

CYCLISCHE GEKREUZT-KONJUGIERTE BINDUNGSSYSTEME. III:
EINFACH SUBSTITUIERTE SESQUIFULVALENE

Von H. Prinzbach und W. Rosswog

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

(Received 1 June 1963)

Das Cycloheptatrienyl-benzo-fulven I läßt sich in alkoholischer Natrium-methylat-Lösung bei 20° zu dem Sesquifulvalen-derivat II isomerisieren ¹⁾. Diese im Hinblick auf die sehr geringe Azidität des Tropilidens unter überraschend milden Bedingungen ablaufende prototrope Umwandlung haben wir auf Cycloheptatrienyl-fulvene des Typs III übertragen: Bereits Pyridin oder Triäthylamin vermag die formale 1,5-Protonen-Verschiebung - sie erfolgt mit einer von IVa nach IVd deutlich abnehmenden Geschwindigkeit - auszulösen. Auf diese Weise konnten wir die einfachen, dem in reiner Form bislang unbekanntes Grundsystem vergleichbaren Sesquifulvalen-derivate IVa-d darstellen. Eine Ueberprüfung der für das Sesquifulvalen-system durchgeführten quantenmechanischen Berechnungen ist damit möglich geworden.

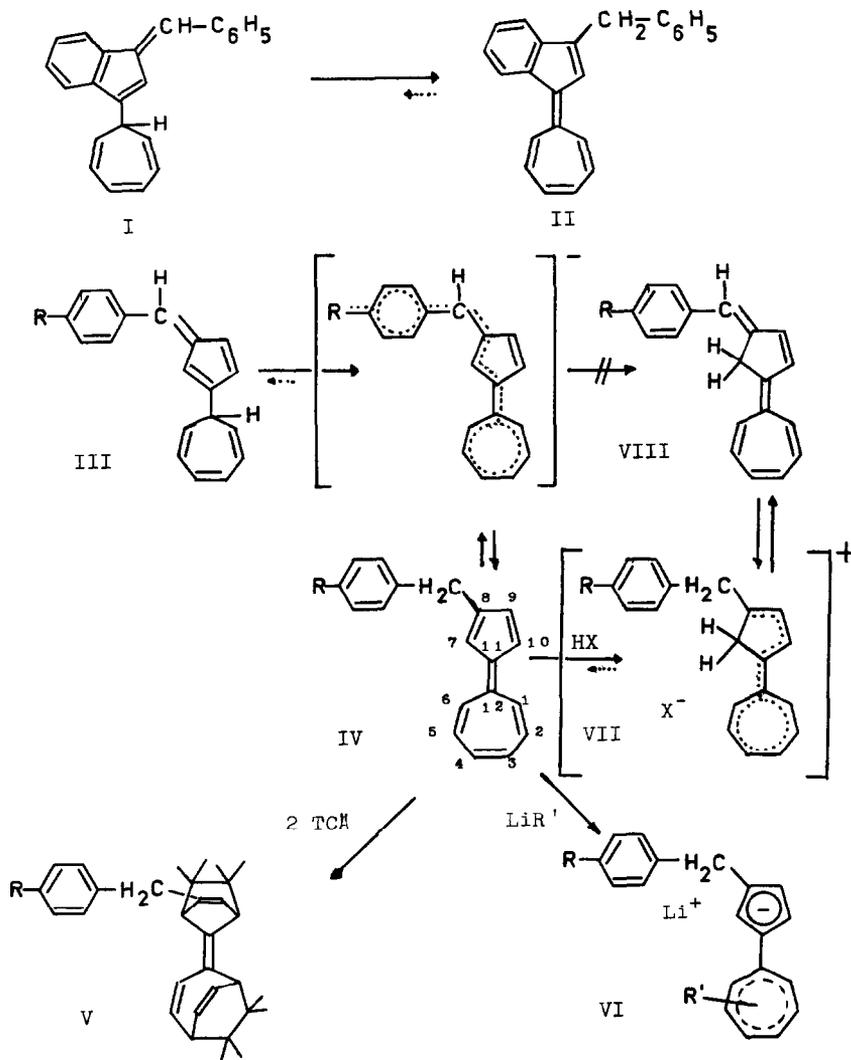
1) H.Prinzbach und D.Seip, Angew.Chem. 73, 169 (1961).

