

5. Nonapentafulvalen¹⁾²⁾

von André Escher und Markus Neuenschwander*

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

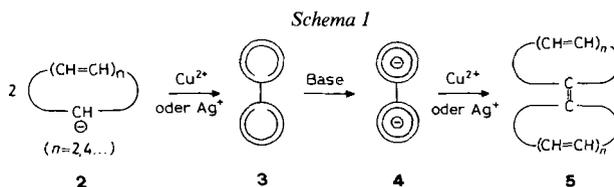
(3. XI. 86)

Nonapentafulvalene

Nonapentafulvalene (**1**) has been prepared by oxidative coupling of sodium cyclopentadienide (**6**) and sodium cyclononatetraenide (**7**) with CuCl_2 in THF, two-fold deprotonation of cyclopentadienyl-cyclononatetraene **8** to give dianion **16**, and oxidative treatment of **16** with CuCl_2 (Schemes 2 and 3). Compound **1** is a highly reactive and thermally instable molecule, since valence isomerisation $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{17}$ proceeds easily even at low temperature (the half-life of **1** is *ca.* 30 min at -15° in CDCl_3). NMR investigations show that nonapentafulvalene is an olefinic molecule with strongly alternating bond lengths, its nine-membered ring deviating strongly from planarity. Comparison of the NMR data of **1** with those of a series of sterically similar pentafulvenes **18** and nonafulvenes **19** (Tables 1 and 2) demonstrates that *a*) with regard to the pentafulvene unit of **1**, the cyclononatetraene ring acts as very weak electron-donating group, while *b*) with regard to the nonafulvene unit of **1**, the cyclopentadiene ring acts as weak electron-accepting group. So nonapentafulvalene may be regarded as a 'nonafulvene of inverse π -polarisation'.

1. Einleitung. – Nonapentafulvalen (**1**; s. *Schema 3*) ist eine theoretisch interessante cyclisch gekreuzt konjugierte Verbindung mit zwei Ringen ähnlichen Elektronenbedarfs. Nach einer einfachen Stabilisierungsregel [4] [5]³⁾ und aufgrund unserer Erfahrungen mit Nonafulvenen [6] ist zu erwarten, dass **1** ein reaktives Polyolefin mit stark alternierenden Bindungslängen und nicht-ebenem Neuring darstellt. In der Tat war der Grundkörper **1** bisher unbekannt, und es sind bis heute nur wenige hochphenylierte oder -anellierte Derivate von **1** hergestellt worden [7], die keine sicheren Rückschlüsse auf die Grundzustandseigenschaften sowie das reaktive Verhalten von **1** erlauben.

Im Rahmen von Arbeiten zur Synthese von Nonafulvenen stiessen wir auf eine überraschend einfache oxidative Kupplungsreaktion, die sich nach *Schema 1* verallgemei-



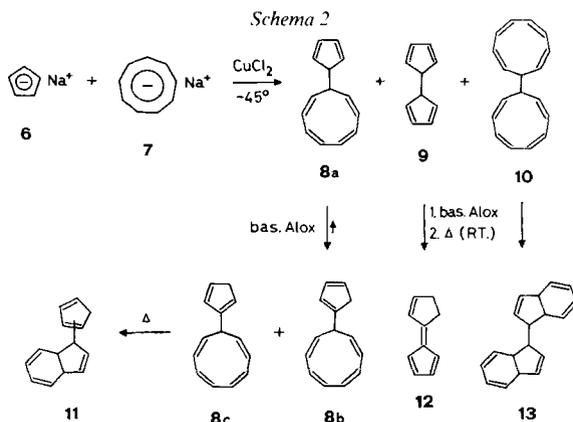
¹⁾ 51. Mitteilung über Fulvene, Fulvalene; 50. Mitteilung: [1]; Kurzmitteilung: [2].

²⁾ Teil der Dissertation von A. E. [3].

³⁾ Cyclisch gekreuzt konjugierte π -System werden durch Elektronendonator- bzw. Elektronenakzeptor-Gruppen stabilisiert, die dipolare mesomere Grenzstrukturen begünstigen, deren Elektronenanordnung im Ring der Hückel-Regel entspricht.

nern lässt. Danach sollte es möglich sein, 'Hückel-Anionen' **2** wie Cyclopentadienid oder Cyclononatetraenid mittels Ag(I)- oder Cu(II)-Salzen zum Dihydrofulvalen **3** zu kupeln. Nach Deprotonierung **3**→**4** und erneuter oxidativer Behandlung von **4** könnten Fulvalene **5** entstehen. Dieser Plan [8] ist vor kurzem am Beispiel von Pentafulvalen sowie von 1,2 : 5,6-Dibenzo-pentafulvalen mit Gesamtausbeuten von 60–65% realisiert worden [1] [9]. Wir berichten nun über die erfolgreiche Anwendung dieses Wegs zur Synthese von Nonapentafulvalen (**1**).

2. Oxidative Kupplung von Cyclopentadienid und Cyclononatetraenid. – Bei der oxidativen Kupplung von Cyclopentadienid **6** mit Cyclononatetraenid **7** mit CuCl_2 in THF bei -45° entstehen die drei erwarteten Kupplungsprodukte mit einer Gesamtausbeute von 85%. Bei einem (1 : 1)-Verhältnis von **6** und **7** werden **8a**, **9** und **10** im relativen



Verhältnis von 5 : 4 : 1 gebildet⁴⁾. Da sich die drei unpolaren Dihydrofulvalene durch Tieftemperatur-Chromatographie nicht trennen lassen, empfiehlt sich zur Unterdrückung der Bildung von **10** ein Verhältnis **6/7** von 4 : 1. Die Trennung der verbleibenden Produkte **8a** und **9** beruht auf der Beobachtung [1], dass **9** bei der Chromatographie über basisches Aluminiumoxid eine Isomerisierung zum roten polaren 7,8-Dihydrofulvalen **12** eingeht, während **8a** unter gleichen Bedingungen ein Tautomerengemisch der beiden farblosen unpolaren Cyclopentadienyl-cyclononatetraene **8b** und **8c** bildet. Auf diese Weise lassen sich **8b/8c** leicht von **12** abtrennen. Alle Verbindungen **8** und **10** mit Cyclononatetraen-Ringen lagern sich bei Raumtemperatur leicht zu den valenzisomeren Dihydroinden-Derivaten **11** bzw. **13** um.

