

150. Nonafulvalen: Synthese durch oxidative Kupplung von Cyclononatetraenid und Valenzisomerisierung¹⁾

von André Escher und Markus Neuenschwander*

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

und Peter Engel

Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(17. VII. 87)

Nonafulvalene: Synthesis by Oxidative Coupling of Cyclononatetraenide and Valence Isomerisation

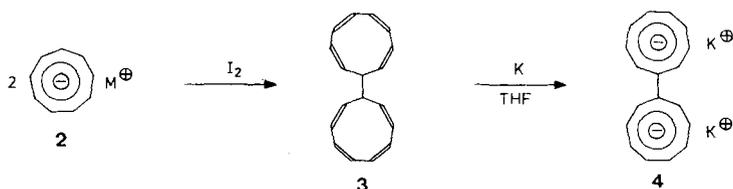
Following a general strategy (*Scheme 2*) for the synthesis of fulvalenes by oxidative coupling of *Hückel* anions, the synthesis of nonafulvalene (**1**) has been realised (*Scheme 3*). The most tricky step is a twofold deprotonation of bi(cyclononatetraenyl) **3** with $K(t\text{-BuO})$ to give **4**; it is only possible after equilibration $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{3a}$; otherwise, deprotonation of one cyclononatetraene unit of **3** followed by oxidative coupling with AgBF_4 gives quater(cyclononatetraenyl) **12** as an isomeric mixture. The reaction of **3** with K gives potassium *cact*-cyclononatetraenide **11** ($M = K$; *Scheme 5*) and not the dianion **4** as reported in the literature. Nonafulvalene (**1**) is extremely reactive due to its very easy valence isomerisation to give an isomeric mixture of tetrahydro-dibenzopentafulvalenes **13** (*Scheme 4*). The structure of crystalline isomer (*E-anti*)-**13** has been proved by X-ray analysis.

1. Einleitung. – Nonafulvalen (**1**) ist sowohl synthetisch reizvoll wie theoretisch attraktiv, denn spektroskopische Untersuchungen von **1** könnten in Analogie zu den NMR-Ergebnissen von Nonafulvenen [3] wichtige Aufschlüsse über die Geometrie sowie die Bindungslängenalternanz in diesen cyclisch gekreuzt konjugierten π -Systemen geben. Bisher sind jedoch nur vereinzelte hochanelierte und arylierte Nonafulvalene bekannt geworden [4], die keine sicheren Aussagen über die Grundzustandseigenschaften und die Reaktivität des Grundkörpers **1** zulassen. Die präparativen Erfahrungen mit einfachen Nonafulvenen [5–7] lassen vermuten, dass **1** sowohl schwer zugänglich als auch äusserst reaktiv sei und sich der Isolierung durch rasche ($6\pi \rightarrow 4\pi + 2\delta$)-Valenzisomerisierung der beiden Neunringe entziehen könnte.

Hafner et al. beobachteten 1975 [8], dass Lithium-cyclononatetraenid **2** ($M = \text{Li}$) in Gegenwart von I_2 oder SbCl_5 mit rund 30% Ausbeute zu Bi(cyclononatetraenyl) **3** umgesetzt werden kann²⁾. Dieselben Autoren berichteten, dass **3** mit K in THF deprotoniert werden könne und postulierten aufgrund von einleuchtenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für das Reaktionsprodukt die Struktur **4**. Letzteres erwies sich im Kontakt mit K

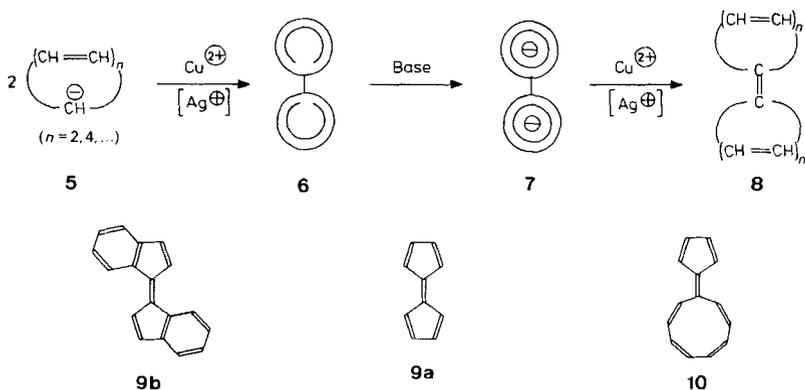
¹⁾ 53. Mitt. über Fulvene, Fulvalene; 52. Mitt. [1]; Kurzmitt. [2].

²⁾ Die erste Kupplung eines 'Hückel-Anions' wurde unseres Wissens 1958 von *Doering* und *Matzner* [9] beobachtet, die Cyclopentadienid mit I_2 zu Bi(cyclopentadienyl) (= 'Dihydro-pentafulvalen') umsetzen. Durch zweifache Deprotonierung und Durchblasen von Luft- O_2 konnte sogar in hochverdünnter Lösung Pentafulvalen hergestellt werden.

Schema 1. *Resultate von Hafner et al. [8]*

als nicht stabil und schien sich langsam unter Spaltung der Ringverknüpfung in **2** ($M = K$) umzuwandeln.

Beim Versuch zur Synthese von Nonafulvenen stellten wir überraschend fest, dass sich Cyclononatetraenid **2** mit $AgBF_4$ in annähernd quantitativer Ausbeute³⁾ zu Bi(cyclononatetraenyl) **3** umsetzen lässt [10]. Diese Kupplungsreaktion kann nach *Schema 2* verallgemeinert werden: oxidative Kupplung von 'Hückel-Anionen' des Typs **5** (wie Cyclopentadienid oder **2**) sollte Dihydrofulvalene **6** ergeben, welche nach zweifacher Deprotonierung (**6**→**7**) durch erneute oxidative Behandlung mit Ag^+ oder Cu^{2+}) zu Fulvalenen **8** umgesetzt werden könnten.

Schema 2. *Synthesepplan, synthetisierte Fulvalene*

Dieser Plan wurde am Beispiel des bekannten [11] Dibenzopentafulvalens **9b** optimiert (Ausbeute über alle Stufen *ca.* 60%) [10] [12] [13], sodann auf das seit langem nachgewiesene [9], jedoch spektroskopisch weitgehend unbekannte Pentafulvalen (**9a**) angewandt (Ausbeute über alle Stufen *ca.* 65% [13]) und kürzlich zur Synthese des bisher unbekanntem extrem reaktiven Nonapentafulvalens (**10**) herangezogen (Ausbeute über alle Stufen bzgl. eingesetztem **2** *ca.* 20%) [14]. Die Vorteile des Verfahrens liegen in der Einfachheit des Konzeptes, das nur wenige Reaktionsschritte aufweist, welche sich alle bei tiefer Temperatur realisieren lassen. Der Kupplungsschritt **5**→**6** verläuft mit sehr

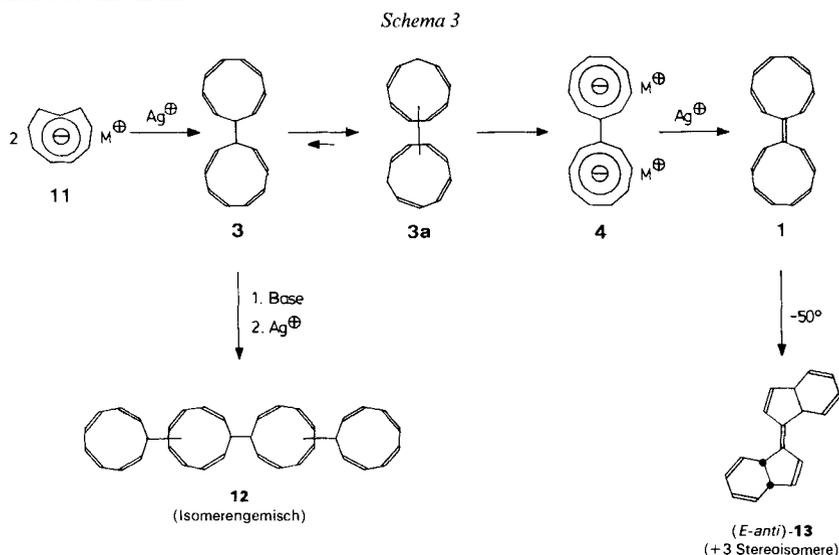
³⁾ NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute, 95–100%; isolierte Ausbeute nach Chromatographie und Kristallisation, 78%.

