

169. Dihydropentalene und 6-Vinylfulvene aus Cyclopentadienylcyclopropenen. Notiz zur Umsetzung von 1,2,3-Tris[(*tert*-butyl)thio]cyclopropenylium- tetrafluoroborat mit Cyclopentadienid

von Dominik Guggisberg¹⁾, Peter Bigler und Markus Neuschwander*

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

und Peter Engel

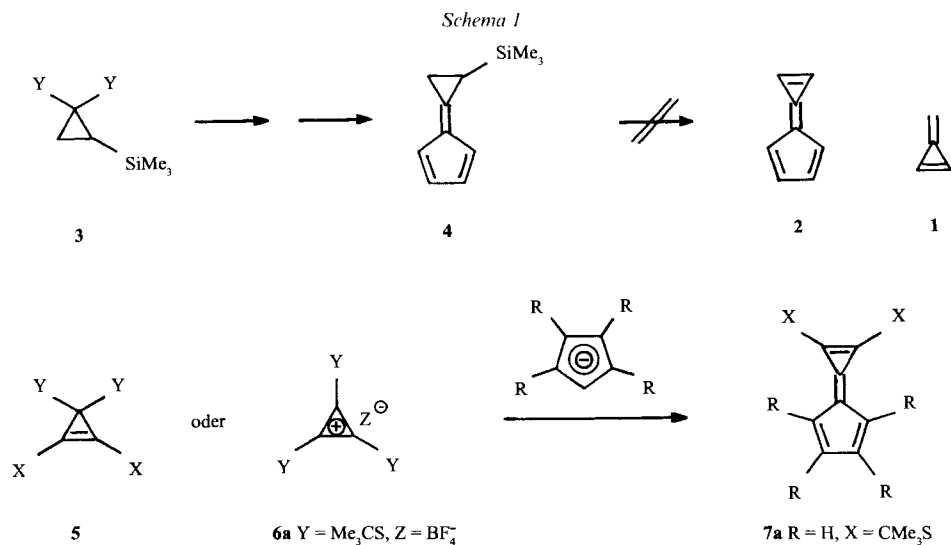
Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(21.VIII.89)

Dihydropentalenes and 6-Vinylfulvenes from Cyclopentadienyl-cyclopropenes. Reaction of 1,2,3-Tris[(*tert*-butyl)thio]cyclopropenylium Tetrafluoroborate with Cyclopentadienide

Reaction of 1,2,3-tris[(*tert*-butyl)thio]cyclopropenylium tetrafluoroborate (**6a**) with sodium cyclopentadienide gives, besides of 7,8-bis[(*tert*-butyl)thio]calicene (**7a**), rearranged products 7,8,8-tris[(*tert*-butyl)thio]-6-vinylpentafulvene (**9a**) and 4,5,6-tris[(*tert*-butyl)thio]-1,2-dihydropentalene (**10a**) in varying amounts depending on reaction conditions. Vinyl-carbenes **12** and **13** are supposed to be possible intermediates.

1. Einleitung. – Seit rund 20 Jahren wird in verschiedenen Laboratorien versucht, die einfachsten Vertreter der Klasse der Fulvene und Fulvalene, Triäfulven (**1**) und Calicen (**2**) zu isolieren (*Schema 1*). Zahlreiche sterisch und elektronisch stabilisierte Triäfulvene

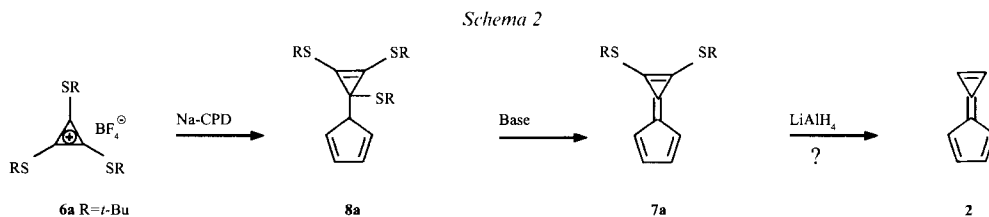


¹⁾ Teil der Dissertation [1].

und Calicene wurden synthetisiert. Der Grundkörper **1** jedoch konnte erst kürzlich bei tiefer Temperatur spektroskopisch nachgewiesen werden [2][3]. Die Herstellung von Calicen (**2**) ist bisher nicht gelungen. Die Schwierigkeiten bei der Synthese von **1** und **2** beruhen auf ihrer geringen thermischen Stabilität und darauf, dass sich die meisten Verfahren zur Herstellung substituierter Triafulvene und Calicene nicht auf die Grundkörper übertragen lassen. Ein neues Verfahren zur Herstellung von **1** und **2** geht von trisubstituierten Cyclopropanen **3** mit drei potentiellen Abgangsgruppen aus [4]. Es diente unter anderem zur Synthese von 8-(Trimethylsilyl)-7,8-dihydrocalicen (**4**), doch gelang bisher die Eliminierung der potentiellen Abgangsgruppe nicht [5].