Verwendet man bei der Reaktion von **6** und **7** anstelle von CuCl_2 AgBF_4 als Kupplungsreagens, so wird stark überwiegend **10** gebildet. Damit wird die frühere Erfahrung [1] bestätigt, wonach zur Kupplung von Cyclopentadienid **6** CuCl_2 geeignet ist, während zur Kupplung von Cyclononatetraenid **7** AgBF_4 überlegen ist.

Die Struktur der Cyclopentadienyl-cyclononatetraene **8b** und **8c** folgt insbesondere aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das allerdings selbst bei 400 MHz keine vollständige Analyse erlaubt.

⁴⁾ Bestimmung durch NMR-Analyse oder nach Isomerisierung **9**→**12** bzw. Valenzisomerisierung **8**→**11** und **10**→**13** im GC (vgl. *Exper. Teil*).

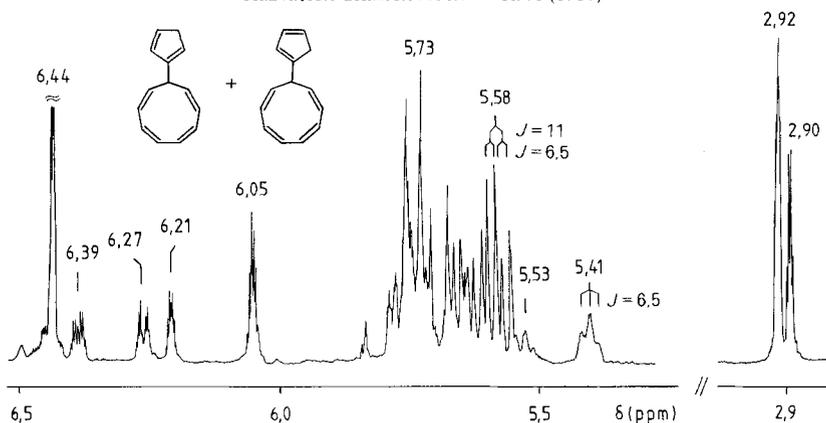
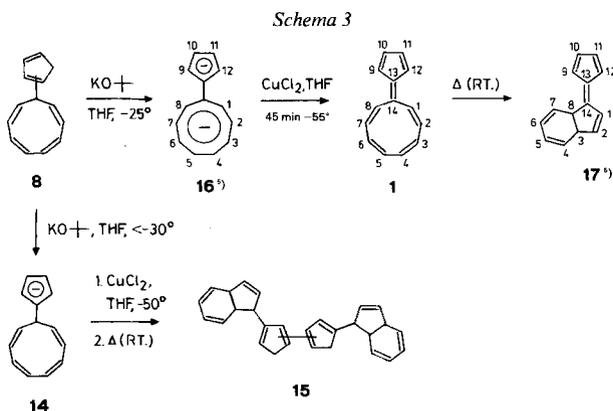


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, (D₆)Aceton, -5°) des Tautomerengemischs **8b/8c**

Nach Fig. 1 absorbieren die Fünfring-CH₂-Gruppe des Hauptisomeren (in Klammern Daten des Nebenisomeren) von **8b/8c** bei 2,92 (2,90) ppm und die Fünfring-Vinylprotonen bei 6,44 und 6,05 (6,21, 6,27 und 6,39) ppm. Die sp³-CH-Gruppe des Neunrings liegt bei 5,41 (5,53) ppm, während die Vinylprotonen des Cyclononatetraen-Rings sehr komplexe *m* im Bereich von 5,8–5,55 ppm erzeugen. Mit Sicherheit lassen sich H-C(1)/H-C(8) des Hauptisomeren als angenähertes *dd* bei 5,58 ppm erkennen. Die Kopplungskonstanten mit der sp³-CH-Gruppe von 6,5 Hz sowie mit H-C(2)/H-C(7) von rund 11 Hz sind für Cyclononatetraene typisch [10]

3. Deprotonierung von Dihydro-nonapentafulvalen und Kupplung der Anionen **14 und **16**.** – Zahlreiche Versuche zeigen, dass die zweifache Deprotonierung von **8** zu **16** wesentlich schwieriger zu realisieren ist als die zweifache Deprotonierung von Dihydro-pentafulvalen [1]. Sowohl BuLi wie Na-Pulver versagen, und bei Verwendung von LiN(*i*-Pr)₂ lässt sich **16** nur mit geringen Ausbeuten erzeugen. Dafür dürfte nebst sterischen Gründen (grosse Abschirmung des Neunring-Protons an der Ringverknüpfungsstelle) vor allem die um Zehnerpotenzen kleinere Acidität von Cyclononatetraenen verglichen mit Cyclopentadienen verantwortlich sein. Selbst mit K(*t*-BuO) wird in THF bei Temperaturen unterhalb -30° wohl ein Farbwechsel nach rot beobachtet, doch ergibt die nachfolgende oxidative Kupplung nach dem Aufwärmen (Valenzisomerisierung) nur **15**. Dies zeigt, dass bei der Deprotonierung überwiegend **14** gebildet worden ist. Dagegen fällt