⁴⁾ Der Unterschied zur *Doering-Sequenz*²⁾ [9] besteht nebst dem Ersatz von I_2 in der ersten Stufe in der Verwendung von Ag^+ oder Cu^{2+} bei der Oxidation des Dianions **7** zum Fulvalen **8**. Dadurch kann Luft- O_2 ²⁾ vermieden werden, der gelegentlich zu geringen Ausbeuten und undefinierten Nebenprodukten führt.

hohen Ausbeuten. Die Reagenzien (Cu^{2+} oder Ag^+) werden als schwerlösliche Niederschläge (CuCl_2 oder AgCl) ausgeschieden, und die hygroskopischen Dianionen **7** lassen sich als Niederschläge durch Zentrifugation reinigen. Schwierigkeiten lassen sich bei der Deprotonierung wenig acider (und sterisch abgeschirmter) Dihydrofulvalene **6** voraussehen, doch stehen zur Realisierung des Schrittes **6**→**7** prinzipiell zahlreiche Basen zur Verfügung.

Wir berichten über die Synthese von Nonafulvalen (**1**) durch Deprotonierung von **3** und oxidative Kupplung von Bi(cyclononatetraenyl)diid **4**.

2. Synthese von Nonafulvalen (1). – Wie bereits erwähnt, lässt sich CNT^- (**2**)⁵ in Gegenwart von AgBF_4 in THF mit annähernd quantitativer Ausbeute zu Bi(cyclononatetraenyl) **3** umsetzen. Sowohl präparativ wie mechanistisch interessant ist die Tatsache, dass auch beim Umsatz von *ccct*- CNT^- **11**⁵ mit AgBF_4 **3** mit ähnlich hohen Ausbeuten gebildet wird. Die Kupplung von CNT^- oder *ccct*- CNT^- mit CuCl_2 verläuft etwas weniger ergiebig, lässt sich jedoch zur Herstellung grösserer Mengen von **3** präparativ einfacher durchführen.



Grosse Probleme ergeben sich bei Versuchen zur zweifachen Deprotonierung von **3** zum Dianion **4**. Die bekannte Umsetzung von **3** mit K-Pulver in THF [8] ergibt – nebst einigen polymeren Verunreinigungen – wohl eine Lösung, deren NMR-Signale mit den von *Hafner et al.* [8] publizierten und **4** zugeordneten Signalen übereinstimmen⁶), doch führt die nachfolgende oxidative Behandlung mit AgBF_4 trotz der Abscheidung eines Ag-Spiegels nicht zu Nonafulvalen (**1**). Aber auch beim Einsatz starker Basen wie $\text{K}(t\text{-BuO})$, BuLi , $\text{Li}(i\text{-Pr})_2\text{N}$ und Natrium-bis(trimethylsilyl)amid ergibt die nachfolgende oxidative Kupplung nicht **1**. In Analogie zur Synthese von Nonafulvenen aus substituiert-

⁵) Im folgenden wird all-*cis*-Cyclononatetraenid **2** als CNT^- , all-*cis*-Cyclononatetraen als CNT und *cis,cis,cis,trans*-Cyclononatetraenid **11** als *ccct*- CNT^- abgekürzt.

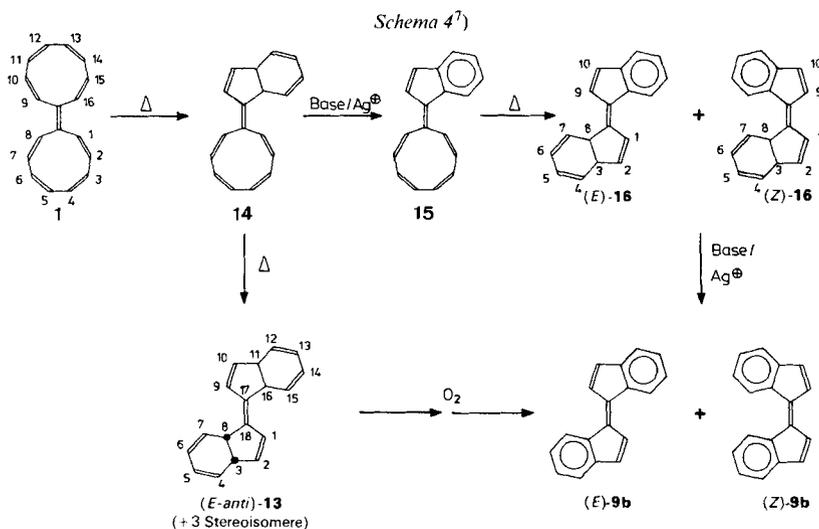
⁶) Wir danken Herrn Prof. Dr. K. *Hafner* [15] für die Überlassung des ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrums des Reaktionsprodukts von **3** mit K sowie für die Vorschrift zur Umsetzung von **3** mit K.

ten Cyclononatetraenen ist die Ursache vermutlich in der schlechten Zugänglichkeit des zu eliminierenden Protons sowie in der geringen Acidität von CNT (verglichen mit Cyclopentadienen) zu suchen. Setzt man z. B. **3** mit einem Überschuss von $K(t\text{-BuO})$ in THF bei -20° um, so beobachtet man im 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 6,7 ppm ein neues breites Signal, während im Edukt-Bereich immer noch Olefin-Protonen zu erkennen sind. Die nachfolgende Kupplung mit AgBF_4 führt zum Quater(cyclononatetraenyl) **12**, das als Isomergemisch bei tiefer Temperatur nachgewiesen und nach der $[6\pi \rightarrow (4\pi + 2\sigma)]$ -Valenzisomerisierung der Neunringe charakterisiert worden ist. Damit wird wahrscheinlich, dass beim direkten Umsatz von **3** mit $K(t\text{-BuO})$ nur ein Neunring von **3** deprotoniert wurde und eine intermolekulare Kupplung zweier Monoanionen zu **12** eingetreten ist.

Das Problem lässt sich so lösen, dass durch eintägiges Rühren von **3** mit $K(t\text{-BuO})$ das Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 3a$ eingestellt wird: Im Isomergemisch **3a** befinden sich die CH_2 -Gruppen an der Ring-Peripherie und sind sterisch besser zugänglich. Ferner wird die konjugative Wechselwirkung der beiden Neunringe durch die langwellige UV-Bande bei ca. 300 nm angezeigt. (UV-Absorption von **3**: Schulter bei 246 nm [8].) Nun ist eine zweifache Deprotonierung von **3a** mit $K(t\text{-BuO})$ möglich: im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** ist bei 60 MHz ein breites *m* bei 7 ppm erkennbar, während der Edukt-Bereich bei 5,7 ppm leer ist.

Die nachfolgende Oxidation von **4** wird mit AgBF_4 in THF bei -78° durchgeführt und durch die Abscheidung von Ag angezeigt. Nach Tieftemperatur-Chromatographie bei -60° wird eine hellorange Lösung von Nonafulvalen (**1**) erhalten, das so reaktiv ist, dass bereits bei der Konzentration der Lösung bei -50° (im Hinblick auf spektroskopische Untersuchungen) Valenzisomerisierung (\rightarrow **13**, **14**) eintritt.

3. Valenzisomerisierung von Nonafulvalen (1). – Nonafulvalen (**1**) ist ein sehr instabiles Polyolefin, das selbst bei -50° innerlich die Valenzisomerisierung zu **14** eingeht. Da die



⁷⁾ Zum spektroskopischen Vergleich werden die Verbindungen **4**, **13** und **16** analog zu **1** numeriert.

Konzentration der THF-Lösungen von **1** bei -50° mehrere h dauert, konnte Nonafulvalen bisher spektroskopisch nicht untersucht werden. Wird die Reaktionslösung von **1** unmittelbar nach der oxidativen Kupplung durch Filtration von AgBF_4 und Basenspuren (die von der Deprotonierung **3a** \rightarrow **4** stammen) befreit und die Lösung nach 5 h Stehen bei Raumtemperatur aufgearbeitet, so besteht das Reaktionsgemisch überwiegend aus dem Diastereoisomerengemisch **13**, das durch Chromatographie gereinigt (34% Ausbeute bzgl. **3**) und aus dem das dominierende Isomere (*E-anti*)-**13** kristallin abgetrennt werden kann. Neben dem Diastereoisomerengemisch **13** sind jedoch stets (*E/Z*)-**16** und (*E/Z*)-**9b** als Verunreinigungen vorhanden, deren Anteil sowohl bei Luftkontakt als auch bei langem Rühren der Reaktionslösung von **1** bei -50° im Kontakt mit Base und Ag^+ unter Luftausschluss zunimmt. Dies weist darauf hin, dass Nonafulven-Valenzisomere des Typs **13**, **14** und **16** im Kontakt mit Base/ Ag^+ sehr leicht zu Benzofulvenen und -fulvalenen oxidiert werden. Durch Auswägen des chromatographisch gereinigten und eingengten Gemischs der Verbindungen **13**, **16** und **9b** kann abgeschätzt werden, dass die Gesamtausbeute an **1** (bzgl. **3**) ca. 55% beträgt.

Angesichts des äusserst komplexen Reaktionsgemischs (vgl. *Schema 4*) gelang eine Isolierung der reaktiven Nonafulvene **14** und **15** nicht. Isomer **9b** ist bereits bekannt [11] [13], und die Struktur des (*E/Z*)-Isomerengemischs **16** lässt sich spektroskopisch nachweisen. Auch die Struktur des kristallin isolierten Tetrahydro-dibenzopentafulvalens (*E-anti*)-**13** geht aus den spektroskopischen Daten hervor.

