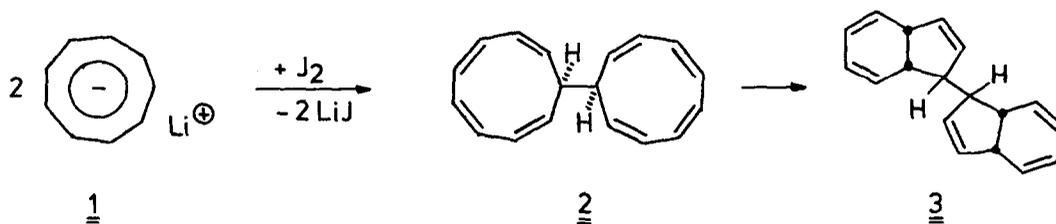


ALL-CIS-9,9'-BICYCLONONA-1.3.5.7-TETRAENYL UND DESSEN DIANION

Klaus Hafner, Siegmur Braun, Tomoo Nakazawa und Horst Tappe
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Germany)

(Received in Germany 20th August, 1975; received in UK for publication 2nd September, 1975)

Mit dem 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven [1] konnte erstmals ein einfaches 10π -Elektronen enthaltendes Homologes der Pentafulvene dargestellt werden. Die Verbindung zeigt im Gegensatz zu dem jüngst beschriebenen unsubstituierten Nonafulven [2] eine ausgeprägte Temperatur- und Lösungsmittel-Abhängigkeit ihrer UV- und NMR-Spektren [1]. Dieser Befund regt zu einem weiteren Studium der Bindungsverhältnisse sowie Konfiguration und Konformation gekreuzt konjugierter Cyclononatetraen-Derivate an, wobei u.a. auch der Synthese entsprechender Homologe des Pentafulvalens [3] und Sesquifulvalens [4] Interesse zukommt. Eine Mitteilung von Anastassiou et al. [5] über Darstellung und Valenzisomerisierung des 9-(7-Cycloheptatrienyl)-all-cis-cyclonona-1.3.5.7-tetraens veranlaßt uns, über Synthese und Reaktionen des bisher unbekanntenen all-cis-9,9'-Bicyclonona-1.3.5.7-tetraenyls (2) [6] zu berichten.



Analog der Darstellung des 1,1'-Bicyclopentadienyls [3] aus Natrium-cyclopentadienid bildet sich der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (2) bei der Umsetzung des Lithium-cyclononatetraenids (1) [7] mit Jod (Mol-Verhältnis 2:1) oder Antimon-pentachlorid in Tetrahydrofuran bei -70°C und kann durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , basisch, Akt.-St. III) bei -25°C sowie anschließende Tieftemperatur-

kristallisation aus n-Pentan in ca. 30 proz. Ausbeute als schwach gelbe thermolabile und luftempfindliche Blättchen vom Schmp. 56-57 °C rein isoliert werden.