beim Umsatz von **8** (0,8 mmol) mit einem Butylat-Überschuss (2,7 mmol) in THF oberhalb -25° das Dikalium-Salz $\mathbf{16} \cdot 2\text{K}^+$ als weisser Niederschlag aus, der sich durch Zentrifugation abtrennen lässt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\mathbf{16} \cdot 2\text{K}^+$ (60 MHz, (D_6) DMSO) enthält ein verbreitertes d für $\text{H-C}(1)/\text{H-C}(8)$ bei 7,7 ppm⁵⁾. Die restlichen Neuring-Protonen absorbieren zwischen 7,2 und 6,6 ppm mit einer intensiven breiten Enveloppe bei 6,73 ppm. Die Fünfring-Protonen erzeugen das erwartete $AA'BB'$ -Spektrum bei 6,07 und 5,70 ppm. Der Vergleich mit den NMR-Signallagen von **8** (Fig. 1, Fünfring-Vinylprotonen bei 6,5–6,05 ppm, Neuring-Protonen bei 5,85–5,5 ppm) lehrt, dass beim Übergang von **8** zu **16** die Fünfring-Protonen eine schwache Hochfeld-Verschiebung erfahren, während die Neuring-Protonen eine ausgeprägte Tieffeld-Verschiebung von rund 1 ppm erfahren. Dies bedeutet, dass bei Cyclononatetraeniden von den beiden gegenläufigen Effekten (Ringstrom-Effekt bewirkt Tieffeld-Verschiebung, Ladungsdichte-Effekt bewirkt Hochfeld-Verschiebung) offensichtlich der Ringstrom-Effekt überwiegt. Der Befund ist angesichts der Tatsache, dass die negative Überschussladung pro C-Atom bei Cyclononatetraeniden (9 C-Atome) kleiner ist als bei Cyclopentadieniden (5 C-Atome) einleuchtend.

4. Synthese und Valenzisomerisierung von Nonapentafulvalen (1). – Wird eine Aufschlammung des Dikalium-Salzes $\mathbf{16} \cdot 2\text{K}^+$ in THF mit 2 mol-Äquiv. CuCl_2 versetzt, so entsteht nach dem Aufarbeiten (Filtration über Kieselgel bei -60°) eine tiefrote Lösung, die **1** in hoher Reinheit enthält. Für den Erfolg der oxidativen Kupplung ist allerdings eine Optimierung der Reaktionstemperatur sehr wesentlich: Unterhalb von -60° erschwert die geringe Löslichkeit der Reaktanten einen vollständigen Reaktionsablauf, während bei -50° schon in geringem Ausmass Valenzisomerisierung $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{17}$ eintritt, die sich NMR-spektroskopisch zu erkennen gibt. Die Halbwertszeit der Cyclisierung $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{17}$ beträgt bei -15° in CDCl_3 ca. 35 min. Damit ist Nonapentafulvalen thermisch deutlich instabiler als der Grundkörper Nonafulven (Halbwertszeit bei $+10^\circ$, 30 min [11]) oder als 10-Phenylnonafulven (Halbwertszeit bei $+10^\circ$, 65 min [6]), was die Isolierung von **1** frei von **17** praktisch verunmöglicht. Aufgrund bisheriger Erfahrungen mit Nonafulvenen [12] [13] [6] weist die sehr leichte Valenzisomerisierung von **1** auf den olefinischen Charakter der Cyclononatetraen-Einheit von **1** hin.

Die Struktur von **1** wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Im UV-Spektrum liegt eine intensive Bande (ϵ ca. 18000) bei 334 und eine breite schwache Bande (mit Ausläufer bis 550 nm) bei ca. 400 nm. Die nur geringe bathochrome Verschiebung verglichen mit 6-Vinylfulvenen des Typs **17** (λ_{max} ca. 310 und 390 nm) zeigt, dass der Neuring von **1** nicht eben ist. Besonders instruktiv ist das 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 2a), in welchem Paare von Ringprotonen wegen rasch eintretender Konformationswechsel des Neurings im Mittel äquivalent sind. Das d von $\text{H-C}(1)/\text{H-C}(8)$ ist bei 6,77 ppm eindeutig lokalisierbar und weist die typische *cis*-Olefin-Kopplung von Nonafulvenen [6] [14] auf. Die Zuordnung der restlichen Neuring-Protonen folgt aus Entkopplungsexperimenten. Die Protonen der Pentafulven-Einheit erzeugen ein $AA'XX'$ -System bei 6,53 ($\text{H-C}(9)/\text{H-C}(12)$) und 6,39 ppm ($\text{H-C}(10)/\text{H-C}(11)$). Die Zuordnung erfolgt durch selektive $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Entkopplungsexperimente, da $\text{C}(9)/\text{C}(12)$ in Analogie zu unpolaren Pentafulvenen [15] bei 121 ppm absorbieren und leicht zugeordnet werden können. Das m von $\text{H-C}(10)/\text{H-C}(11)$ ist aufgrund zusätzlicher Fernkopplungen mit Neuring-Protonen leicht verwischt.