Im komplexen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (*Z/E*)-**16** (Numerierung vgl. *Schema 4*) sind neben den aromatischen Protonen (7,8–7,1 ppm) sowie den Vinyl-Protonen der Cyclohexadien-Reste (ca. 5,8 ppm) die Protonen H-C(3) als verbreiterte *d* bei 3,8 und 3,7 ppm und H-C(8) als 2 *d* bei 4,71 und 4,44 ppm zu erkennen. H-C(1) und H-C(2) erzeugen *dd* mit typischen Fünfring-Kopplungen ($J = 5,6$ Hz) bei 7,41, 6,97, 6,43 und 6,30 ppm.

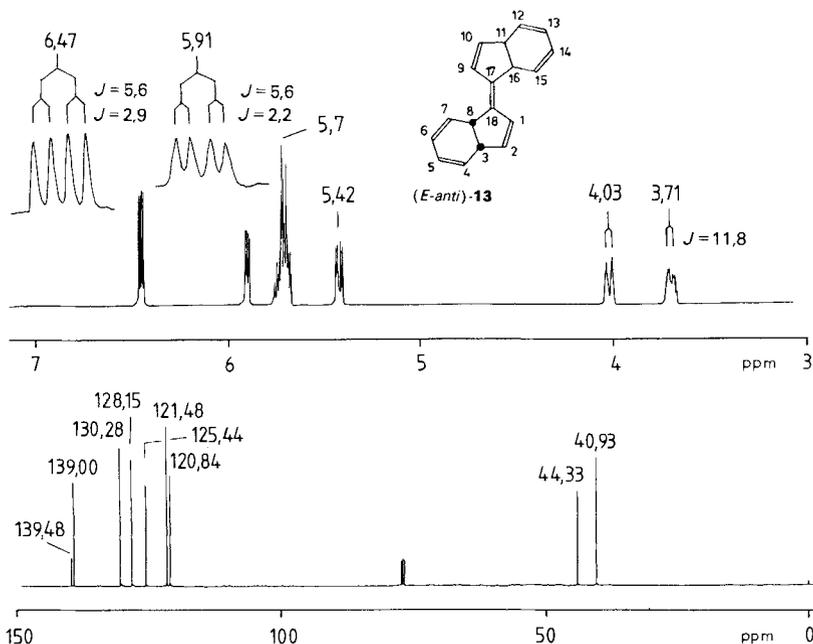


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz CDCl_3) von (*E-anti*)-**13**⁷⁾

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (*E-anti*)-**13** (Fig. 1) absorbieren die Protonen H–C(1)/H–C(9) bei 6,47 sowie H–C(2)/H–C(10) bei 5,91 ppm als *dd* mit typischen Fünfring-Kopplungen. Von den Protonen des Cyclohexadien-Rings (5,7 bzw. 5,42 ppm) ist das *m* von H–C(7)/H–C(15) leicht nach hohem Feld (5,42 ppm) abgesetzt. Die Alkyl-Methinprotonen H–C(8)/H–C(16) erscheinen als *d* bei 4,03 ppm, H–C(3)/H–C(11) als unscharfes *d* bei 3,71 ppm; die Kopplungskonstante von 11,8 Hz ist für Cyclohexadiene typisch. NOE-Experimente beweisen die (*E*)-Anordnung der beiden Cyclohexadien-Ringe, doch kann zwischen den *syn*- und *anti*-Isomeren nicht unterschieden werden.

4. Röntgenstrukturanalyse von (*E-anti*)-13**.** – 4.1. *Kristalldaten und Strukturanalyse.* Zur Analyse wurden kleine farblose, nach der *a*-Achse gestreckte, prismatische Kristalle benützt. *Weissenberg*-Aufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung zeigten monokline Symmetrie. Die systematischen Auslöschungen $h0l:l = 2n + 1$; $0k0:k = 2n + 1$ definieren die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Bestimmung der Gitterparameter sowie die Intensitätsmessungen erfolgen mit einem *Nonius-CAD-4*-Diffraktometer mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung an einem kleinen Kristall mit den Abmessungen $0,22 \times 0,11 \times 0,15$ mm. Mit dem *Nonius*-Peaksuchverfahren wurden 16 Reflexe im Bereich $12^\circ < 2\theta < 34^\circ$ gefunden und sorgfältig zentriert. Die Gitterparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Alle unabhängigen Reflexe im Bereich $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$ wurden bei $-70 \pm 4^\circ$ mit der (ω - 2θ)-Aufnahmetechnik gemessen. Jeweils nach 100 Reflexen wurde die Orientierung des Kristalls kontrolliert, und alle 3,3 h wurde die Intensität des 002-Reflexes überprüft. Während der Messung konnte keine signifikante Abweichung (weniger als 3σ) beobachtet werden. Von den insgesamt 2010 gemessenen Reflexen verblieben nach der Mittelung der äquivalenten Reflexe 1802 unabhängige Reflexe, von welchen 653 mit $I < 2,58\sigma(I)$ als nicht beobachtet vermerkt wurden. Die Intensitäten erhielten *Lorentz*- und *Polarisations*-korrektur. Eine Absorptionskorrektur schien wegen der geringen Absorption nicht notwendig ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,646 \text{ cm}^{-1}$).

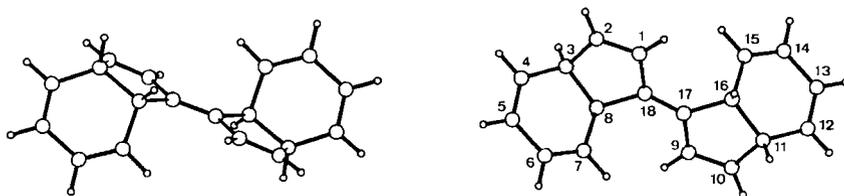
Tab. 1. *Kristalldaten von (*E-anti*)-**13***

Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}$	Raumgruppe	$P2_1/c$
Formelgewicht	232,326	Gitterkonstanten	$a = 4,427(3) \text{ \AA}$
Dichte (ber.)	$1,24 \text{ g cm}^{-3}$		$b = 21,67(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$622,2 \text{ \AA}^3$		$c = 6,602(4) \text{ \AA}$
Z^a)	2		$\beta = 100,4(1)^\circ$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$0,646 \text{ cm}^{-1}$		

^{a)} Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Kristallstruktur konnte mittels direkter Phasenbestimmung nach dem symbolischen Additionsverfahren gelöst werden. In der ersten *E-Fouriersynthese* liessen sich alle 18 C-Atome deutlich erkennen. Das Molekül befindet sich auf spezieller *Wyckoff*-Position $2d$ mit Symmetriezentrum. Die H-Atome liessen sich aus einer Differenz-*Fouriersynthese* sicher bestimmen. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von blockdiagonalen Normalgleichungen verfeinert. Bei den letzten Verfeinerungszyklen wurden die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt, während für die C-Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Die Atom-Formfaktoren wurden aus [16] entnommen. Für die beobachteten Reflexe betrug der Gütefaktor $R = 0,058$. Eine abschliessende Differenz-*Fouriersynthese* zeigte keine Elektronendichten grösser als $0,2 \text{ e \AA}^{-3}$. Alle Berechnungen und Zeichnungen wurden mit dem Programmsystem *KRIPROG* [17] durchgeführt. Die Kristalldaten sind in *Tab. 1* zusammengestellt.

4.2. *Beschreibung der Struktur*¹⁾. Die Struktur von (*E-anti*)-**13** ist in *Fig. 2* dargestellt. Die Verbindung liegt mit der C(17),C(18)-Bindung auf einem kristallographischen Sym-

Fig. 2. *Aufsicht und Seitenansicht von (*E-anti*)-**13***

metriezentrum. Die Beschreibung der Molekel beschränkt sich somit auf eine Molekülhälfte. In den *Tab. 2* und *3* sind die Atomkoordinaten mit den Temperaturfaktoren angegeben. Die Bindungslängen sind aus *Tab. 4* ersichtlich. Die Abfolge der Einfach- und Doppelbindungen ist deutlich feststellbar. Die formale Einfachbindung C(5)–C(6) wird durch konjugative Wechselwirkung verkürzt. Dieser Effekt zeigt sich auch am kleinen

Tab. 2. Koordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen der C-Atome von (E-anti)-13

