnahme einer auf –25° gekühlten Lsg. ohne Kühlung des Spektrometers.

²²) Bei langsamer Chromatographie (1 Tropfen/s) färbt sich die Säule infolge eines Zersetzungsprozesses tiefbraun. Nach der Elution von **1r** bleibt die Säule gelbbraun.

²³) Nach kurzem Luftkontakt verfärbt sich **1r** rasch braun. Die Verbindung wird deshalb unter Ar in fl. N_2 aufbewahrt.

2.8. *10-Diethylamino-10-dimethylamino-nonafulven* (= *9-(Diethylamino-dimethylamino-methyliden)-1,3,5,7-cyclononatetraen*; **1s**). *N,N-Diethyl-N',N'-dimethyl-chlorformamidinium-chlorid* (**9s**). In einem Dreihalskolben werden 19,2 ml Phosgen-Lsg. in Toluol (enthaltend 36 mmol COCl_2) mit einem Kryomaten auf -10° gekühlt. Danach versetzt man mit 4,32 g (30 mmol) *N,N*-Diäthyl-*N',N'*-dimethylharnstoff. Nach 40 h Rühren unter N_2 bei -10° liegt eine dicke weisse Suspension vor. Reste von COCl_2 werden unter Rühren bei $-10^\circ/12$ Torr abgesaugt. Sodann wird das Toluol durch Invers-Filtration mittels eines Absaugrohrs mit *G3*-Fritte unter Luftausschluss entfernt. Nun wird $3\times$ mit je 20 ml kaltem Et_2O versetzt, bei -30° unter intensivem Rühren aufgeschlämmt und abgesaugt. Die farblosen, sehr hygroskopischen Kristalle werden 1 h bei $0^\circ/0,1$ Torr getrocknet und in einem trockenen Schlenk-Kolben unter N_2 aufbewahrt: 4,73 g (79%) farblose Kristalle, die bei -30° monatelang haltbar sind. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 3,90 (*q*, $J = 7$, 4 H), 3,60 (*s*, 6 H), 1,40 (*t*, $J = 7$, 6 H).

1s: Eine Lsg. von 1,0 g (5 mmol) **9s** in 10 ml CH_2Cl_2 wird mittels Kryomat auf -50° gekühlt. Zu der farblosen klaren Lsg. werden unter intensivem Rühren bei -50° 12,5 ml einer auf -20° gekühlten 0,4M Lsg. von Na-*ccct*-CNT (Na-5, 5 mmol) in THF langsam zuge tropft (intensiv gelbe Suspension). Nach 1 h Rühren bei -50° wird mit 20 ml kaltem (-20°) Pentan/ Et_2O 1:1 versetzt. Dabei fallen zusätzlich nicht umgesetzte Edukte aus. Die Suspension wird durch einen 4-mm-dicken *Teflon*-Schlauch in ein auf -30° vorgekühltes Zentrifugenglas gedrückt und bei -20° 5 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Die klare, überstehende Lsg. wird durch einen *Teflon*-Schlauch auf eine auf -20° gekühlte Säule mit ca. 20 g Alox (basisch, Akt. I) gedrückt und mit ca. 50 ml kaltem Et_2O filtriert. Das goldgelbe Eluat wird bei -20° aufgefangen und i.R.V. bei -20° 0,1 Torr eingengt. Der halbkristalline gelbe Rückstand wird in wenig Et_2O gelöst und in 2 Portionen geteilt. Jede Portion wird bei -60° auf eine Säule mit 15 g entwässertem und deaktiviertem Kieselgel (vgl. [17]) gegeben. Zunächst wird mit 60 ml Pentan/ Et_2O 5:1 entwickelt, dann mit 100 ml Et_2O mit 3 Tropfen/s eluiert (bei zu langsamer Elution zersetzt sich **1s** auf der Säule). Nach einer blassgelben Zone von CNT wird **1s** als gelbe Zone eluiert. Die **1s**-haltigen Eluate werden i.R.V. bei $-20^\circ/0,1$ Torr eingengt: 200 mg (32,7%) gelbes reines (NMR) Öl, das nach einigen Tagen bei -70° zu halbkristallinem **1s** erstarrt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 0°): 6,33 (*m*, 2 H), 5,99 (*m*, 2 H), 5,85 (*d*, 2 H), 5,56 (*m*, 2 H), 3,12 (*q*, $J = 7$, 4 H), 2,82 (*s*, 6 H), 1,07 (*t*, $J = 7$, 6 H)¹⁹.