Selbst bei schonendem Arbeiten ist **1** (Fig. 2a) üblicherweise mit 5–15% des Valenzisomeren **17** verunreinigt, dessen Struktur durch die analytischen Daten sowie die ^1H - (Fig. 2b) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zweifelsfrei gesichert ist.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Fig. 3) von **1** zeigt neben kleinen Anteilen von **17** 8 Linien, da Paare von Ring-C-Atomen trotz der Nichtplanarität des Neurings äquivalent sind. Dies dürfte in Analogie zu andern unpolaren symmetrisch substituierten Nonafulvenen [16] darauf zurückzuführen sein, dass sich die beiden dominierenden Konformeren, in welchen Paare von Ring-C-Atomen diastereotop sind, durch eine sehr leicht verlaufende Drehung der exocyclischen Doppelbindung (vgl. Schema 4, $\mathbf{19}' \rightleftharpoons \mathbf{19}''$), d. h. bei **1** der Pentafulven-Einheit, ineinander überführen lassen. Die Zuordnung erfolgt durch Einstrahlung im $^1\text{H-NMR}$ links und rechts des Olefin-Bereichs

⁵⁾ Zu spektroskopischen Vergleichen werden **16** und **17** analog zu **1** numeriert.

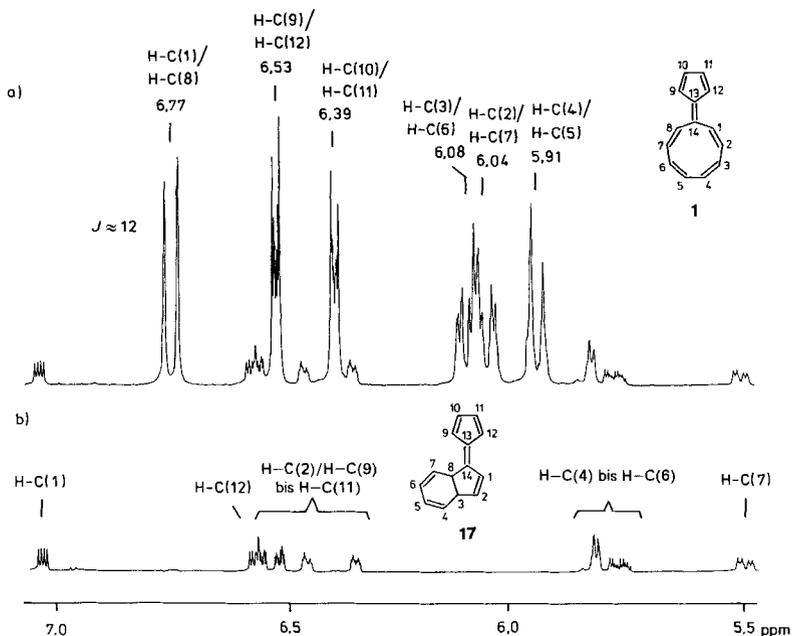


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, (D_6) Aceton) von a) Nonpentafulvalen (**1**) (-45°) sowie b) des Valenzisomeren **17**) (-45°)

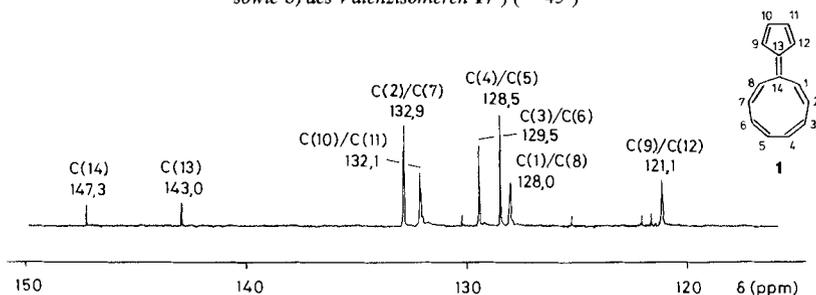
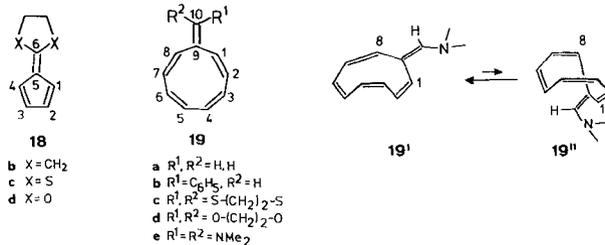


Fig. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, (D_6) Aceton, -45°) von **1**

Schema 4



(6,8 bzw. 5,8 ppm) und durch Bestimmung der reduzierten Kopplung. C(13) und C(14) lassen sich durch Vergleich mit systematischen Reihen von Pentafulvenen und Nonafulvenen zuordnen. Eine erste Betrachtung lehrt, dass sowohl die Signale der Fünfring- wie die der Neunring-C-Atome in Bereichen liegen, die für Pentafulvene und Nonafulvene typisch sind. Dies weist auf eine vergleichsweise schwache Wechselwirkung der beiden π -Systeme hin.

5. NMR-Vergleich von 1 mit Pentafulvenen 18b–d, Pentafulvalen (18a) und Nonafulvenen 19a–e. – Wir haben kürzlich gezeigt, dass sich das π -System von *Pentafulvenen* **18** zur Untersuchung elektronischer Substituenteneffekte besonders gut eignet [17]: Mit zunehmendem ^+M -Effekt der Substituenten X gleichen sich die vicinalen $^3J(H,H)$ -Kopplungskonstanten an, während die ^{13}C -NMR-Signale eine Hochfeld-Verschiebung erfahren, die in der Reihe $C(5) > C(2)/C(3) > C(1)/C(4)$ abnimmt. Beim Auftragen der 3J -Werte oder der δ_C -Werte gegen die *Hammett*-Substituentenkonstanten σ^+ werden recht gute lineare Korrelationen erhalten. Schwieriger ist dagegen die Interpretation der NMR-Ergebnisse von *Nonafulvenen* **19**; dies nicht nur wegen der Komplexität der Spinsysteme, sondern auch wegen der Existenz von Konformationsgleichgewichten vom Typ **19'** \rightleftharpoons **19''**. Bei 10-(Dimethylamino)nonafulvenen dominiert aus sterischen Gründen **19'** mit eingebnetem Dienamin-Segment [N–C(10)–C(9)–C(8)–C(7)], und die Donator-Gruppe verschiebt $C(9) > C(7) \gg C(5)$ nach hohem Feld [14]. Bei den symmetrisch substituierten Nonafulvenen **19a–d** sind die beiden Konformer vom Typ **19'** und **19''** gleich stark vertreten und Paare von Ring-C-Atomen äquivalent, und Substituenteneffekte werden gemittelt und wirken sich auf $C(9) > C(2)/C(7) > C(4)/C(5)$ aus [16].