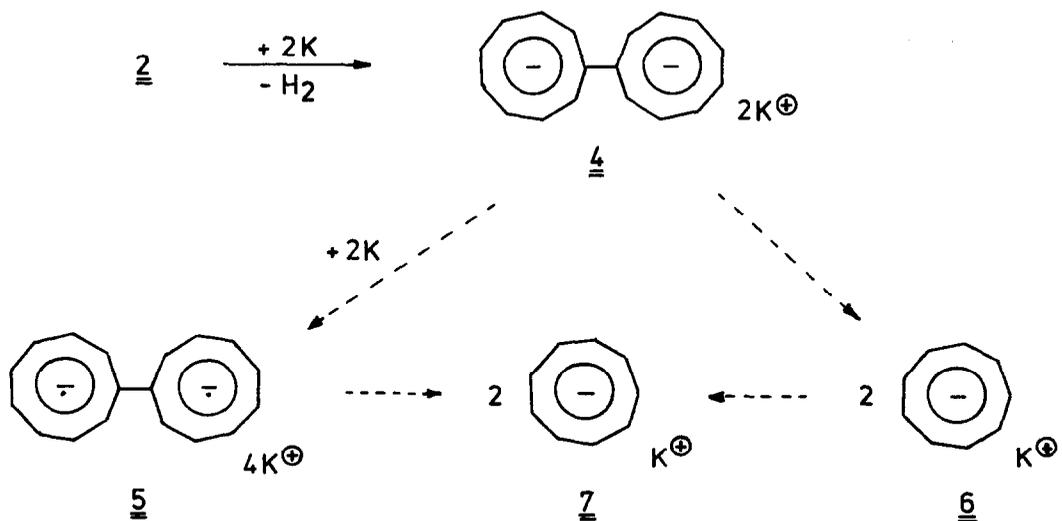
UV- und NMR-Spektren von 2 beweisen dessen Konstitution. Das UV-Spektrum (in n-Hexan bei -20 °C) gleicht dem des all-cis-Cyclononatetraens [8]. Es zeigt erwartungsgemäß nur eine Schulter bei 246 nm, mit einer im Vergleich zum monocyclischen Tetraen doppelten Extinktion ($\log \epsilon = 3.75$) und läßt damit auf eine Verknüpfung der beiden 9-gliedrigen Ringe an den sp^3 -Zentren schließen. In den 1H -NMR-Spektren von 2 (60 und 100 MHz, in CS_2 bei -20 °C) beobachtet man für die 16 olefinischen Protonen ein Multiplett zwischen $\tau = 4.20$ und 4.90, aus dem sich neben einem scharfen Signal bei $\tau = 4.43$ ein doppeltes Dublett bei $\tau = 4.76$ (4H) mit Linienaufspaltungen von 5.7 und 11.8 Hz heraushebt, von denen die größere für eine vicinale cis-Kopplung über eine Doppelbindung in ungesättigten 9-gliedrigen Ringen typisch ist. Die Absorption der Protonen in 9- und 9'-Stellung liegt als verbreitertes Triplet bei $\tau = 5.88$ mit einem Linienabstand von ca. 5 Hz. Im 25.2MHz- ^{13}C -PFT-NMR-Spektrum (in CS_2 /Aceton- d_6) treten im Absorptionsbereich von sp^2 -C-Atomen 4 gleich intensive Signale (127.8, 128.0, 130.6, 132.2 ppm; δ_C (TMS) = 0) auf, während die Absorption bei 43.8 ppm C-9 und C-9' zuzuordnen ist. Die geringe Linienzahl weist auf eine hohe Symmetrie von 2 hin und läßt auf das Vorliegen der all-cis-Konfiguration schließen.

2 unterliegt bei 0 °C langsam, bei 25 °C dagegen rasch einer für Cyclononatetraene charakteristischen Valenzisomerisierung [8,9] zum cis,cis-8.8'.9.9'-Tetrahydro-1.1'-biindenyl (3) (Ausbeute: 60-80 %; farblose Kristalle vom Schmp. 40-42 °C (aus n-Pentan)). Das UV-Spektrum von 3 (in n-Hexan) weist die typischen Absorptionsmaxima von cis-8.9-Dihydroindenen [7a] mit einer doppelten molaren Extinktion auf ($\lambda_{max} = 256$ nm ($\log \epsilon = 3.80$)(sh), 263 (3.89), 272 (3.86), 282 (3.59)(sh)). Das 100 MHz- 1H -NMR-Spektrum von 3 (in $CDCl_3$) entspricht hinsichtlich der chemischen Verschiebungen ($\tau = 4.2-4.7$ (m) (12 olefinische H), 6.4 (breites d; $J = 12$ Hz) (H-9, H-9'), 7.1-7.4(m) (H-1, H-1', H-8, H-8')) vollständig dem des cis-1-Methyl-8.9-dihydroindens [10]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 3 (in $CDCl_3$) zeigt dreizehn Absorptionen, die aufgrund der Intensitäten von achtzehn verschiedenartigen C-Atomen herrühren und - wie sich aus der Lage ergibt - sechs sp^3 - und zwölf sp^2 -C-Atomen zuzuordnen sind (39.6 (1), 39.8(1), 44.6 (2), 59.5 (1), 59.7 (1),

120.6 (3), 120.8 (1), 125.8 (1), 125.9 (1), 129.3 (2), 132.6 (1), 132.7 (2), 133.0 (1) ppm; $\delta_c(\text{TMS}) = 0$ ppm). Das paarweise Auftreten der Signale (Abstand 0-0.3 ppm) mit gleicher Intensität weist darauf hin, daß entsprechende C-Atome in den beiden cis-8.9-Dihydroindenyl-Resten von 3 diastereotop sind, während das Vorliegen eines 1:1-Gemisches zweier Isomere mit einem Symmetrieelement weniger wahrscheinlich ist.