| | III | IV | VII |
|----------------------------------|---|---|---|
| R | λ_{\max} (m μ , Aethanol, ϵ) | λ_{\max} (m μ , Aethanol, ϵ) | λ_{\max} (m μ , 40% HClO ₄ / Aethanol, H ₂ O, ϵ) |
| H | 313 (-) | 402 (32200) (M) 412 (31200) (S) 442 (16100) (S) | 227 (28960) 279 (13780) 484 (47600) |
| Cl | 319 (-) | 408 (25010) (S) 420 (25080) (M) 446 (15690) (S) | 222 (33650) 278 (13270) 480 (35550) |
| OCH ₃ | 240 (14400) 343 (31200) | 406 (24030) (M) 430 (19560) (S) 450 (8120) (S) | 225 (33470) 287 (14020) 488 (35280) |
| N(CH ₃) ₂ | 253 (14900) 406 (33300) | 400 (33900) (S) 416 (40500) (M) 436 (33900) (S) | 226 (30200) 276 (16280) 475 (27910) |

M = Maximum S = Schulter

IVa-d sind schön kristalline, thermisch labile und extrem luftempfindliche Verbindungen ⁺⁾ ; sie addieren leicht Brom, werden schon unter sehr milden Bedingungen katalytisch hydriert und setzen sich mit TCM praktisch momentan zu Bisaddukten der wahrscheinlichen Konstitution V um. Der potentielle "aromatische Charakter" dieser Kohlenwasserstoffe wird offensichtlich im Verhalten

⁺⁾ Bei entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen liefern sämtliche Derivate befriedigende Elementaranalysen.



a: R = H
b: R = Cl

c: R = OCH_3
d: R = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

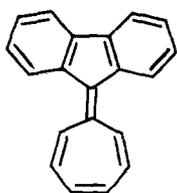
gegenüber starken Basen und Säuren: Butyl-Lithium oder LiAlH_4 wird unter Ausbildung der Cyclopentadienat-Salze VI, Trifluoressigsäure oder Borfluorwasserstoffsäure unter Ausbildung der Sesquifulvalenium-salze VII angelagert. Daß der elektrophile Angriff ausschließlich an C_7 erfolgt, steht in Einklang mit der relativen Stabilität der bei der Protonierung möglichen mesomeren Systeme, den UV(Tabelle)- und PR-daten ²⁾ und wird gesichert durch den Befund, daß in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ die Benzyl- CH_2 -Gruppe in VIIa rasch H gegen D austauscht, gleichbedeutend mit einem rasch sich einstellenden Säure-Base-Gleichgewicht zwischen VIIa und dem in basischem Milieu neben IVa nicht nachweisbaren Tautomeren VIIIa.

Vergleichende PR-Messungen an IVa-d, an den einfach und zweifach anellierten Analogon IX und X ³⁾ sowie an deren konjugaten Säuren machen die typisch olefinische Alternanz der Einfach- und Doppelbindungen in den Sesquifulvalenen IVa-d offenkundig ²⁾. Die N-V'-Anregung erfolgt - unterschiedlich zu den Befunden an den iso- $\bar{\text{N}}$ -elektronischen N-Analogen ⁴⁾ - mit zunehmender Anellie-

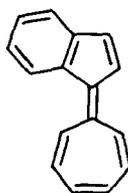
2) Eine ausführliche Publikation dieser Ergebnisse ist zusammen mit Dr.G.Englert in Vorbereitung.

3) H. Prinzbach und D. Seip, unveröffentlicht.

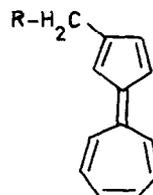
4) J.A. Berson, E.M. Evleth und Z. Hamlet, J.Amer.chem.Soc. **82**, 3793 (1960);
G.V. Boyd und L.M. Jackman, J.chem.Soc. **548** (1963).



N-V' ($m\mu$) 380
(Aethanol) X



392
IX



400-420
IV

rung bei kleineren Wellenlängen; damit wird einmal mehr die nahe Verwandtschaft dieser Polyene mit dem offenen, ebenfalls gekreuzt-konjugierten Bindungssystem der Fulvene dokumentiert ⁵⁾.

Herrn Prof.Dr.A. Lüttringhaus danken wir für sein stetes Interesse, dem Fonds der Chemie für Sachbeihilfen.

5) B. und A. Pullman, "Les Theories Electroniques de la Chimie Organique", Masson, Paris, 1952, S. 496, 644; K. Hafner et al., Angew.Chem. 75, 35 (1963).