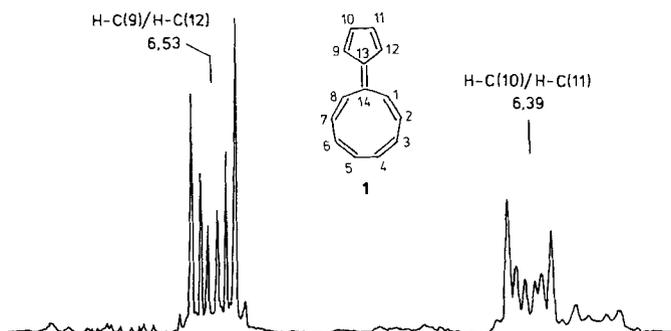


Fig. 4. Gedeckte m im 1H -NMR-Spektrum der Fünfring-Protonen von **1** (400 MHz, (D_6) Aceton, -45°). Aus der Analyse des m bei 6,53 ppm folgen die Werte $J(1,2) = J(3,4) = 5,32$; $J(2,3) = 2,12$; $J(1,3) = J(2,4) = 1,43$; $J(1,4) = 2,14$ Hz.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass aus der Grösse der vicinalen Kopplungskonstanten von Pentafulvenen wichtige Informationen über die relative Länge von (C–C)-Bindungen oder das Ausmass der π -Delokalisierung gewonnen werden können⁶⁾. Bei symmetrisch substituierten Pentafulvenen (oder bei Pentafulvalen) folgen die 3J -Werte aus einer Analyse des 4-Spinsystems nach $AA'XX'$. Fig. 4 zeigt, dass sich bei **1** das m von H–C(9)/H–C(12) bei 6,53 ppm bequem analysieren lässt, während das m von H–C(10)/H–C(11) bei 6,39 ppm durch Fernkopplungen mit Neuring-Protonen verwischt wird. Andererseits können bei sterisch ähnlichen Pentafulvenen und Nonafulvenen aus ^{13}C -NMR-Signallagen wichtige Rückschlüsse auf substituentenbedingte Ladungsdichte-Änderungen von π -Systemen gezogen werden.

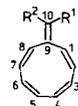
⁶⁾ Dies ist nur zulässig für ebene π -Systeme gleicher Ringgrösse, deren Substituenten vergleichsweise weit weg vom Ring sitzen; denn die 3J -Werte sind nicht nur von der (C–C)-Bindungslänge, sondern auch vom Diederwinkel, der Ringgrösse und der Elektronegativität der Substituenten abhängig [18]. Bei nicht-ebenen Nonafulvenen [16] werden z. B. die 3J -Werte von formalen Einfachbindungen primär durch den Diederwinkel beeinflusst.

Tab. 1. *H,H*-Kopplungskonstanten $J(i,j)$ und ^{13}C -NMR-Signallagen von **1** verglichen mit Pentafulvalen (**18a**) sowie ausgewählten überbrückten Pentafulvalenen **18b-d**


Nr.	R^1, R^2	$J(1,2)$	$J(2,3)$	$\text{C}(1)/\text{C}(4)$	$\text{C}(2)/\text{C}(3)$	$\text{C}(5)$
18a	$(\text{CH}=\text{CH})_2$	5,41	1,99 ^{a)}	122,0	136,0	147,9 ^{b)}
1	$(\text{CH}=\text{CH})_4$	5,32	2,12 ^{c)}	121,1	132,1	143,0 ^{c)}
18b	$(\text{CH}_2)_4$	5,2	2,05 ^{c)}	121,1	129,3	138,0 ^{b)}
18c	$\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}$	4,95	2,15 ^{c)}	119,8	128,5	132,3 ^{b)}
18d	$\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$	4,75	2,3 ^{c)}	113,4	114,0	98,3

^{a)} CD_2Cl_2 . ^{b)} CDCl_3 . ^{c)} $(\text{D}_6)\text{Aceton}$.

Nonapentafulvalen (**1**) besitzt die Strukturelemente von Pentafulvalenen und von Nonafulvalenen, weshalb sich ein Vergleich mit beiden Konjugationssystemen aufdrängt. Nach *Tab. 1* ist das Pentafulven-Segment von **1** sowohl bezüglich der vicinalen *H,H*-Kopplungskonstanten als auch bezüglich der ^{13}C -NMR-Signallagen zwischen Pentafulvalen (**18a** = **5** mit $n = 2$) und 6,6-Tetramethylenfulven **18b** einzustufen: Das π -System von **1** ist aufgrund der 3J -Werte stärker lokalisiert als dasjenige von **18b**, jedoch etwas stärker delokalisiert als dasjenige von **18a**. Aufgrund der ^{13}C -NMR-Verschiebungen (*Tab. 1*) betätigt sich die Cyclononatetraen-Einheit verglichen mit **18a** als extrem schwacher Elektronendonator, dessen Wirkung jedoch schwächer ist als diejenige von Alkyl-Gruppen (vgl. **18b**).