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$2\beta_{12}$	$2\beta_{13}$	$2\beta_{23}$
C(1)	0,5658(6)	0,0282(1)	0,2671(3)	0,047(1)	0,00152(5)	0,0136(5)	-0,0014(5)	0,028(1)	-0,0016(3)
C(2)	0,5085(6)	0,0846(1)	0,1859(3)	0,047(2)	0,00175(5)	0,0125(5)	-0,0026(5)	0,021(1)	-0,0008(3)
C(3)	0,3925(6)	0,1290(1)	0,3021(4)	0,039(1)	0,00136(5)	0,0159(5)	-0,0001(4)	0,019(1)	0,0004(3)
C(4)	0,5724(6)	0,1903(1)	0,3410(4)	0,051(2)	0,00126(5)	0,0220(7)	0,0002(5)	0,032(2)	0,0012(3)
C(5)	0,8071(7)	0,2064(1)	0,5254(4)	0,056(2)	0,00134(5)	0,0242(7)	-0,0027(5)	0,038(2)	-0,0013(3)
C(6)	0,9044(6)	0,1661(1)	0,7020(4)	0,054(2)	0,00150(5)	0,0176(6)	0,0019(5)	0,025(2)	-0,0028(3)
C(7)	0,7430(6)	0,1133(1)	0,6913(4)	0,051(2)	0,00136(5)	0,0148(5)	0,0001(5)	0,026(2)	-0,0020(3)
C(8)	0,4454(6)	0,0916(1)	0,4982(3)	0,038(1)	0,00121(4)	0,0152(5)	0,0008(4)	0,025(1)	-0,0005(2)
C(18)	0,5032(5)	0,0253(1)	0,4479(3)	0,035(1)	0,00121(4)	0,0131(5)	-0,0002(4)	0,018(1)	-0,0014(2)

Tab. 3. Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen der H-Atome von (E-anti)-13

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	0,644(7)	-0,007(1)	0,208(4)	1,3(6)
H(2)	0,532(7)	0,097(1)	0,057(4)	1,3(6)
H(3)	0,127(7)	0,137(1)	0,211(4)	1,3(6)
H(4)	0,515(7)	0,218(1)	0,221(4)	1,7(6)
H(5)	0,925(7)	0,246(1)	0,540(4)	2,2(7)
H(6)	1,096(7)	0,178(1)	0,839(4)	1,8(6)
H(7)	0,830(7)	0,085(1)	0,818(4)	1,2(6)
H(8)	0,234(6)	0,095(1)	0,522(4)	0,9(5)

Tab. 4. Bindungslängen (in Å) mit Standardabweichungen von (E-anti)-13

C(1)–C(2)	1,332(3)	C(8)–C(18)	1,530(3)
C(1)–C(18)	1,457(3)	C(18)–C(17)	1,340(3)
C(2)–C(3)	1,512(3)	C(1)–H(1)	1,00(2)
C(3)–C(4)	1,508(3)	C(2)–H(2)	1,02(2)
C(3)–C(8)	1,562(3)	C(3)–H(3)	1,08(2)
C(4)–C(5)	1,323(4)	C(4)–H(4)	0,99(3)
C(5)–C(6)	1,448(4)	C(5)–H(5)	0,99(3)
C(6)–C(7)	1,332(3)	C(6)–H(6)	1,01(3)
C(7)–C(8)	1,508(3)	C(7)–H(7)	1,03(3)
		C(8)–H(8)	1,03(2)

Tab. 5. Bindungswinkel (in °) mit Standardabweichungen von (E-anti)-13

C(18)–C(1)–C(2)	111,2(2)	C(6)–C(7)–C(8)	123,0(2)
C(1)–C(2)–C(3)	112,5(2)	C(7)–C(8)–C(18)	110,2(2)
C(2)–C(3)–C(4)	112,5(1)	C(7)–C(8)–C(3)	113,5(2)
C(2)–C(3)–C(8)	103,1(2)	C(18)–C(8)–C(3)	104,1(2)
C(4)–C(3)–C(8)	115,7(2)	C(8)–C(18)–C(17)	125,8(3)
C(3)–C(4)–C(5)	112,1(2)	C(8)–C(18)–C(1)	127,1(3)
C(4)–C(5)–C(6)	121,7(2)		
C(5)–C(6)–C(7)	121,7(3)		

Tab. 6. Torsionswinkel (in °) nach IUPAC von (E-anti)-13

Atomsequenz	Torsionswinkel	Atomsequenz	Torsionswinkel
C(1)–C(2)–C(3)–C(8)	9,12	C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–0,36
C(2)–C(3)–C(8)–C(18)	–13,28	C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–5,79
C(3)–C(8)–C(18)–C(1)	13,52	C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	–0,97
C(8)–C(18)–C(1)–C(2)	–8,56	C(6)–C(7)–C(8)–C(3)	12,14
C(18)–C(1)–C(2)–C(3)	–0,59	C(7)–C(8)–C(3)–C(4)	–16,73
		C(8)–C(3)–C(4)–C(5)	11,87
C(2)–C(3)–C(8)–C(7)	106,51	C(1)–C(18)–C(17)–C(9)	180,00
C(2)–C(3)–C(8)–C(18)	–13,28	C(1)–C(18)–C(17)–C(16)	–0,05

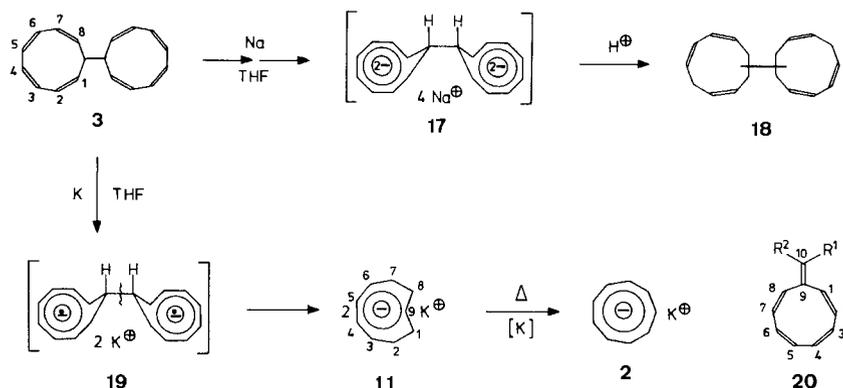
Torsionswinkel C(4)–C(5)–C(6)–C(7) von $5,79^\circ$. Die Einfachbindung C(3)–C(8) ist mit $1,562(3)$ Å deutlich gestreckt und lässt auf eine leichte Spannung der Molekel in diesem Bereich schliessen. Aus Tab. 6 ist ersichtlich, dass sowohl der Fünf- wie auch der Sechsring leichte Halbsessel-Konformation einnehmen. Die besten Ebenen durch diese beiden Ringe sind $60,9^\circ$ gegeneinander geneigt. Die kürzesten intermolekularen Abstände $C(2) \cdots H(3') = 2,88(2)$, $C(5) \cdots H(4'') = 2,82(2)$ und $C(6) \cdots H(8') = 2,82(2)$ Å liegen im Bereich der Summe der *van-der-Waals*'schen Radien $r_C = 1,70$ und $r_H = 1,20$ Å [26].

5. Umsetzung von Bi(cyclononatetraenyl) 3 mit Alkali-Metallen. – Wie in Kap. I erwähnt, berichteten Hafner *et al.* [8], dass **3** mit K in THF bei -30° quantitativ das Dikalium-bi(cyclononatetraenyl)diid **4** bildet (vgl. Schema 1).

Aufgrund des recht langwelligen UV-Spektrums des Produktes (λ_{\max} (THF) 273, 339 und 371 nm) wurde auf eine elektronische Wechselwirkung der π -Systeme der beiden Ringe geschlossen. Das 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($(D_8)\text{THF}$) zeigte ein *dd* bei 7,16 ppm mit Aufspaltungen von *ca.* 5 und 15 Hz (4 H) sowie ein verbreitertes *s* bei 6,61 ppm (12 H). Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ($(D_8)\text{THF}$) enthielt 4 Linien gleicher Intensität bei 110,4, 110,6, 115,5, und 116,8 ppm sowie ein Signal für die quartären Vinyl-C-Atome bei 129,4 ppm. Die vorliegenden Daten schienen in der Tat für die Struktur des postulierten Dianions **4** zu sprechen: Die Linienzahl des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums sowie die kleine Resonanzfrequenz der Signale waren mit einem delokalisierten Dianion **4** in Übereinstimmung, und das *dd* im $^1\text{H-NMR}$ sprach für die Zuordnung zu den Protonen $\text{H-C}(1,8,9,16)^7$. Recht überraschend war eigentlich nur die beobachtete Ringspaltung von **4** zu CNT^- (**2**) im K-Kontakt [8].