Ein bewährtes Verfahren zur Herstellung von substituierten Calicenen besteht in der Umsetzung von Cyclopentadieniden mit substituierten 1,1-Dihalogeno-cyclopropenen **5** oder mit Cyclopropenylium-Salzen **6** (Schema 1; vgl. z. B. [5–10]). Von besonderem Interesse ist das in Lösung recht stabile 7,8-Bis[(*tert*-butyl)thio]calicen (**7a**), das aus 2,2-Dichloro-1,2-bis[(*tert*-butyl)thio]cyclopropan und Cyclopentadienid in ca. 70% Ausbeute zugänglich ist [11]²). Wenn es gelänge, die potentiellen Abgangsgruppen von **7a** im Sinne einer Addition/Elimination mit 2 Equiv. LiAlH₄ umzusetzen, so wäre der Grundkörper **2** auf einfachem Wege zugänglich.

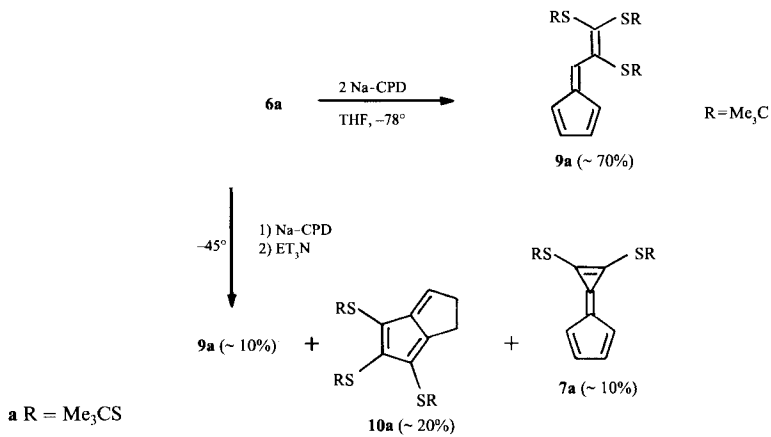
2. Umsetzung von 1,2,3-Tris[(*tert*-butyl)thio]cyclopropenylium-tetrafluorborat (6a**) mit Cyclopentadienid.** – Mangels einer experimentellen Vorschrift²) versuchten wir eine direkte Synthese von **7a** nach Schema 2: Substituierte Cyclopropenylium-Salze, welche potentielle Abgangsgruppen X und Y enthalten, sollten sich mit Natrium-cyclopentadienid (Na-CPD) zu substituierten Cyclopentadienyl-cyclopropenen **8** umsetzen. Durch basische Eliminierung von HX (evtl. X = SR; nach vorgängiger Tautomerisierung des Cyclopentadiens) sollte das substituierte Calicen **7** in einfacher Reaktion zugänglich sein.



Die Ergebnisse (Schema 3) sind angesichts der schonenden Reaktionsbedingungen überraschend. Sie zeigen, dass nach dem Angriff von Cyclopentadienid auf **6a** der Dreiring geöffnet wird, wobei je nach Bedingungen das 6-Vinylfulven **9a** oder das Dihydropentalen **10a** überwiegt: Bei allmählicher Zugabe von 2 equiv. Na-CPD zu einer Suspension von **6a** in THF bei -78° wird nach Tieftemperatur-Chromatographie 45–80% des 7,8,8-Tris[(*tert*-butyl)thio]-6-vinylpentafulvens (**9a**) isoliert. Das gleiche Ergebnis wird bei inverser Reaktionsführung erzielt. Versetzt man dagegen eine Suspension von **6a** in THF bei -45° mit nur 1 equiv. Na-CPD und fügt dann Et₃N als Hilfsbase hinzu, so erhält man nach analoger Aufarbeitung ein komplexes Reaktionsgemisch, in

²) Die Vorschrift für die Sequenz **6a** → **5a** → **7a** führt über das entsprechende Thion und ist bisher nicht publiziert worden. Später stellte uns Prof. Z. Yoshida in verdankenswerter Weise die Dissertation von S. Miki [11] zur Verfügung.

Schema 3

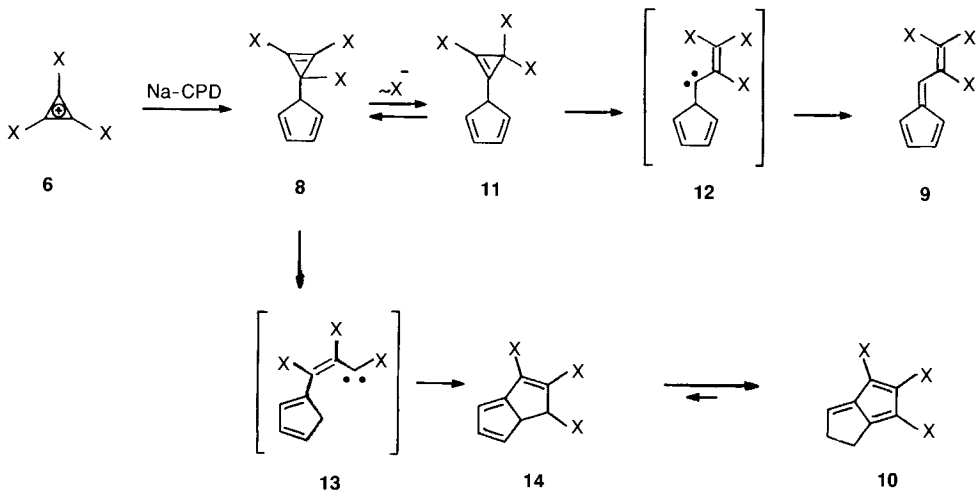


welchem neben **9a** und **7a** vor allem das Dihydropentalen **10a** auftritt, das durch Tieftemperatur-Kristallisation isoliert werden kann.