 Tab. 2. ^{13}C -NMR-Signallagen von **1** verglichen mit ausgewählten Nonafulvalenen **19a-e**


Nr.	R^1, R^2	$\text{C}(1)/\text{C}(8)$	$\text{C}(2)/\text{C}(7)$	$\text{C}(3)/\text{C}(6)$	$\text{C}(4)/\text{C}(5)$	$\text{C}(9)$
1	$(\text{CH}=\text{CH})_2$	128,0	132,9	129,5	128,5	147,25
19a	H,H	130,4	127,2	128,7	126,7	143,5
19b^{a)}	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$	130,6	127,9	128,6	127,0	136,0
19c	$\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}$	127,9	124,6	127,9	126,6	122,2
19d	$\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$	127,8	121,2	125,0	123,2	84,0
19e	$\text{Me}_2\text{N}, \text{Me}_2\text{N}$	128,1	114,4	127,2	122,8	94,8

^{a)} Mittelwerte von Paaren von Ring-C-Atomen.

Andererseits geht aus dem Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **1** mit denjenigen der Nonafulvene **19a-e** hervor, dass die Cyclopentadien-Einheit von **1** der Nonafulven-Einheit π -Ladungsdichte entzieht (*Tab. 2*). Dies zeigt sich sowohl in den Substituenteneinflüssen auf $\text{C}(2)/\text{C}(7)$ von **1** und **19a-e**, als auch in der Hochfeld-Verschiebung von $\text{C}(9)$ ⁷⁾ beim Wechsel von **1** zu **19c** und **19d**. Der Neunring von **1** hat sogar weniger Elektronendichte als der Grundkörper **19a** oder 10-Phenylnonafulven (**19b**).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Nonapentafulvalen (**1**) ein typisches Polyolefin mit nicht-ebenem Neunring und stark alternierenden Bindungslängen ist. Bei der Konkurrenz der beiden konjugierten Ringe um Ladungsdichte obsiegt der

⁷⁾ Zum Vergleich von substituentenbedingten Ladungsdichte-Effekten auf $\text{C}(9)$ sollten nur sterisch ähnliche Nonafulvene berücksichtigt werden, die an $\text{C}(10)$ dieselbe Zahl von α - und β -Substituenten [19] tragen. Deshalb ist ein Vergleich von **1** mit **19a** und **19b** nicht statthaft.

Fünfring über den (nicht-ebenen) Neunring. Demnach besitzt der Fünfring von **1** eine schwache negative Ladungsdichte, die grösser ist als bei Pentafulvalen (**18a**), jedoch kleiner ist als bei 6,6-Dialkylfulvalenen wie **18b**. Andererseits wirkt der Neunring von **1** gegenüber dem Fünfring als schwacher Elektronendonator. Die Elektronendichte im Neunring von **1** ist geringer und die Doppelbindungen sind lokalisierter als bei andern Nonafulvalenen einschliesslich des Grundkörpers **19a** [20], was gut zur hohen Reaktivität von **1** (vgl. Halbwertszeit der Cyclisierung **1** → **17**) passt. Somit kann Nonapentafulvalen (**1**) in Analogie zu Heptafulvalenen [21] als 'invers-polarisiertes Nonafulven' bezeichnet werden.

Wir danken der *Ciba-Geigy AG*, Basel, sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt 2.234-0.84) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Vgl. [1]. Zusätzlich: Verwendete Vorschrift zur Synthese von Natrium-(*cis,cis,cis,trans*-cyclonona-1,3,5,7-tetraenid) $\text{Na}^+(\text{ccct-CNT})^-$, s. [10]. Alle Reaktionen wurden unter Inert-Atmosphäre in abs. Lsgm. durchgeführt. NMR-Spektren (360 MHz): *Bruker AM-360*.

2. *Dihydranonapentafulvalen* (= 9-(Cyclopentadienyl)cyclonona-1,3,5,7-tetraen; **8**). Unter N_2 bei -50° wird eine gut durchmischte Lsg. von 3 mmol $\text{Na}(\text{ccct-CNT})$ und 12 mmol Natrium-cyclopentadienid (NaCPD ; **6**) in 50 ml THF zu einer Suspension von 2,2 g (16 mmol) H_2O -freiem CuCl_2 in 30 ml THF langsam und regelmässig unter kräftigem Rühren getropft. Das braune CuCl_2 wird allmählich verbraucht, und es fällt ein weisser Niederschlag (NaCl , CuCl) aus. Nach beendeter Zugabe (3 h) rührt man noch 30 min weiter. Die gelb-braune Suspension wird rasch auf eine doppelwandige Chromatographiesäule transferiert und der Niederschlag bei -20° über 30 g Kieselgel abfiltriert. Eluieren mit Pentan/ Et_2O 3:1 ergibt 100 ml schwach gelbe Lsg., die zur Isomerisierung **9** → **12** bzw. **8a** → **8b** + **8c** auf eine doppelwandige Chromatographiesäule transferiert wird, welche 100 g bas. Alox (*Brockmann* Akt. I) ohne Lsgm. enthält. Bei -20° lässt man langsam einsickern und eluiert die sich bildende rote Zone langsam (max. 1 Tropfen/s) mit Pentan. Die rote Lsg. wird bei $-20^\circ/0,1$ Torr eingedampft und das rote Öl bei -20° an 100 g Kieselgel chromatographiert (100 ml Pentan/ CH_2Cl_2 5:1, dann schrittweise Polaritätserniedrigung auf Pentan/ CH_2Cl_2 10:1). Sobald die DC-Kontrolle (UV-Detektion) **8** anzeigt, wird das Eluat bei -20° in einem auf 100 ml geeichten Kolben aufgefangen, bis die rote Zone von **12** 5 cm vor dem Säulenende angelangt ist. Das annähernd farblose Eluat enthält **8b/8c** in guter Reinheit (DC: Kieselgel, Pentan/ CH_2Cl_2 6:1, R_f 0,53). Für die weitere Verwendung füllt man mit Pentan auf 100 ml auf, entnimmt 5,0 ml Lsg., lässt diese einige h unter N_2 bei RT. stehen, zieht alle Lsgm. ab und wägt den Rückstand: Ausbeute 70% bzgl. NaCNT . Zur spektroskopischen Charakterisierung wird eine Lsg. von **8** ohne vorherige Erwärmung bei $-20^\circ/0,1$ Torr eingengt. UV (Hexan): Zunehmende Extinktion bis 200 nm mit sh bei 244 (4740). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): *Fig. 1*. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , -25°): 6,50–5,25 (m, 12H); 2,95 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , -25°): 149,0; 134,7; 133,6; 133,3; 132,7; 132,1; 131,5; 131,0; 130,9; 127,8; 127,7; 127,0; 126,5; 126,1; 125,5; 42,0; 41,3; 41,1; 40,3⁸⁾.