Angesichts der heutigen Kenntnisse über die NMR-Spektren von Nonafulvenen **20** [3] ist allerdings die Aufspaltung des $^1\text{H-NMR}$ -Signals des postulierten Dianions **4** [8] bei 7,16 ppm sehr ungewöhnlich: Für Protonen des Typs $\text{H-C}(1)/\text{H-C}(8)$ beobachtet man meist ein *d* mit einer vicinalen Kopplungskonstanten von *ca.* $12,5 \pm 0,5$ Hz, da die Allyl-Kopplungen mit $J(6,8) = J(1,3)$ von *ca.* 1,4 Hz überraschend klein sind und durch weitere kleine Fernkopplungen verwischt werden. Auch bei Zunahme des Cyclononatetraenid-Anteils des Neunrings ändert sich das Aufspaltungsbild nicht [3]. Ferner ist im $^1\text{H-Rausch-entkoppelten}$ $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des postulierten Dianions **4** [8] das den quartären Vinyl-C-Atomen zugeordnete Signal bei 129,4 ppm überraschend gross, wenn man bedenkt, dass quartäre C-Atome von Nonafulvenen unter analogen Bedingungen oft nur mit Mühe nachweisbar sind. Vom präparativen Standpunkt aus ist ferner auffallend, dass das Reaktionsprodukt von **3** mit $[\text{8}]^6$ sich mit AgBF_4 nicht zu Nonafulvalen (**1**) umsetzen lässt, während die oxidative Behandlung der aus **3** erhaltenen zweifach deprotonierten Verbindung tatsächlich zu **1** führt (s. Kap. 2).

Zur präparativen Vereinfachung der Synthese von Bi(cyclononatetraenyl)diid **4** [4] nach Hafner *et al.* [8] versuchten wir, K durch Na-Pulver zu ersetzen: Beim Umsatz von **3** mit Na wurde nur zu Beginn eine sehr schwache H_2 -Entwicklung beobachtet, obwohl

Schema 5. Umsetzung von **3** mit Alkali-Metallen⁸⁾


offensichtlich eine Reaktion eintrat und sich ein Niederschlag ausschied. Nach der Protonierung und nach chromatographischer Aufarbeitung wurde ein farbloses Öl isoliert, das sich aufgrund der spektroskopischen Daten als Isomerengemisch der Bi(cyclononatrienyle) **18** erwies. Die Bildung von **18** kann plausibel so erklärt werden, dass im Na-Kontakt der 'Homo-Aromat' **17** gebildet wird, der bei protischer Aufarbeitung zu **18** protoniert wird.

Mit der beobachteten Bildung von **18** bei der Umsetzung von **3** mit Na in THF wurde die postulierte Deprotonierung von **3** zu Bi(cyclononatetraenyl)diid **4** im Kontakt mit K in THF [8] immer unwahrscheinlicher. Dagegen passten die ¹H-NMR-Daten des postulierten Dianions **4** [8] auffallend zu dem von *Boche et al.* erstmals nachgewiesenen [18] und eingehend untersuchten *ccct*-CNT⁻ **11** [19], wenn auch je nach Gegen-Ion, Solvens, Temperatur und Konzentration geringe Lageverschiebungen auftreten: Für das Kalium-Salz **11** (M = K) beobachten *Boche et al.* [19] bei 60 MHz in THF und bei 36° ein *dd* bei 7,31 ppm mit Aufspaltungen⁹⁾ von 15 und 5 Hz (2 H), ein breites Signal bei 6,75 ppm (6 H) und ein auffallendes *t* bei -3,52 ppm (*J* = 15 Hz, 1 H) für das in oder oberhalb der Ringebene von **11** liegende Proton. Signal-Lagen und Aufspaltungen der Tieffeld-Signale stehen mit den Werten von *Hafner et al.* [8] (vgl. oben) in auffallender Übereinstimmung, während die Möglichkeit besteht, dass das Signal bei -3,5 ppm bei der Registrierung des üblichen ¹H-NMR-Bereichs übersehen worden ist.

Diese Vermutung wird durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der nach [8] durch Umsetzung von Bi(cyclononatetraenyl) **3** mit K gewonnenen Reaktionslösung (*Fig. 3*, Mitte) mit Na-*ccct*-CNT (**11**, M = Na; *Fig. 3*, oben) sowie mit dem durch basische Deprotonierung von **3** nach unserer Vorschrift (s. *Kap. 2*) erhaltenen Bi(cyclononatetraenyl)diid **4** (*Fig. 3*, unten) bestätigt: Das Aufspaltungsbild des Reaktionsprodukts von **3** mit K stimmt mit demjenigen von **11** (M = Na)¹⁰⁾ [18] weitgehend überein. Insbesondere ist das für **11** typische *t* von H-C(9) bei extrem hohem Feld (-3,34 bzw. -3,20 ppm)

⁸⁾ Die postulierten Zwischenstufen **17** und **19** sind spekulativ und durch keine spektroskopischen Daten belegt.

⁹⁾ Da es sich um Spektren höherer Ordnung handelt, ist es nicht zulässig, die experimentell beobachteten Aufspaltungen als Kopplungskonstanten zu werten.

¹⁰⁾ Zum einfacheren Vergleich werden die Cyclononatetraenide **4** und **11** analog zu den Nonafulvenen **16** numeriert.

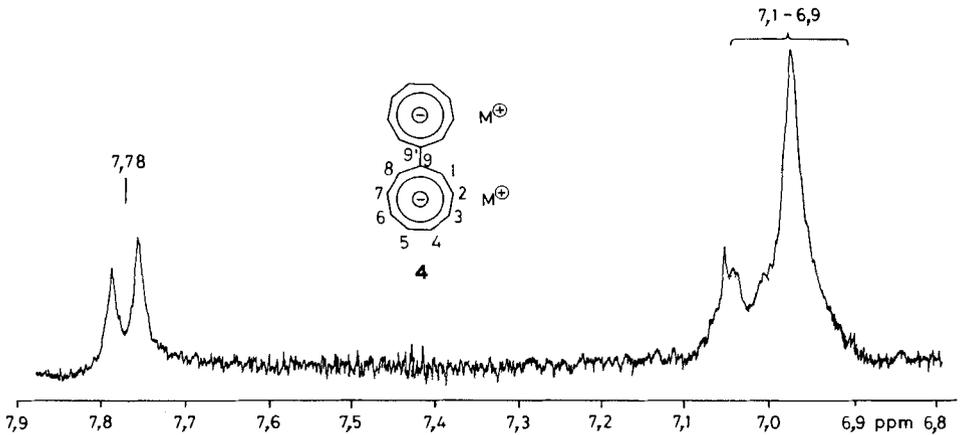
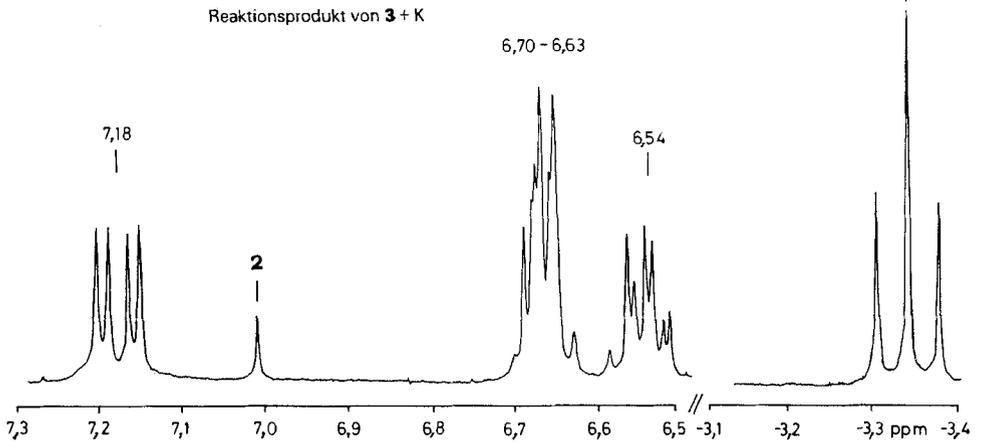
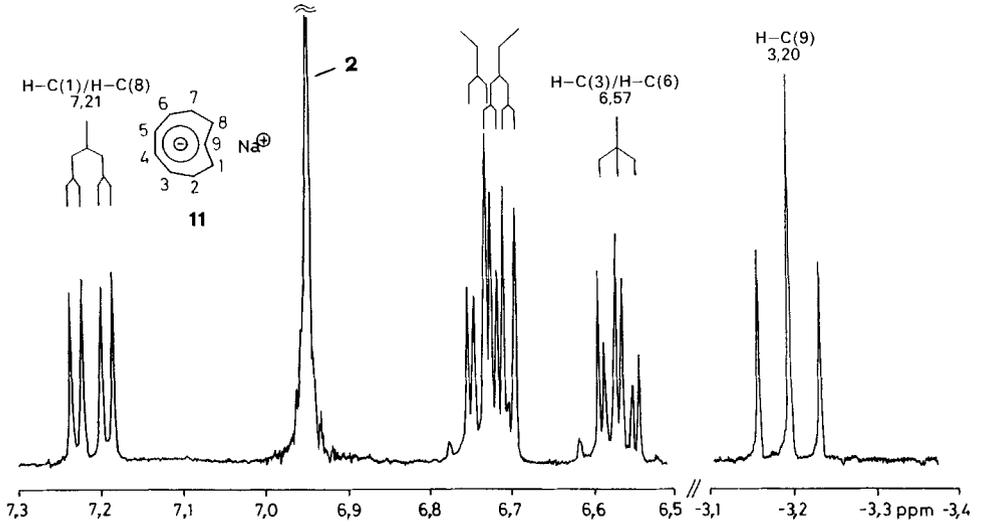


Fig. 3. (s. S. 1632). 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren ((D_8) THF, 34°) von **11** ($\text{M} = \text{Na}$; oben), des durch Umsetzung von Bi(cyclononatetraenyl) **3** mit K nach [8] gewonnenen Reaktionsprodukts (Mitte) sowie von **4**, erhalten durch basische Deprotonierung (s. Kap. 2) von **3** (unten)

sowie das dd bei 7,2 ppm mit den Aufspaltungen von 14,85 und 5,75 Hz⁹) in beiden Fällen vorhanden, und geringfügige Lageunterschiede erklären sich insbesondere aus der Wahl des unterschiedlichen Gegen-Ions [19]. Dagegen zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des von uns hergestellten Dianions **4** auffallende Unterschiede des Aufspaltungsbildes, wobei sich vor allem das breite d von $\text{H}-\text{C}(1)/\text{H}-\text{C}(8)$ charakteristisch unterscheidet.