2.9. *10,10-Bis(diethylamino)nonafulven* (= *9-(Bis(diethylamino)methyliden)-1,3,5,7-cyclononatetraen*; **1t**). *N,N,N',N'*-Tetraethyl-chlorformamidinium-chlorid (**9t**). Analog zur Herstellung von **9s** erhält man aus 24 mmol COCl_2 in 13 ml Toluol und 3,2 g (20 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraethylharnstoff nach 36 h Rühren bei 20° ein zweiphasiges Gemisch. Nach Aufarbeitung analog zu **9s** liegt **9t** als blassrotes, sehr zähflüssiges Öl vor, das fast rein (NMR) ist und nach einigen Tagen bei -30° kristallisiert: 4,2 g (92%) farblose Kristalle mit Schmp. $30-31^\circ$. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 3,90 (*q*, $J = 7$, 8 H), 1,42 (*t*, $J = 7$, 12 H).

1t: Die zu **1s** analoge Umsetzung von 4 mmol **9t** in 5 ml CH_2Cl_2 und 4 mmol Na-*ccct*-CNT (Na-5) in THF bei -50° ergibt nach Zentrifugation und Filtration über Alox (basisch, Akt. I) bei -20° rohes **1t** als oranges Öl. Bisher gelang es nicht, CNT durch Chromatographie (analog zu **1s**) oder Umkristallisation abzutrennen.

2.10. *10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven* (= *9-(Bis(dimethylamino)methyliden)-1,3,5,7-cyclononatetraen*; **1k**)²⁴. Eine Lsg. von 850 mg (5 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid [29] in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei -50° mit 12,5 ml einer auf -20° gekühlten 0,4M Lösung von Na-*ccct*-CNT (Na-5, 5 mmol) in THF langsam tropfenweise versetzt (intensiv gelbe, dicke Suspension; bei grösseren Ansätzen muss mit einem KPG-Rührwerk gearbeitet werden). Nach 1 h Rühren bei -50° werden 20 ml kaltes (-30°) Pentan/ Et_2O 1:1 zugegeben, wobei sich der weisse Niederschlag noch verstärkt. Die Mischung wird mit Ar durch einen dicken *Teflon*-Schlauch (Innendurchmesser 4 mm) in ein auf -30° vorgekühltes Zentrifugenglas gedrückt und bei -20° 5 min mit 3000 U/min zentrifugiert. Die überstehende klare Lsg. wird durch einen *Teflon*-Schlauch auf eine auf -30° gekühlte Säule mit ca. 20 g Alox (basisch, Akt. I) gedrückt und rasch mit ca. 50 ml Et_2O filtriert. Das tiefgelbe Eluat wird bei -30° aufgefangen und i.R.V. bei $-20^\circ/0,1$ Torr eingengt. Zur Entfernung von THF wird der gelbe, halbkristalline Rückstand $2\times$ mit je 2 ml kaltem (-30°) Pentan versetzt und eingengt. Zur Abtrennung von CNT gibt man bei 0° 2 ml Pentan zu, kühlt sodann innert 2 h auf -70° und saugt die blassgelbe Pentan-Lsg. mit ausgezogener Pipette ab. Dieses Verfahren wird $1-2\times$ mit je 2 ml Pentan wiederholt: 230 mg (43%) **1k** als reine (NMR), gelbe Kristalle, Schmp. $105-106^{25}$). Kristalle von **1k** sind bei RT. unter Ar tagelang haltbar, verfärben sich jedoch in Gegenwart von Luft rasch braun. Spektren von **1k** vgl. [15]¹⁹.

2.11. *Versuche zur Synthese von 10,10-N,N'-Dimethyl-ethylendiamino)nonafulven* (= *9-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-1,3,5,7-cyclononatetraen*; **1u**). *2-Chlor-1,3-dimethylimidazolium-chlorid* (**9u**; vgl. auch [15]). Ana-

²⁴) Die Vorschrift für **1k** ist bisher nicht publiziert worden (s. [9] [15]). Wir haben die Ausbeute von 15% auf 43% gesteigert.

²⁵) [15]: Schmp. $109-110^\circ$ nach Umkristallisation aus EtOH. Wir konnten nach Umkristallisation aus Aceton oder AcOEt keine Erhöhung des Schmp. erreichen.

log zur Herstellung von **9s** erhält man aus 72 mmol COCl_2 in 40 ml Toluol und 6,85 g (60 mmol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolinon nach 24 h bei 20° eine dicke weisse Suspension. Nach Aufarbeitung (analog zu **9s**) werden 7,5 g (74%) sehr hygroskopische farblose Kristalle isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 4,36 (s, 4 H), 3,31 (s, 6 H).