Die Produktverteilung beim äquimolaren Einsatz von NaCPD und NaCNT wird wie folgt ermittelt: Analog obenstehender Vorschrift wird eine Lsg. von 1 mmol NaCPD und 1 mmol NaCNT in 10 ml THF zu einer Suspension von 280 mg (2,2 mmol) H_2O -freiem CuCl_2 getropft. Die nach Filtration (Kieselgel) und Isomerisierung (bas. Alox) erhaltene rote Lsg. lässt man einige h unter N_2 bei RT. stehen. Die GC-Analyse (3% *SE-30*, Säulenlänge 2 m, 65° während 5 min, Erwärmung mit $5^\circ/\text{min}$, 150° während 30 min) ergibt **12/11/13** = 4:5:1⁹⁾. Rohausbeute nach Einengen (RT./10 Torr): 155 mg (85%) rotes Öl.

3. *1-Cyclopentadienyl-cis-3a,7a-dihydro-1H-inden* (**11**; Tautomerengemisch). Unter Ar lässt man eine Lsg. von 100 mg reinem **8** in 10 ml Pentan 5 h bei RT. stehen. Es entsteht quantitativ das Gemisch **11**, das nach

⁸⁾ Weitere spektroskopische Daten und Abb. der Spektren, s. [3].

⁹⁾ Die Peaks sind durch Einspritzen der Reinsubstanzen identifiziert worden. Retentionszeiten: **12**, 24,5 min; **11**, 31 min; **13**, 50 min.

Abdampfen des Lsgm. ohne Reinigung spektroskopisch charakterisiert wird. UV (Hexan): 252 (5150), 260 (5080), 270 (sh, 4000), 282 (sh, 1860). ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 6,53–5,35 (mehrere *m*, 9H); 3,83–3,50 (*m*, 2H); 3,05–2,66 (*m*, 3H)⁸).

4. *Dikalium-(cyclopentadienidyl)cyclononatetraenid (16 · 2K⁺)*. In einem Zentrifugenglas werden bei –30° 300 mg (2,7 mmol) K (*t*-BuO) zu einer Lsg. von 146 mg (0,8 mmol) **8** in 20 ml THF gegeben. Unter kräftigem Rühren löst sich K (*t*-BuO) allmählich auf, und die Lsg. wird rasch dunkel. Während man auf –20° erwärmen lässt, beginnt **16** auszufallen. Es wird noch 1 h weitergerührt, das Zentrifugenglas darauf luftdicht verschlossen und bei –20° mit 4000 U/min 15 min zentrifugiert. Die überstehende dunkle Lsg., die neben Polymeren gemäss DC noch kleine Anteile an **8** enthält, wird unter Ar abpipettiert. Der weisse Niederschlag wird mit 10 ml Pentan versetzt, erneut zentrifugiert und das Lsgm. abpipettiert. Eine vollständige Trocknung von **16** ist für die Weiterreaktion nicht nötig. ¹H-NMR (80 MHz, (D₆)DMSO): 7,7 (*d*, *J* ≈ 12, 2H); 6,73 (*br. s.*, 6H); 6,07 (*m*, 2H); 5,70 (*m*, 2H)⁸).

5. *Nonapentafulvalen (= 9-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)cyclonona-1,3,5,7-tetraen; 1)*. Zu einer Suspension von **16** · 2K⁺ (nach *Exper. 4* aus 1 mmol **8**) in 20 ml THF werden unter Rühren bei –55° in einem Guss 300 mg (2,2 mmol) H₂O-freies CuCl₂ gegeben. Das Gemisch wird rasch dunkel und sehr trüb. Die braun-rote Suspension wird nach 45 min mit vorgekühlten Pipetten auf eine doppelwandige Chromatographiesäule transferiert und zur Filtration der Feststoffe bei –60° über 30 g Kieselgel chromatographiert. Man eluiert mit auf –60° vorgekühltem Pentan und erhält 40 ml orange-rote Lsg., die nach DC (Kieselgel, Pentan/Et₂O 5 : 1, R_f 0,5) praktisch nur **1** enthält. Nach Abziehen der Lsgm. bei –45°/0,01 Torr bleibt **1** als rote, halbkristalline Masse zurück. Durch Zugabe von vorgekühltem CDCl₃ und erneutem Einengen werden die übrigen Lsgm. weitgehend entfernt. Zur Bestimmung der Ausbeute lässt man die nach Filtration erhaltene Lsg. unter N₂ 5 h bei RT. stehen und dampft dann bei RT./10 Torr vollständig ein: 54 mg (30% bzgl. **8**). UV (Hexan; rasche Aufnahme einer auf –60° vorgekühlten Lsg. bei RT.; ε-Werte durch Aufnahme derselben Messprobe nach Cyclisierung **1** → **17** und Vergleich mit den Werten des gereinigten **17**): ca. 334 (*br.*, 18000), ca. 400 (*sh*) mit Ausläufer bis 600. ¹H-NMR (400 MHz): *Fig. 2*. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, –45°): 6,78 (*d*, *J* ≈ 12, 2H); 6,50 (*br. s.*, 4H); 6,28–5,75 (*m*, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, (D₆)Aceton, –45°): 147,3 (*s*); 143,0 (*s*); 132,9 (*d*); 132,1 (*d*); 129,5 (*d*); 128,5 (*d*); 128,0 (*d*); 121,1 (*d*).