Ebenso stimmt das ^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts aus **3** mit K [8] bis auf kleine Lageunterschiede mit demjenigen von Na-ccct-CNT (**11**, $\text{M} = \text{Na}$; Fig. 4, oben) überein. Insbesondere zeigt ein DEPT-Experiment, dass das Signal bei 129,9 ppm

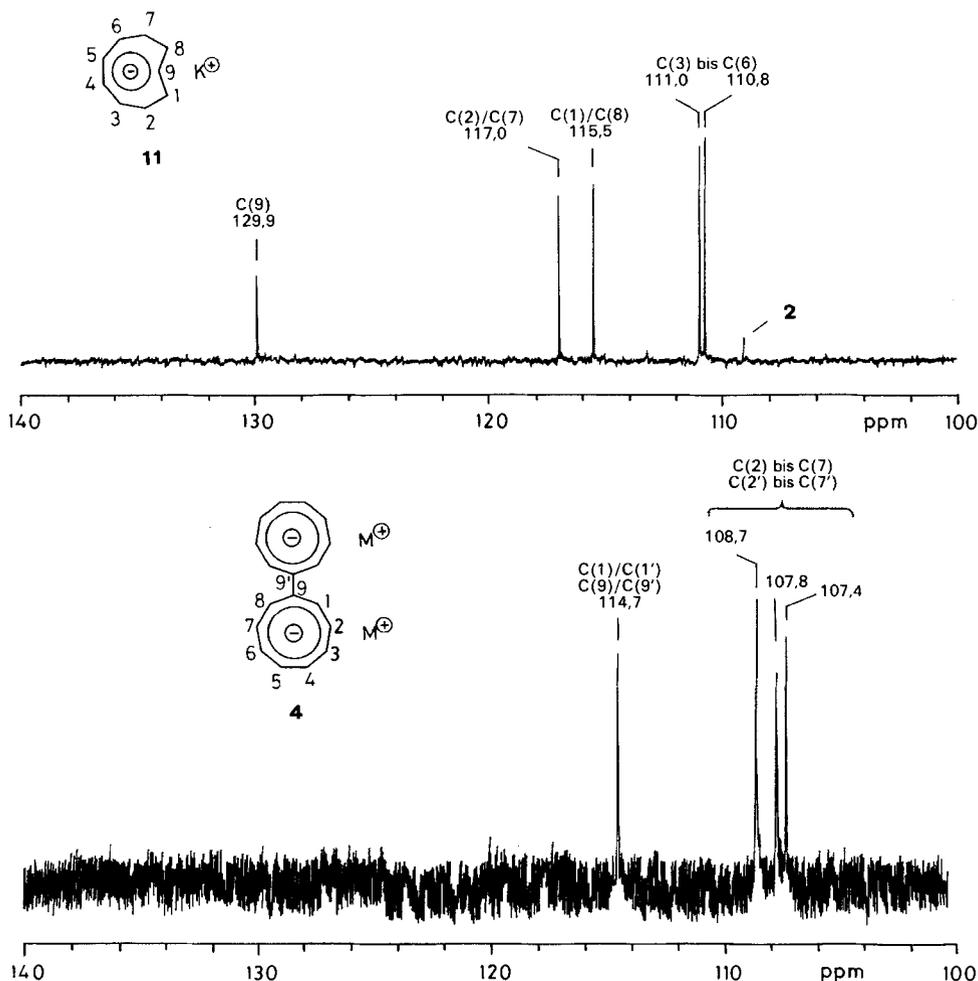


Fig. 4. 100-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren ((D_8) THF, 34°) des durch Umsetzung von **3** mit K erhaltenen Produkts (oben), sowie des Dianions **4** (unten)

nicht wie angenommen ein quartäres C-Atom [8], sondern ein tertiäres C-Atom ist. Und schliesslich weist das Spektrum des Dianions **4** deutliche Unterschiede auf (Fig. 4, unten): In Übereinstimmung mit dem anionischen Charakter des Moleküls **4** liegen alle Ring-CH-Atome bei vergleichsweise hohem Feld (107,4–114,7 ppm), während das Signal der quartären C-Atome der Ringverknüpfungsstelle im Rauschen des Spektrums nicht lokalisierbar ist.

Die spektroskopischen Vergleiche weisen somit das im K-Kontakt aus **3** gebildete Reaktionsprodukt klar als K-*ccct*-CNT (**11**, M = K) [19] aus und widerlegen die früher in [8] postulierte Struktur des Bi(cyclononatetraenyl)diids **4**. Damit lassen sich sowohl auffällige NMR-spektroskopische Befunde wie auch frühere präparative Diskrepanzen zwanglos erklären: Einmal ist einleuchtend, dass die oxidative Kupplung von **11** nicht – wie ausgehend von **4** erwartet – Nonafulvalen, sondern Bi(cyclononatetraenyl) **3** ergibt; sodann erweist sich der 'überraschende Zerfall von **4** in Gegenwart von Kaliummetall' [8] als die bekannte und von *Boche et al.* [20] eingehend untersuchte Isomerisierung **11** → **2**, die durch Alkali-Metalle katalysiert wird.

Die bei der Reduktion von **3** mit Alkali-Metallen durchlaufenen Zwischenstufen des Typs **19** und **17** sind spekulativ^{b)}, jedoch durchaus plausibel und beispielsweise bei der Reduktion von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Alkali-Metallen postuliert worden [21–23]. Vor allem entspricht **19** dem nach *Boche* aus 9-*anti*-X-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien durch Elektronenübertragung und konrotatorische Dreiring-Öffnung entstehenden Radikal-Anion, das sich durch Abspaltung des X-Radikals (X = OCH₃ oder Cl) ebenfalls leicht zu *ccct*-CNT⁻ **11** umwandelt [19]. Ungeklärt bleibt einzig die Frage, weshalb beim Umsatz von **3** mit K unter Übertragung je eines Elektrons auf beide Ringe bevorzugt **19** gebildet wird, das dann durch radikalische Spaltung der zentralen (C–C)-Bindung sehr leicht und mit hoher Ausbeute [8] *ccct*-CNT⁻ **11** bilden kann, während offensichtlich mit Na die Übertragung eines zweiten Elektrons auf das einmal gebildete Radikal-Anion wesentlich leichter erfolgt. Die Klärung dieser Frage sowie der Versuch zum spektroskopischen Nachweis der Zwischenstufen **19** (mittels ESR) und **17** (mittels NMR) bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Wir danken der *Ciba-Geigy AG*, Basel, sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung* (Projekt 2.003-0.86) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Vgl. [12]. Verwendete Vorschrift zur Synthese von Na-*ccct*-CNT s. [24]⁵⁾. Alle Reaktionen wurden unter Inert-Atmosphäre in abs. Lsgm. durchgeführt.

2. *Bi(cyclonona-2,4,6,8-tetraen-1-yl)* (**3**). Nach [8] aus Li-CNT (**2**, M = Li) mit I₂ oder SbCl₅ (Ausbeute 30%) oder nach [10] aus **2** mittels AgBF₄ (Ausbeute 95%).

Der Ersatz von AgBF₄ durch CuCl₂ erleichtert die Reaktionsführung bei der Synthese grösserer Mengen von **3**: Unter N₂ werden 2,24 g (16,7 mmol) H₂O-freies CuCl₂ in 70 ml THF aufgeschlämmt und mittels Spritze unter Rühren bei –50° mit 24 ml 0,6M (14,4 mmol) Na-*ccct*-CNT (**11**, M = Na) versetzt. Die tiefbraune Suspension wird noch 30 min bei –50° gerührt und dann rasch auf eine doppelwandige Chromatographie-Säule, enthaltend 50 g Kieselgel und darüber 50 g Seesand, aufgetragen. Eluation mit Pentan/Et₂O 1:1 bei –20° ergibt ca. 150 ml schwach gelbe Lsg., die bei –30° in einem geeichten Kolben aufgefangen wird und gemäss DC (Kieselgel, Petrolether/Et₂O 3:1, R_f 0,6) keine Nebenprodukte enthält. Zur Bestimmung der Ausbeute entnimmt man 5 ml Lsg., lässt 6 h unter Luftausschluss bei RT. stehen und dampft vollständig ein: 1,2 g (70%). Die Vorratslsg. wird ohne weitere

Reinigung bis zur weiteren Umsetzung bei -60° gelagert. Die spektroskopischen Daten, erhalten nach Eindampfen bei $-20^\circ/0,1$ Torr, stimmen mit denen von [8] [10] überein.