2-(2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-yl)-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (**10u**). Eine 0,4M Lsg. von Na-ccct-CNT (Na-5; 10 ml, 4 mmol) in THF wird auf -50° gekühlt. Falls Na-5 auszufallen beginnt, wird mit wenig THF verdünnt. Zu dieser Lsg. werden aus dem auf -20° gekühlten Tropftrichter unter Rühren bei -50° 340 mg (2 mmol) **9u** in 5 ml CH_2Cl_2 getropft. Dabei färbt sich das Gemisch allmählich gelb. Nach 3 h Rühren bei -50° werden 20 ml kalter (-20°) Et_2O zugegeben. Analog zur Synthese von **1s** (vgl. 2.8) wird in einem Zentrifugenglas 5 min bei -20° mit 3000 U/min zentrifugiert. Die überstehende goldgelbe Lsg. wird vom Bodensatz getrennt und i.RV. bei $-20^\circ/0,1$ Torr eingengt (der Bodensatz besteht aus nicht umgesetztem Na-5 und NaCl). Nach dem Einengen verbleiben 270 mg (54%) gelboranges Öl **10u**, das bei -70° kristallisiert. Das Produkt ist sehr temperatur- und O_2 -empfindlich und wird unter Ar bei -70° aufbewahrt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , -30°): 6,18 (m, 2 H), 5,98 (m, 2 H), 5,84 (m, 2 H), 5,57 (m, 2 H), 5,28 (m, 1 H), 4,19 (s, 4 H), 3,22 (s, 6 H)¹⁹.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Sabbioni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 887.
- [2] G. Sabbioni, A. Otter, M. Neuenschwander, *Chimia* **1983**, *37*, 124.
- [3] R. W. Millar, M. Neuenschwander, *Chimia* **1979**, *33*, 54.
- [4] G. Sabbioni, Dissertation, Bern, 1982.
- [5] A. Otter, Dissertation, Bern, 1984.
- [6] P. Yates, 'Fulvenes', in 'Advances in Alicyclic Chemistry', Academic Press, London, 1968, dort weitere Zitate.
- [7] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 52; K. Hartke, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2737; K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *678*, 39; K. Hartke, E. Schmidt, M. Castillo, J. Bartulin, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3268; K. Hartke, *Arch. Pharm.* **1967**, *300*, 69; K. Hartke, G. Salamon, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 133, 147.
- [8] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2852; *ibid.* **1964**, *86*, 5194; E. A. LaLancette, R. E. Benson, *ibid.* **1963**, *85*, 2853; *ibid.* **1965**, *87*, 1941.
- [9] K. Hafner, H. Tappe, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 564; *ibid. Int. Ed.* **1969**, *8*, 593.
- [10] H. Schaltegger, M. Neuenschwander, D. Meuche, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 955; R. Kyburz, H. Schaltegger, M. Neuenschwander, *ibid.* **1971**, *54*, 1037; M. Neuenschwander, R. Iseli, *ibid.* **1977**, *60*, 1061.
- [11] M. Neuenschwander, A. Frey, *Chimia* **1974**, *28*, 117, 119.
- [12] G. Boche, F. Heidenhain, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 738; G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel, R. Eiben, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3167.
- [13] G. Boche, F. Heidenhain, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 290; G. Boche, F. Heidenhain, B. Staudigl, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4201; *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3191.
- [14] R. Riemschneider, M. Krüger, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 573; W. J. Linn, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4970; W. F. Little, R. C. Koestler, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3247.
- [15] H. Tappe, Dissertation, TH Darmstadt, 1972.
- [16] K. Hafner, in 'Aromaticity', The Jerusalem Symposium III, Jerusalem, 1971.
- [17] G. Sabbioni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 623.
- [18] A. Otter, G. Sabbioni, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, in Vorbereitung.
- [19] G. Boche, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2850; G. Boche, M. Bernheim, D. Lewaldt, B. Ruisinger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4285.
- [20] R. B. Woodward, R. Hoffmann, 'Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie', Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- [21] V. A. Mironov, E. V. Sobolev, A. N. Elizarova, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 1939; S. McLean, R. Haynes, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2385.
- [22] G. Boche, H. Böhme, H. Martens, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 565.
- [23] W. Rutsch, A. Frey, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 718; M. Neuenschwander, W. Rutsch, P. Engel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 233.
- [24] R. Gompper, E. Kutter, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2825.
- [25] A. Hasenhündl, K. M. Rapp, J. Daub, *Chem. Lett.* **1979**, 597.
- [26] G. Boche, A. Bieberbach, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1021; *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2850.
- [27] M. Neuenschwander, A. Frey, *Chimia* **1975**, *29*, 212.
- [28] A. I. Scott, 'Interpretation of UV-Spectra of Natural Products', Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [29] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232.