3. Diskussion. – Da kinetische Untersuchungen bisher nicht möglich waren, Markierungsexperiment noch ausstehen und nur wenige Einzelresultate vorliegen, ist es wohl möglich, einen plausiblen Reaktionsmechanismus vorzustellen (*Schema 4*), der sich auf literaturbekannte Beobachtungen über das Verhalten von Cyclopropenen abstützt; es ist jedoch unmöglich, experimentelle Ergebnisse wie den markanten Unterschied der Wirkung von Hilfsbasen überzeugend zu erklären.

Die vorliegenden Beobachtungen sprechen für eine Dreiring-Öffnung des intermediär gebildeten Cyclopentadienyl-cyclopropens **8** (bzw. des entsprechenden Tautomerengemischs) über Vinyl-carbene des Typs **12** und **13**. Tatsächlich haben Cyclopropene auf-

Schema 4



grund ihrer hohen Spannungsenergie von rund 230 kJ/mol [12] und der damit verbundenen Reaktivität die Chemiker seit langem fasziniert, und seit rund 20 Jahren sind experimentelle Hinweise auf thermisch generierte Vinyl-carbene bekannt. *Ab-Initio*-Rechnungen zeigen, dass zur Dreiring-Öffnung des Cyclopropens eine freie Aktivierungsenthalpie von 178 kJ/mol benötigt wird [13], wobei das entstehende Diradikal um 163 kJ/mol, das Vinyl-carben um 153 kJ/mol höher liegt als das Cyclopropen. Vinyl-carbene können unter anderem Insertionen in eine (C–H)-Bindung [14], Alkyl-Wanderungen [15] und elektrozyklische Reaktionen [16] eingehen. Kürzlich sind in THF-Lösung erzeugte anellierte 1-Chloro-2-methoxycyclopropene zur Synthese von Phenanthro[9,10-*b*]furanen benutzt worden, wobei angenommen wird, dass die Synthese über substituierte (2-Alkoxyvinyl)chlorocarbene verläuft [17][18]. Neuerdings ist es auch gelungen, stabilisierte Vinyl-carbene spektroskopisch nachzuweisen [19].

Nach *Schema 4* führt die Dreiring-Öffnung des Cyclopentadienyl-cyclopropens **8** zum Tautomerengemisch³⁾ der Vinyl-carbene **13**. Insertion in eine (C–H)-Bindung⁴⁾ ergibt das Dihydropentalen **14**, welches sich basen-katalytisch zum elektronisch stabilisierten fulvenoiden Dihydropentalen **10** tautomerisiert. Die präparativen Befunde machen wahrscheinlich, dass diese Sequenz bei höheren Reaktionstemperaturen und bei einem Überschuss der Hilfsbase Et₃N bevorzugt abläuft – unter Bedingungen also, bei welchen basen-katalytische Tautomerisierung des Cyclopentadiens vergleichsweise schnell verläuft.

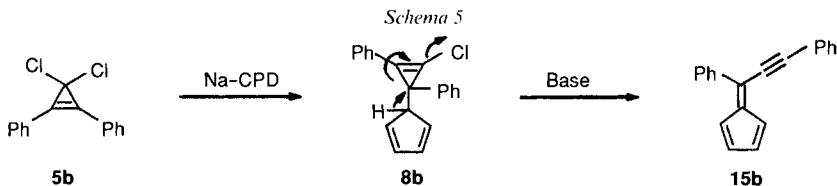
Andererseits macht das bei tiefen Temperaturen (–78°) mit überraschend hoher Ausbeute isolierte 6-{1,2,2-Tris[(*tert*-butyl)thio]vinyl}fulven (**9 a**) ein Vinyl-carben **12** als Zwischenstufe wahrscheinlich, welche ihrerseits für eine (vermutlich anionische) Wanderung **8** → **11** einer RS-Gruppe vor der Dreiring-Öffnung spricht. Isomerisierungen dieses Typs sind vor allem bei 3-Halogeno-cyclopropenen bekannt (vgl. z. B. [20][21]). Die Sequenz **11** → **12** → **9** scheint gegenüber der Reaktionsfolge **8** → **13** → **14** → **10** unter Bedingungen begünstigt zu sein, da der Fünfring des unter kinetischer Kontrolle gebildeten Cyclopentadiens **8** nicht oder nur langsam tautomerisiert.

Die vorliegenden präparativen Befunde sind nicht nur wegen des überraschend einfachen Zugangs zu substituierten Dihydropentalenen **10** und Vinyl-fulvenen **9**, sondern auch wegen der schonenden Bedingungen für die Dreiring-Öffnung bemerkenswert. Offensichtlich tritt die (Cyclopropen/Vinyl-carben)-Isomerisierung im vorliegenden Fall selbst bei –80° ein, unter Bedingungen also, bei denen Cyclopropene bisher als recht stabil galten. In der Literatur existiert unseres Wissens nur ein Hinweis auf eine Umlagerung dieses Typs, die nicht näher untersucht wurde, die jedoch mechanistisch ähnlich verlaufen könnte: Bei der Umsetzung von Natrium-(1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadienid) mit 2,3-di(*tert*-Butyl)-1-ethoxycyclopropenylium-Kation entsteht neben dem anvisierten Calicen (12%) ein Dihydropentalenon (27% [9]).