3. *Synthese und Valenzisomerisierung von Nonafulvalen* (= 9-(Cyclonona-2,4,6,8-tetraen-1-yliden)cyclonona-1,3,5,7-tetraen; **1**). 3.1. *Bi(cyclononatetraenyl)* (Isomerenmisch **3a**). Man entnimmt der nach 2 erhaltenen Vorratslsg. 1,5 mmol **3** und dampft bei $-20^\circ/0,1$ Torr vollständig ein. Die blassgelben Kristalle werden bei -30° in 50 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 560 mg (5 mmol) $K(t\text{-BuO})$ und einer Spatelspitze [18]Crown-6 lässt man unter gutem Rühren auf -20° erwärmen und rührt 18 h bei -20° weiter (Kryomat). Man gibt 2 ml MeOH zur trüb-dunklen Suspension und filtriert bei -20° über 50 g basisches Aluminiumoxid. Es wird mit Pentan eluiert und die hellgelbe Lsg. bei $-20^\circ/0,5$ Torr eingedampft. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , -25°): 6,2–5,1 (br. *m*, ca. 14 H); 3,6–2,6 (mehrere *m*, ca. 4 H)¹¹⁾.

3.2. *Bi(cyclonona-2,4,6,8-tetraen-1-yl)diid* (**4**). Das unter 3.1 erhaltene gelbe Öl wird bei -30° in 40 ml THF aufgenommen. Nach Zugabe von 1,5 g $K(t\text{-BuO})$ lässt man unter gutem Rühren auf -20° erwärmen und rührt bei -20° 1 h. Die dunkelbraune Suspension wird tropfenweise mit einer Lsg. von 8 mmol $\text{Li}(i\text{-Pr})_2\text{N}$ (aus 8 mmol BuLi (Lsg.) und 810 mg (8 mmol) $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$ in 10 ml THF bei -75°) versetzt. Die nun tiefrote, klare Lsg. wird 1 h bei -20° gerührt und dann direkt weiter umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ der Reaktionslsg. (60 MHz): 7,0 (br. *m*). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): Fig. 3.

3.3. *Nonafulvalen* (**1**). Der Kolben wird mit Aluminium-Folie umwickelt und die unter 3.2 erhaltene Lsg. auf -78° abgekühlt (Cellosolve/ CO_2 -Bad). Man gibt 585 mg (3 mmol) AgBF_4 als Pulver in einem Guss zu und rührt kräftig. Nach 15 min werden 2 ml MeOH zugegeben. Mit vorgekühlten Pipetten transferiert man rasch auf eine auf -60° gekühlte doppelwandige Chromatographie-Säule, die mit 30 g Kieselgel und darüber einer ebensohenen Schicht einer (1:1)-Mischung von Kieselgel und Seesand gefüllt ist. Um das Verstopfen der Säule zu vermeiden, wird die dickflüssige Suspension gut mit der oberen Schicht des Filtrationsmittels vermischt. Man eluiert mit vorgekühltem (-60°) Pentan eine orange Zone, die bei -78° aufgefangen wird. Diese Lsg. enthält gemäss DC (Kieselgel, Pentan/ CH_2Cl_2 7:1) neben **1** (R_f 0,5; farbloser Fleck mit Schwanz) bereits geringe Anteile der Valenzisomeren **14** (R_f 0,45) und **13** (R_f 0,4) sowie deren Oxidationsprodukte (s. *Schema 4*).

Beim Konzentrieren dieser Lsg. bei $-60^\circ/0,1$ Torr nimmt die Konzentration an **1** derart schnell ab, dass eine spektroskopische Charakterisierung verunmöglicht wird. Wird die filtrierte Reaktionslsg. nach 5 h Stehenlassen bei RT. vollständig eingedampft, erhält man 190 mg (ca. 55% bzgl. **3**) rotes Öl, bestehend aus den Valenzisomeren **9b**, **13** und **16**.

3.4. 3,8,11,16-Tetrahydrodibenzo[a,g]pentafulvalen (= 1,1'-Bi(3a,7a-dihydro-1H-indenyliden) = 1-(cis-3a,7a-Dihydro-1H-inden-1-yliden)-cis-3a,7a-dihydro-1H-inden; **13**). Man lässt eine Lsg. von **1** (erhalten gemäss 3.3 (1. Abschnitt) aus 1,5 mmol **3**) 5 h unter Luftausschluss bei RT. stehen. Nach dem Abziehen der Lsgm. (RT./10 Torr) nimmt man das gelb-rote Öl in ca. 2 ml Pentan auf, wobei polymere Anteile ungelöst bleiben. Es wird über 20 g Kieselgel chromatographiert, das durch mehrmaliges Evakuieren und Belüften mit Ar entgast worden ist. Bis die gelbe Zone die Säulenmitte erreicht hat, wird mit Pentan/ CH_2Cl_2 8:1, dann mit Pentan/ CH_2Cl_2 15:1 eluiert. Nach einigen farblosen Verunreinigungen und wenig rotem **9b** fängt man in kleinen Fraktionen die schwach gelbe Zone von **13** gefolgt von intensiver gelbem **16** (s. 3.5) auf. Die überwiegend **13** enthaltenden Fraktionen werden vereinigt und unter Luftausschluss an einem Tieftemperatur-Rotationsverdampfer eingedampft. Es wird nochmals auf dieselbe Art chromatographiert und erneut eingedampft: 120 mg **13** (34% bzgl. **3**) blassgelbes Öl. 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$: 4 Stereoisomere; (*E-anti*)-**13**/*(E-syn)*-**13**/*(Z-anti)*-**13**/*(Z-syn)*-**13** = 5:2:1,6:1; die Zuordnung der (*Z*)-Isomere untereinander ist nicht gänzlich gesichert. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 6,68–6,37 (*m*, 2 H); 6,0–5,3 (*m*, 10 H); 4,15–3,50 (br. *AB*, *J* = 10,5, 4 H).

Man nimmt das Öl in 15 ml Pentan auf und kühlt langsam auf -60° ab. Dabei kristallisiert (*E-anti*)-**13**. Die abpipettierte Mutterlauge wird auf etwa das halbe Volumen eingengt und erneut auf -60° abgekühlt, wobei erneut (*E-anti*)-**13** auskristallisiert. Trocknen i. HV. ergibt insgesamt (8,5% bzgl. **3**) 30 mg (*E-anti*)-**13** als weisse Nadeln. Schmp. 130° . Im Gegensatz zu gelöstem **13** ist kristallines (*E-anti*)-**13** auch bei Luft-Kontakt gut haltbar. UV (Hexan): 262 (29000), 278 (sh, 24100), 290 (23650), 306 (sh, 14800). IR (CCl_4/CS_2): 3050_w, 3030_w, 2950_m, 2920_w, 2880_w, 2850_w, 1550_w, 1018_w, 965_w, 815_w, 795_m, 750_m, 703_m, 685_s. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 6,47 (*dd*, *J* = 5,6, 2,9, 2 H); 5,91 (*dd*, *J* = 5,6, 2,2, 2 H); 5,7 (*m*, 6 H); 5,42 (*dd*, *J* = 10, 4, 2 H); 4,03 (*d*, *J* = 11,8, 2 H); 3,71 (br. *d*, *J* = 11,8, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 139,5; 139,0; 128,2; 125,4; 121,5; 120,8; 44,3; 40,9. HR-MS: 232,1256 ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}$, M^{+} , ber. 232,1252)¹¹⁾.

3.5. 3,8-Dihydrodibenzo[a,g]pentafulvalen (= 1-(3a,7a-Dihydro-1H-inden-1-yliden)-1H-inden; (*E/Z*)-**16**). Bei der Synthese von **1** fällt **16** nach Aufarbeitung und Valenzisomerisierung als Nebenprodukt an (s. 3.3 und 3.4).

¹¹⁾ Weitere spektroskopische Daten und Abb. der Spektren: [25].