Mit Kalium liefert 2 in Tetrahydrofuran bei -30°C quantitativ das Dikalium-all-cis-bicyclononatetraenid 4, das durch Ausfällen mit n-Pentan unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß als hellbraune fein kristalline, bei 0°C beständige Substanz isoliert werden kann. Das UV-Spektrum von 4 (in THF bei 20°C) läßt Absorptionsmaxima bei 273 nm ($\log \epsilon$ 4.99), 339 (4.07) und 371 (3.65) erkennen und weist damit auf eine elektronische Wechselwirkung der beiden durch je ein π -Elektronendoppelt stabilisierten Molekülteile hin. Das 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 4 (in THF- d_8) zeigt ein doppeltes Dublett bei $\tau = 2.84$ (Linienabstände ca. 5 und 15 Hz) (4H) und ein verbreitertes Singulett bei $\tau = 3.39$ (12H). Das ^{13}C -NMR-Spektrum (in THF- d_8) enthält vier Linien gleicher Intensität für die 16 Methin-C-Atome (110.4, 110.6, 115.5, 116.8 ppm) sowie ein Signal für die C-Atome 1 und 1' (129.4 ppm; $\delta_c(\text{TMS}) = 0$) und bestätigt damit die Struktur 4.

Überraschenderweise zerfällt 4 bei 20°C in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Kaliummetall langsam unter Spaltung der zentralen C-C-Bindung in Kalium-cyclo-



nonatetraenid (7) [7]. Ob bei dieser reduktiven Spaltung von 4 - in Analogie zur Reaktion des Cycloheptatrienid- und Fluorenid-Ions mit Alkalimetallen [11] - zunächst ein Trianion-Radikal oder gar das Tetraanion-Diradikal 5 gebildet werden bzw. 4 unmittelbar in das Radikal-Anion 6 zerfällt, konnte bisher nicht geklärt werden.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung dieser Untersuchung und der ALEXANDER VON HUMBOLDT-STIFTUNG für ein T. Nakazawa gewährtes Forschungsstipendium.

LITERATUR

- [1] K. Hafner u. H. Tappe, Angew. Chem. **81**, 217 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8**, 593 (1969); K. Hafner in: E.D. Bergmann u. B. Pullman "Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity", The Jerusalem Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971, S. 256.
- [2] M. Neuenschwander u. A. Frey, Chimia **28**, 117 (1974); ibid. **29**, 212 (1975).
- [3] W.v.E. Doering in "Theoretical Organic Chemistry", Kekulé Symposium, Butterworth, London 1959, S. 35; W.B. DeMore, H.O. Pritchard u. N. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5874 (1959); K.V. Scherer, ibid. **85**, 1550 (1963)
- [4] H. Prinzbach u. H. Knöfel, Angew. Chem. **81**, 900 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8**, 881 (1969); M. Neuenschwander u. W.K. Schenk, Chimia **26**, 194 (1972); W.K. Schenk, R. Kyburz u. M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975).
- [5] A.G. Anastassiou, E. Reichmanis u. R.C. Griffith, J.C.S. Chem. Commun. 1972, 913.
- [6] T.I. Ito, F.C. Baldwin u. W.H. Okamura (J.C.S. Chem. Commun. 1971, 1440) erhielten ein Tetrahydroderivat von 2 - das 3.3'-Bicyclonona-1.4.6-trienyl - durch Oxidation des Dilithium-homocyclooctatetraenids.
- [7] a) T.J. Katz u. P.J. Garrat, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5194 (1964); b) E.A. LaLancette u. R.E. Benson, ibid. **87**, 1941 (1965).
- [8] G. Boche, H. Böhme u. D. Martens, Angew. Chem. **81**, 565 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8**, 594 (1969).
- [9] P. Radlick u. G. Alford, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6529 (1969); A.G. Anastassiou, V. Orfanos u. J.H. Gebrian, Tetrahedron Lett. 1969, 4491.
- [10] P. Radlick u. W. Fenical, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1560 (1969).
- [11] N.L. Bauld u. M.S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5417 (1967); E.G. Janzen u. J.G. Pacifici, J. Organometal. Chem. **8**, 354 (1967).