6. *3,8-Dihydrobenzo[*a*]pentafulvalen (= 1-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)-cis-3a,7a-dihydro-1H-inden; 17)*. Beim Stehen der nach *Exper. 5* erhaltenen Lsg. von **1** unter N₂ während 5 h bei RT. tritt Isomerisierung zu **17** ein. Nach dem Abziehen der Lsgm. (RT./10 Torr) wird an 15 g Kieselgel mit Pentan/CH₂Cl₂ 6 : 1 chromatographiert. Erneute Einengen ergibt **17** als rotes, DC-reines Öl. (Ausbeute, s. *Exper. 5*). UV (Hexan): 260 (7500), 270 (8500), 300 (*sh*, 18900), 311 (22500), 320 (20600), 338 (*sh*, 10800), 368 (*sh*, 500) mit Ausläufer bis 500. IR (CCl₄/CS₂): 3090w, 3060w, 3030m, 2950w, 2920w, 2880w, 2850w, 1620s, 1460m, 1365s, 1345m, 1090w, 1080m, 1070w, 1010w, 970w, 955w, 920w, 880m, 815m, 755s, 710w, 695m, 645m, 600w. ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 6,96 (*dd*, *J* = 5,57, 2,8, 1H); 6,60 (*m*, 1H); 6,53 (*m*, 4H); 5,8 (*m*, 3H); 5,57 (*dd*, *J* = 10,1, 3,5, 1H); 4,41 (*br. d*, *J* = 9,6, 1H); 3,83 (*m*, 1H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 162,2 (*s*); 148,5 (*d*); 136,2 (*s*); 131,8 (*d*); 131,6 (*d*); 129,5 (*d*); 129,1 (*d*); 124,2 (*d*); 122,0 (*d*); 121,2 (*d*); 120,6 (*d*); 120,4 (*d*); 44,9 (*d*); 42,1 (*d*). MS (Hochauflösung): 180,09341 (C₁₄H₁₂ M⁺, *ber.* 180,0938).

7. *Tautomerengemisch Bis(cis-3a,7a-dihydro-1H-inden-1-yl)bicyclopentadien (15)*. Unter N₂ bei –50° gibt man 300 mg (2,7 mmol) K (*t*-BuO) zu einer Lsg. von 146 mg (0,8 mmol) **8** in 20 ml THF. Nach 1 h Rühren bei –50 bis –30° ist die Lsg. tiefrot und klar. Es wird 120 mg (0,9 mmol) H₂O-freies CuCl₂ zugegeben, 1 h bei –35° gerührt und die Suspension bei –20° über 10 g Kieselgel filtriert. Man lässt 6 h unter N₂ bei RT. stehen, engt bei RT./10 Torr ein und chromatographiert mit Pentan/CH₂Cl₂ 5 : 1 über 10 g Kieselgel. Man eluiert eine breite gelbe Zone, die bei RT./10 Torr eingedampft wird: 87 mg (60%) gelbes Öl. Das Gleichgewicht der Tautomeren stellt sich bei RT. nur sehr langsam ein. UV (Hexan): 250, 260 (*sh*), 272 (*sh*), 310, 322, 336. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 6,60–6,0 (*m*, ca. 3H); 6,0–5,28 (*m*, ca. 6H); 3,55 (*m*, ca. 2H); 3,18 (*m*, ca. 1H); 2,95 (*m*, ca. 1H).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644.
- [2] A. Escher, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 983; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 973.
- [3] A. Escher, Dissertation, Bern, 1985.
- [4] M. Neuenschwander, Habilitationsschrift, Bern, 1970, S. 10.
- [5] M. Neuenschwander, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 55.
- [6] G. Sabbioni, A. Otter, R. W. Millar, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1543.
- [7] M. Rabinovitz, A. Gazit, *J. Chem. Res.* **1978**, (S) 438; (M) 5146.
- [8] W. Rutsch, Dissertation, Bern, 1978.
- [9] W. Rutsch, A. Escher, M. Neuenschwander, *Chimia* **1983**, *37*, 160.
- [10] G. Sabbioni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 623; G. Sabbioni, Dissertation, Bern, 1982.
- [11] M. Neuenschwander, A. Frey, *Chimia* **1975**, *29*, 212.
- [12] G. Boche, F. Heidenhain, B. Staudigl, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3191.
- [13] K. Hafner, H. Tappe, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 564; *ibid. Int. Ed.* **1969**, *8*, 593.
- [14] A. Otter, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 353.
- [15] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 847.
- [16] A. Otter, G. Sabbioni, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 24.
- [17] P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *68*, 1052.
- [18] H. Günther, 'NMR-Spektroskopie', Georg Thieme, Stuttgart, 1983.
- [19] D. E. Dorman, M. Jautelat, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2757.
- [20] J. Furrer, Dissertation, Bern, 1986.
- [21] W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1154.