Auf eine andere überraschende Dreiring-Öffnung eines Cyclopentadienyl-cyclopropens wurden wir beim Versuch zur einfachen Synthese von 7,8-Diphenylcalicen aufmerk-

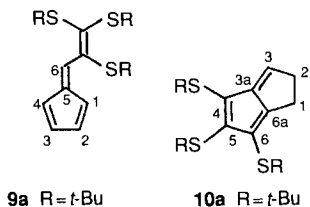
³⁾ Es ist bekannt, dass die unter kinetischer Kontrolle gebildeten Cyclopentadiene **8** thermisch (~0°) oder basen-katalytisch tautomerisieren, wobei im Gleichgewicht Alkyl- und Vinyl-Substituenten bevorzugt an der Fünfring-Doppelbindung sitzen. In *Schema 4* wird jeweils das für die entsprechende Reaktionsfolge geeignetste Tautomere gezeigt.

⁴⁾ Die Sequenz **13** → **10** kann auch als elektrozyklischer Ringschluss des 'Butadienyl-carbens' **13** formuliert werden, wobei ein Tautomer von **14** gebildet wird.



sam. Bei der Umsetzung von 2,2-Dichloro-1,2-diphenylcyclopropan (**5b**) mit 2 equiv. Na-CPD erhält man bei -20° neben anderen Verbindungen ungeklärter Struktur in geringer Ausbeute von 4% ein sehr reaktives rotes Öl, das spektroskopisch als 6-Phenyl-6-(phenylethynyl)fulven (**15b**) charakterisiert wurde. Die Bildung von **15b** weist auf eine S_N -Reaktion **5b** \rightarrow **8b** sowie eine basisch induzierte HCl-Eliminierung **8b** \rightarrow **15b** hin. Hinweise auf mechanistisch ähnlich verlaufende Reaktionen sind bereits bekannt [22].

4. **Strukturbeweise von 9a und 10a.** – Massenspektren sowie IR- und UV-Spektren von **9a** belegen die Summenformel $C_{20}H_{32}S_3$ sowie die fulvenoide Struktur des Moleküls. In den NMR-Spektren sind die drei diastereotopen (*t*-Bu)-Gruppen sicher lokalisierbar.



Der Vinyl-Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (CDCl_3) von **9a** enthält die *Multipletts* von vier miteinander koppelnden Fünfring-Protonen sowie eines exozyklischen Protons, welches mit allen Ring-Protonen Fernkopplungen aufweist. Aufgrund der Signal-Lage und des Aufspaltungsmusters bei 400 MHz lassen sich (nach Simulation/Iteration) alle Protonen wie folgt zuordnen: H–C(6): 7,47; H–C(1): 6,93; H–C(2): 6,46; H–C(3): 6,41; H–C(4): 6,22 ppm. Für die Zuordnung ist die grösste Fernkopplung mit H–C(6), nämlich $J(2,6) = 1,83$ Hz entscheidend.

Damit können durch Verschiebungskorrelation die protonen tragenden und durch ein *COLOC*-Experiment auch die quartären Vinyl-C-Atome zugeordnet werden. So stimmen C(1) bis C(6) mit den Werten anderer Pentafulvene [23] und insbesondere von 6-(1-Propenyl)fulven [24] sehr gut überein. Dies zeigt, dass der elektronische Einfluss der RS-Gruppen auf das Fulven-System gering ist: C(1): 120,7 (119,2)⁵; C(2): 131,5 (132,9); C(3): 129,7 (131,4); C(4): 124,7 (126,1); C(5) 145,4 (144,6); C(6): 136,4 (138,2) ppm. Dasselbe gilt für die durch *INADEQUATE*-Experimente ermittelten ($^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}$)-Kopplungskonstanten, die eine ausgeprägte Bindungslängen-Alternanz im Fulven-Fünfring anzeigen⁵): $J(1,2)$: 66 (65,5); $J(2,3)$: 49 (48,6); $J(3,4)$: 66 (65,5); $J(4,5)$: 50 (50,7); $J(1,5)$: 50 (49,9); $J(5,6)$: 73 (68,3) Hz. Zusätzlich sind die Nachbarschaftbeziehungen auch durch 2*D-HOESY*-Experimente bestätigt worden [25].

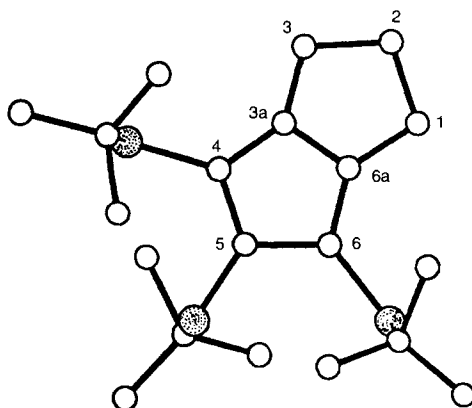
⁵) Werte von 6-(1-Propenyl)fulven [24] in Klammern.