Der Anteil von **16** am Produktgemisch nimmt bei längerer Reaktionszeit (z. B. 30 min) und höherer Temp. (z. B. -40°) zu, bleibt aber klein. In besserer Ausbeute erhält man **16** durch Oxidation von **13**: Dazu nimmt man das rote Öl, das man bei der Synthese von **1** nach Aufarbeitung, Erwärmung und Einengen erhält (s. 3.3, 2. Abschnitt), in 10 ml CHCl_3 auf und rührt mittels Magnetprüher mit 1000 U/min unter O_2 (Ballon). Die vorerst orange Lsg. wird intensiv rot. Nach ca. 24 h zeigt das DC kein **13** mehr. Es wird bei RT./10 Torr eingedampft und mit Pentan/ CH_2Cl_2 8:1 an 20 g Kieselgel chromatographiert. Nach einer kleinen roten Zone von **9b** eluiert man reines **16**: 90 mg (ca. 50% bzgl. **13**) intensiv gelbes Öl, (*E/Z*) ca. 6:4. UV (Hexan): 247 (sh, 7820), 271 (sh, 11 400), 279 (12 650), 289 (10 930), 328 (sh, 10 700), 338 (12 170), 352 (sh, 10 300), 364 (sh, 6320) mit Ausläufer bis 460. IR (CCl_4/CS_2): 3060m, 3030m, 2880w, 2840w, 1610m, 1510s, 1455m, 1445m, 1390m, 1370m, 1015w, 960w, 785w, 770s, 760s, 748s, 715m, 695m, 655w. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , Protonen von (*E*)-**16** = H_E ; Protonen von (*Z*)-**16** = H_Z): 7,72 (br. m, 1 H_E , 1 H_Z); 7,41 (*dd*, $J = 5,6, 3,0$, 1 H_E); 7,4–7,08 (m, 3 H_E , 3 H_Z); 6,97 (*dd*, $J = 5,6, 2,5$, 1 H_Z); 6,78, 6,88 (*AB*, $J = 6$, überlagert von *s* bei 6,80, zusammen 2 H_E , 2 H_Z); 6,43 (*dd*, $J = 5,6, 2,7$, 1 H_E); 6,30 (*dd*, $J = 5,6, 2,7$, 1 H_Z); 6,0–5,4 (m, 4 H_E), 4 H_Z); 4,71 (br. *d*, $J \approx 10$, 1 H_Z); 4,44 (br. *d*, $J \approx 10$, 1 H_E); 3,77 (br. m, 1 H_E , 1 H_Z)¹¹.

Verlängert man die Dauer der Oxidation auf 10 Tage, so tritt auch Aromatisierung des zweiten Sechsrings ein, und man erhält nach Chromatographie das (*Z/E*)-Gemisch *Dibenzof*a,g]*pentafulvalen* (= *1-(1H-Inden-1-yliden)-1H-inden*; **9b**). Die Ausbeute ist jedoch gering, da bedingt durch die lange Reaktionszeit Polymerisationen überhandnehmen. Eines der Isomeren von **9b** ist bereits auf anderem Weg hergestellt worden [12][15], wobei es sich dabei um (*E*)-**9b** handeln dürfte.

4. *Quater*(3*a,7a*-*dihydro-1H-indenyl*). Wie unter 3.1 beschrieben, gibt man zu 1,5 mmol **3** in 40 ml THF 560 mg (5 mmol) $\text{K}(t\text{-BuO})$. Nach 18 h kühlt man die Suspension auf -50° ab, gibt 270 mg (2 mmol) H_2O -freies CuCl_2 hinzu und rührt kräftig weiter, wobei das CuCl_2 langsam verbraucht wird. Nach 1 h transferiert man die Lsg. auf eine Chromatographie-Säule und filtriert bei -20° über 30 g Kieselgel. Mit Pentan/ Et_2O 3:1 eluiert man 80 ml tiefrote Lsg., die überwiegend aus *Quater*(*cyclononatetraenyl*) **12** besteht. UV (Hexan): kontinuierlicher Anstieg der Extinktion nach kleineren λ bis 200.

Man lässt 5 h unter Luftausschluss stehen, dampft ein und chromatographiert die in Pentan löslichen Anteile an 20 g Aluminiumoxid (neutral, Brockmann-Akt. I) mit Pentan/ Et_2O 8:1. Nach Eindampfen wird nochmals unter denselben Bedingungen chromatographiert: *Quater*(3*a,7a*-*dihydro-1H-indenyl*) (45% bzgl. **3**) als farbloses Öl. UV (Hexan): 254 (sh, 12 300), 263 (14 200), 272 (13 600), 284 (sh, 10 200), 308 (sh, 3640), 346 (sh, 900), 364 (sh, 550). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 5,7 (br. m, ca. 11 H); 4,1–3,1 (br. m, ca. 3 H); 2,82 (m, ca. 3 H)¹¹.

5. *Bi*(*cyclononatrienyl*) (Isomeregemisch **18**). Der unter 2 erhaltenen Vorratslsg. entnimmt man 1 mmol **3** und saugt das Lsgm. bei $-20^{\circ}/0,1$ Torr ab. Die hellgelben Kristalle werden bei -50° in 30 ml THF gelöst und in einem Guss mit 10 mmol Na-Sand in einigen ml THF versetzt. Unter kräftigem Rühren (Magnetprüher) tritt leichte Gas-Entwicklung, dann Dunkelfärbung und Trübung ein. Nach 18 h hat sich viel Niederschlag in der tiefroten Lsg. gebildet. Man gibt einige ml MeOH zu und lässt auf RT. erwärmen. Es wird über 20 mg Kieselgel filtriert und bei RT. eingedampft. Die in Pentan löslichen Anteile des rotbraunen Öls werden an 20 g Aluminiumoxid (neutral, Brockmann-Akt. I) mit Pentan/ Et_2O 10:1 chromatographiert. Nach dem Eindampfen bei RT./10 Torr erhält man 95 mg (40% bzgl. **3**) farbloses Öl, welches im DC (Alox neutral, Pentan) nur einen Flecken (R_f 0,7) zeigt. GC (Quarz-Kapillarsäule 25 m mit $0,2 \mu\text{m SE-54}$): 2 Hauptisomere (Verhältnis 1,6:1; 80%) sowie ca. 5 Komponenten weit geringeren Anteils. UV (Hexan): Anstieg der Extinktion gegen kleinere λ bis 200 mit sh bei 224. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 6,0–5,2 (m, 6 H); 3,0–1,8 (m, 5 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): 136,2 (*d*); 136,1 (*d*); 135,9 (*d*); 135,8 (*d*); 128,4 (*d*); 128,3 (*d*); 125,2 (*d*); 124,9 (*d*); 124,8 (*d*); 124,7 (*d*); 48,1, 47,7 (*d* bzw. *t*); 43,7, 43,3 (*d* bzw. *t*); 29,8 (*t*).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Furrer, P. Bönzli, A. Frey, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 862.
- [2] A. Escher, M. Neuenschwander, *Chimia* **1987**, *41*, 60.
- [3] A. Otter, G. Sabbioni, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 124.
- [4] M. Rabinovitz, A. Gazit, *J. Chem. Res.* **1978**, (S) 438; (M) 5151.
- [5] K. Hafner, H. Tappe, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 564; *ibid. Int. Ed.* **1969**, *8*, 593; K. Hafner, in 'Aromaticity', The Jerusalem Symposium, II, Jerusalem, 1971.
- [6] G. Boche, F. Heidenhain, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 290; G. Boche, F. Heidenhain, B. Staudigl, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4201; *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3191.
- [7] M. Neuenschwander, A. Frey, *Chimia* **1974**, *28*, 117, 119; G. Sabbioni, A. Otter, R. W. Millar, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1543.

- [8] K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa, H. Tappe, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3507.
- [9] W. von E. Doering, Kekule Symposium, London, 1959; E. Matzner, phil. D. thesis, Yale University, 1958.
- [10] W. Rutsch, Dissertation, Bern, 1978.
- [11] A. G. Anastassiou, F. L. Setliffe, G. W. Griffin, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2705.
- [12] W. Rutsch, A. Escher, M. Neuenschwander, *Chimia* **1983**, *37*, 160.
- [13] A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644.
- [14] A. Escher, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 983; *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 49.
- [15] K. Hafner, persönliche Mitteilung vom 22. Dezember 1983.
- [16] J. H. Ibers, W. C. Hamilton, 'International Table of X-Ray Crystallography', Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, S. 71.
- [17] P. Engel, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, *34*, S. 348.
- [18] G. Boche, D. Martens, W. Danzer, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1003.
- [19] G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2480; G. Boche, H. Weber, A. Bieberbach, *ibid.* **1978**, *111*, 2833.
- [20] G. Boche, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2850.
- [21] R. Rieke, M. Oligaruso, R. McClung, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4729.
- [22] T. J. Katz, C. Talcott, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4732.
- [23] W. H. Okamura, T. J. Ito, P. M. Kellett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 3117; T. J. Ito, F. C. Baldwin, W. H. Okamura, *ibid.* **1971**, 1440; T. S. Cantrell, A. C. Allen, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5351.
- [24] G. Sabbioni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 623.
- [25] A. Escher, Dissertation, Univ. Bern, 1985.
- [26] S. N. Vinogradov, R. H. Linell, 'Hydrogen Bonding', Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1971, S. 178.