Wesentlich problematischer ist der Strukturbeweis von **10a**, obwohl die im MS bestimmte Summenformel $C_{20}H_{32}S_3$ die Verbindung als Isomeres von **9a** ausweist. Grundsätzlich ist das UV-Spektrum, das in Hexan eine kurzwellige intensive Bande bei 281 nm und eine langwellige schwache Bande bei 338 nm sowie einen Ausläufer bei 500 nm aufweist, mit einer Fulven-Struktur in Übereinstimmung.

Überraschend sind jedoch die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, in welchen sich leicht drei diastereotope (*t*-Bu)-Gruppen nachweisen lassen, die jedoch zeigen, dass nur eine Vinyl-CH-Gruppe vorhanden ist! Im 1H -NMR-Spektrum absorbiert das *Triplet* eines Vinyl-Protons bei 7,1 ppm und koppelt ($J = 2,55$ Hz) mit dem *Multiplett* einer Alkyl- CH_2 -Gruppe bei 3,14 ppm, welche ihrerseits mit einer weiteren Alkyl- CH_2 -Gruppe bei 2,91 ppm koppelt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum absorbieren 5 quartäre sp^2 -C-Atome bei 161,4; 160,1; 155,0; 125,1; und 124,8 ppm, während das protonen tragende C-Atom bei 146,1 ppm liegt. Damit sind drei (C=C)-Bindungen nachgewiesen, und in Kombination mit den andern NMR- und UV-Daten bietet sich der Strukturvorschlag eines substituierten Dihydropentalens **10a** mit einer Fulven-Teilstruktur an.

Dieser Vorschlag liess sich NMR-spektroskopisch nur schwer beweisen, weshalb von den gelben, orthorhombischen Kristallen mit Schmelzpunkt 135–137° eine Röntgenstruktur-Analyse (Tab. 1) durchgeführt wurde. Die *Figur* zeigt die Molekülstruktur von **10a**, Tab. 2 enthält die wichtigsten strukturellen Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Röntgenstruktur-Analyse bestätigen den durch die NMR-Ergebnisse noch nicht vollständig gesicherten Strukturvorschlag **10a** eines 4,5,6-Tris[(*tert*-butyl)thio]-1,2-dihydropentalens. Obwohl die Bindungslängen der formalen (C=C)-Bin-



Figur. Aufsicht auf die Molekülstruktur von **10a**

Tab. 1. Kristalldaten von **10a**

Formel	$C_{20}H_{32}S_3$	Kristallsystem	orthorhombisch
Formelgewicht	368,167	Raumgruppe	$Pna2_1$
Dichte (ber.)	$1,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Gitterkonstanten	$a = 18,64(4) \text{ \AA}$
$V[\text{\AA}^3]$	$2160,3 \text{ \AA}^3$		$b = 12,58(2) \text{ \AA}$
$Z^a)$	4		$c = 9,21(1) \text{ \AA}$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$0,646 \text{ cm}^{-1}$	T	18°

^{a)} Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tab. 2. Wichtigste Bindungslängen und Bindungswinkel des Gerüsts von **10a** mit Standardabweichungen

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
C(1)–C(2)	1,546 (47)	C(1)–C(2)–C(3)	103,4 (2,3)
C(1)–C(6a)	1,481 (39)	C(2)–C(3)–C(3a)	108,8 (2,2)
C(2)–C(3)	1,564 (45)	C(3)–C(3a)–C(6a)	110,3 (2,3)
C(3)–C(3a)	1,409 (39)	C(3a)–C(6a)–C(1)	111,9 (2,2)
C(3a)–C(6a)	1,398 (36)	C(3a)–C(4)–C(5)	106,1 (2,0)
C(3a)–C(4)	1,452 (34)	C(4)–C(5)–C(6)	109,8 (2,2)
C(4)–C(5)	1,411 (38)	C(4)–C(3a)–C(6a)	109,6 (2,0)
C(5)–C(6)	1,519 (38)	C(5)–C(6)–C(6a)	103,5 (2,0)
C(6)–C(6a)	1,423 (37)	C(6)–C(6a)–C(3a)	111,1 (2,3)
		C(6a)–C(1)–C(2)	105,3 (2,7)

dungen von **10a** etwas kürzer sind als diejenigen der formalen (C–C)-Bindungen (von welchen C(3a)–C(6a) mit 1,40 Å extrem kurz ist), ist die Bindungslängenalternanz des Fulven-Strukturelements von **10a** nicht sehr ausgeprägt. Es scheint, dass die RS-Gruppen einen Beitrag zur verstärkten Delokalisierung des π -Systems leisten. Diese Aussage wird beim Vergleich mit der bekannten Struktur [26] von 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydropentalen gestützt, das eine deutlich ausgeprägtere Bindungslängenalternanz zeigt.

5. Versuche zur Synthese von Calicen (2) aus 7a. – Obwohl substituierte Calicene von Nucleophilen grundsätzlich am Dreiring angegriffen werden können (vgl. z. B. [27]), sind verschiedene Versuche zur Umsetzung von **7a** mit Hydrid-Donatoren im Sinne einer Additions-Eliminations-Sequenz (vgl. *Schema 2*) gescheitert. Es existieren NMR-spektroskopische Hinweise darauf, dass **7a** beim Umsatz mit LiAlH_4 von Hydrid an C(7) angegriffen wird, wobei ein substituiertes Cyclopropenyl-cyclopentadienid gebildet wird, doch gelang die Elimination von (*tert*-Butyl)-thiolat bisher nicht.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.003-0.86, neue Nr. 2000-4,903) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Reaktionen wurden unter Inert-Atmosphäre in abs. Lsgm. durchgeführt. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert: UV: *Perkin Elmer 554*. IR: *Perkin Elmer 399 B*. NMR: *Varian EM-360 L*, *Varian XL-100* und *Bruker AM-400*. MS: *Varian Mat CH 5-DF*. Na-CPD = Natrium-cyclopentadienid.

Synthesen. – 6- $\{1,2,2\text{-Tris}[(\text{tert-butyl})\text{thio}]\text{vinyl}\}$ fulven (**9a**). In einem 50-ml-Zweihalsrundkolben mit N_2 -Überführung werden 300 mg (0,6 mmol) 1,2,3-Tris[(*tert*-butyl)thio]cyclopropenyl-lithium-tetrafluorborat (**6a**) [28] in 10 ml abs. THF vorgelegt. Die Suspension wird auf -78° abgekühlt und rasch mit 0,83 ml einer 1,44 M (Na-CPD)-Lsg. (1,2 mmol) versetzt. Man rührt während 1 h bei -60° und lässt dann innert 1 h auf 0° erwärmen. Nach 3 h wird die braune Suspension eingengt und über eine Säule chromatographiert. (50 g Alox III; Pentan, -30°). Nach dem Trocknen erhält man 0,17 g (0,47 mmol, 77% bez. **6a**) oranges Öl. Die Ausbeute variiert von 43% bis max. 78%. (Man erhält das gleiche Produkt, wenn man Na-CPD vorlegt, und **6a** gelöst in THF zutropft.) IR ($\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$): 2960s, 2920m-s, 2900m-s, 2880m, 1600m, 1460m-s, 1455m-s, 1390m, 1365s, 1280w-m, 1160s, 1075w-m, 990w-m, 890m, 930w-m, 770m-s, 620m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,47 (m, 1H); 6,93 (m, 1H); 6,46 (m, 1H); 6,41 (m, 1H); 6,22 (m, 1H); 1,50 (s, 9H); 1,40 (s, 9H); 1,3 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 148,5 (s); 145,4 (s); 140,5 (s); 136,4 (d); 131,5 (d); 129,7 (d); 124,7 (d); 120,7 (d); 49,2 (s); 49,0 (s); 47,8 (s); 30,1 (q); 30,0 (q); 29,9 (q). $^{13}\text{C-NMR}$: $J(\text{C}(1), \text{C}(2)) = 60$; $J(\text{C}(1), \text{C}(5)) = 50$; $J(\text{C}(2), \text{C}(3)) = 49$; $J(\text{C}(3), \text{C}(4)) = 66$; $J(\text{C}(4),$

C(5)) = 50; J(C(5), C(6)) = 73; J(C(6), C(1')) = 57; J(C(1'), C(2')) = 76. MS: 368 (2, M^+), 313 (2), 312 (4), 311 (12), 257 (2), 255 (17), 202 (2), 201 (13), 200 (15), 199 (100) 168 (2), 167 (8), 166 (19), 165 (21), 134 (9), 123 (3), 122 (4), 121 (10), 57 (42), 41 (16). HR-MS: 368,1668 ($C_{20}H_{32}S_3$, M^+ ; ber.: 368,1666).

4,5,6-Tris[(tert-butyl)thio]-1,2-dihydropentalen (10a) und 7,8-Bis[(tert-butyl)thio]calicen (5-{2,3-Bis[(tert-butyl)thio]cycloprop-2-en-1-yliden}cyclopenta-1,3-dien; 7a). In einem 50-ml-Zweihalskolben mit N_2 -Überleitung werden 650 mg (1,3 mmol) 6a [28] in 7 ml THF vorgelegt und auf -45° abgekühlt. Man tropft langsam 0,9 ml einer 1,44 M (Na-CPD)-Lsg. zu. Darauf werden bei -45° 0,5 ml Et_3N zugespritzt und während 2 h gerührt. Man lässt inerte 1 h auf 0° erwärmen, engt i. RV. bei $-10^\circ/0,5$ Torr ein und chromatographiert über 7 g Alox III mit Pentan/ Et_2O 10:1 bei -30° . Zunächst wird eine gelbe Fraktion (ca. 150 ml), anschliessend eine gelb-braune Fraktion eluiert. Die gelbe Fraktion wird zu 2/3 eingengt und mit Pentan versetzt. Im Kühlschrank kristallisiert bei -30° nach einigen Tagen ein Teil von dunkelorange 10a (100 mg, ca. 21%) aus und kann durch Inversfiltration und Trocknen i. V. abgetrennt werden. Schmp. $135-137^\circ$. UV (Hexan): 235 (10471), 238 (10471), 281 (8128) 338 (1096). IR ($CHCl_3/CS_2$): 2975m-s, 2960s, 2935m-s, 2918m-s, 2890m, 1618w-m, 1570w, 1470m, 1455m, 1360m-s, 1160s, 1090w-m, 1060m, 1030w-m, 980w-m, 900w-m, 785m. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7,10 (t, $J = 2,55$, 1H); 3,14 (m, 2H); 2,91 (m, 2H); 1,31 (s, 9H); 1,29 (s, 9H); 1,27 (s, 9H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 161,4 (s); 160,1 (s); 155,0 (s); 146,1 (d); 125,1 (s); 124,8 (s); 50,7 (s); 49,3 (s); 47,6 (s); 38,7 (t); 32,0 (q); 31,7 (q); 31,6 (q); 25,9 (t). MS: 368 (6, M^+), 312 (3), 256 (17), 202 (12), 201 (12), 200 (100), 199 (17), 167 (11), 166 (10), 165 (7), 134 (8), 121 (5), 86 (4), 84 (4), 57 (37), 41 (23). HR-MS: 368,1675 ($C_{20}H_{32}S_3$, M^+ ; ber.: 368,1666).

Die Mutterlauge wird anschliessend bei $0^\circ/0,5$ Torr eingengt und erneut an Kieselgel mit Pentan/ Et_2O 20:1 chromatographiert. Als erste gelbe Zone kann das 9a eluiert und mit ca. 10% Ausbeute isoliert werden. Anschliessend werden weitere Verbindungen eluiert, deren Struktur bisher nicht definitiv gesichert ist.

Die gelb-braune Fraktion enthält 7a in einer Ausbeute von 10–15%. Beim schonenden Einengen bei -30° färbt sich 7a braun. Das eingengte Produkt enthält Spuren polymerer Verunreinigungen, die durch verlustreiche mehrmalige Chromatographie an Alox III oder an desaktiviertem Kieselgel abgetrennt werden können. Zur spektroskopischen Untersuchung sind strikte säurefreie Lsgm. zu verwenden. IR ($CHCl_3/CS_2$): 3080w-m, 2960s, 2920m-s, 2890m, 2860m, 1900m, 1760s, 1600m-s, 1485s, 1450m-s, 1430m-s, 1400m, 1350s, 1270w-m, 1240w-m, 1160s, 1120s, 1060m, 1050m-s, 1030m, 1005m-s, 930w-m, 890s, 810m, 780s, 730s, 700w-m, 620m-s. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 6,65 (m, 2H); 6,42 (m, 2H); 1,65 (s, 18H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 137,2 (s); 136,6 (s); 121,1 (d); 116,7 (d); 101,3 (s); 49,5 (s); 31,7 (q). MS: 278 (38, M^+), 222 (20), 166 (61), 133 (38), 90 (21), 75 (41), 57 (100), 41 (42). HR-MS: 278,1174 ($C_{16}H_{22}S_2$, M^+ ; ber.: 278,1163).

6-Phenyl-6-(phenylethynyl)fulven (5-(1,3-Diphenylprop-2-ynyliden)cyclopenta-1,3-dien; 15a). In einem ausgeheizten 100-ml-Zweihalsrundkolben werden unter N_2 10,25 ml (16,8 mmol) (Na-CPD)-Lsg. in 20 ml THF vorgelegt und auf -20° abgekühlt. Langsam lässt man eine Lsg. von 2,2 g (8,5 mmol) 2,2-dichloro-1,2-diphenyl/cycloprop-1-en (5b) [29] in 20 ml THF zutropfen. Dabei wird eine Farbänderung von orange nach violett beobachtet. Nach 2 h lässt man auf 0° erwärmen, filtriert bei 0° , ohne das Lsgm. einzudampfen, in einer Chromatographiesäule an 150 g Kieselgel und wäscht mit Pentan nach. Die vereinten Fraktionen werden i. V. eingengt, in wenig Pentan gelöst und erneut an 100 g Kieselgel in einer auf -10° gekühlten Chromatographiesäule mit Pentan/ Et_2O 100:1 eluiert. Zur Abtrennung eines Nebenprodukts wird nochmals an 'flash'-Kieselgel mit Pentan/ Et_2O 100:1 chromatographiert: 75 mg (3,5%) thermisch instabiles rotes Öl 15b. IR ($CHCl_3/CS_2$): 3060w-m, 3000m, 2920m-s, 2860m, 2195m, 1595m, 1580m, 1565m, 1490m-s, 1470m, 1440m-s, 1360m-s, 1330m, 1260w-m, 1210w-m, 1085w-m, 1030w-m, 990m, 920m, 840m, 780m-s, 770m-s, 750s, 700s, 690m-s, 660m-s, 555w-m. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7,7–7,3 (m, 10H); 6,80 (m, 1H); 6,55 (m, 2H); 6,34 (m, 1H)⁶⁾. ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 150 (s); 138 (s); 134,3 (d); 132,5 (d); 131,9 (d); 130,5 (d); 129,2 (d); 129,0 (d); 128,6 (d); 128,2 (d); 127,0 (s, fraglich, da Intensität relativ schwach); 124,0 (d); 122,7 (s); 122,1 (d); 100 (s); 90 (s). MS: 255 (7), 254 (39, M^+), 253 (60), 252 (52), 251 (8), 250 (20), 249 (4), 248 (4), 239 (6), 226 (12), 225 (5), 224 (6), 200 (4), 176 (6), 153 (4), 152 (12), 151 (9), 150 (11), 149 (5), 147 (4), 139 (6), 137 (5), 128 (9), 127 (18), 126 (61), 125 (47), 124 (24), 123 (10), 122 (8), 120 (16), 119 (18), 118 (6), 114 (18), 113 (80), 112 (40), 111 (24), 110 (8), 106 (10), 109 (6), 101 (18), 100 (28), 99 (25), 98 (20), 97 (6), 89 (8), 88 (18), 87 (30), 86 (16), 85 (8), 77 (12), 76 (18), 75 (28), 74 (28), 73 (8), 69 (20), 63 (40), 62 (16), 61 (8), 57 (100), 56 (12), 51 (24), 50 (20), 38 (26), 36 (68).

Röntgenstrukturanalyse von 10a. – Die Bestimmung der Gitterparameter und die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer unter Verwendung von MoK_α -Strahlung. Ein Kristall von ca.

⁶⁾ Die Kopplungskonstanten der Fünfring-Protonen können nicht ermittelt werden, da die Signale von H-C(2) und H-C(3) bei 6,55 ppm zusammenfallen. Auch Entkopplungsexperimente sind in diesem Fall wenig aussagekräftig, weil die Signale zu wenig getrennt sind.

$0,1 \times 0,2 \times 0,3$ mm wurde zentriert und mit dem *Nonius*-Peaksuchverfahren wurde die Orientierung bestimmt. Die Berechnung der Zellparameter erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Alle unabhängigen Reflexe im Bereich $0 < \theta < 21^\circ$ wurden nach dem $(\omega-2\theta)$ -Scan-Verfahren gemessen. Nach je 200 gemessenen Reflexen wurde die Orientierung des Kristalls überprüft, und alle 3,3 h wurde die Intensität eines 'Check'-Reflexes nachgemessen. Von den insgesamt 1255 gemessenen Reflexen wurden 541 mit $I < 2,58 \sigma(I)$ als unbeobachtet vermerkt. Die gemessenen Intensitäten erhielten *Lorentz*- und *Polarisations*korrektur. Wegen des geringen linearen Absorptionskoeffizienten wurde auf eine entsprechende Korrektur verzichtet. Mit Hilfe der direkten Phasenbestimmung konnten die Lagen der S-Atome bestimmt werden. Eine mit den Phasen der S-Atome berechnete *Fourier*-Synthese ergab die Lagen der meisten C-Atome. Durch zusätzliche *Fourier*-Synthese konnte das Molekülmodell vervollständigt werden. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren. Die H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Für die beobachteten Reflexe betrug der Gütefaktor $R = 0,09$.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Guggisberg, Dissertation, Universität Bern, 1989.
- [2] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698.
- [3] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3699.
- [4] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 2026.
- [5] A. Weber, R. Galli, G. Sabbioni, U. Stämpfli, S. Walther, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 41.
- [6] T. Eicher, A. Löschner, *Z. Naturforsch., B* **1966**, *21*, 295.
- [7] A. Kende, P. T. Izzo, P. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3359.
- [8] H. Prinzbach, E. Woischnik, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2472.
- [9] I. Murata, K. Nakasuji, H. Kume, *Chem. Lett.* **1973**, 561.
- [10] Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1059.
- [11] S. Miki, Dissertation, Kyoto Universität, Kyoto, Japan, 1978; vgl. Z. Yoshida, *Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 551, 552.
- [12] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312; *ibid. Int. Ed.* **1986**, *25*, 312; *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 197.
- [13] J. H. Davis, W. A. Goddard III, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4012; *ibid.* **1977**, *99*, 2427.
- [14] R. D. Streeper, P. D. Gardner, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 567.
- [15] M. Franck-Neumann, C. Buchecker, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2875.
- [16] B. Halton, M. Kulig, M. A. Battiste, J. Perreten, D. M. Gibson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2327.
- [17] P. Müller, J. Pfyffer, *Chimia* **1984**, *38*, 79.
- [18] P. Müller, N. V. Pautex, unveröffentlicht; N. V. Pautex, Dissertation, Universität Genf, 1989.
- [19] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 647; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 610.
- [20] R. Breslow, G. Ryan, J. T. Graves, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 988; R. Breslow, T. Sugimoto, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2437.
- [21] J. R. Van der Vecht, R. J. Dirks, H. Steinberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, *96*, 309; R. Jorritsma, H. Steinberg, T. J. DeBoer, *ibid.* **1981**, *100*, 184; *ibid.* **1981**, *100*, 194.
- [22] J. Ciabattoni, G. Melloni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1505; J. Murata, *Chem. Lett.* **1972**, *8*, 669.
- [23] P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1052.
- [24] H. Bircher, Diplomarbeit, Universität Bern, 1986; H. Bircher, M. Neuenschwander, unveröffentlicht.
- [25] P. Bigler, Habilitationsschrift, Universität Bern, 1988.
- [26] P. Baley, B. Mann, I. Brown, P. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 238; K. Hafner, H. Lindner, B. Kitschler, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, *36*, 107.
- [27] Z. Yoshida, M. Shibata, E. Ognio, T. Sugimoto, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 68; *ibid. Int. Ed.* **1985**, *24*, 60.
- [28] Z. Yoshida, S. Miki, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *48*, 4731; R. Weiss, G. Miess, A. Haller, W. Reinhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 102; *ibid. Int. Ed.* **1986**, *25*, 103; R. Weiss, P. Marolt, *Synthesis* **1980**, 225; S. Inoue, T. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *65*, 171.
- [29] W. Perkins, *Synthesis* **1975**, 205.