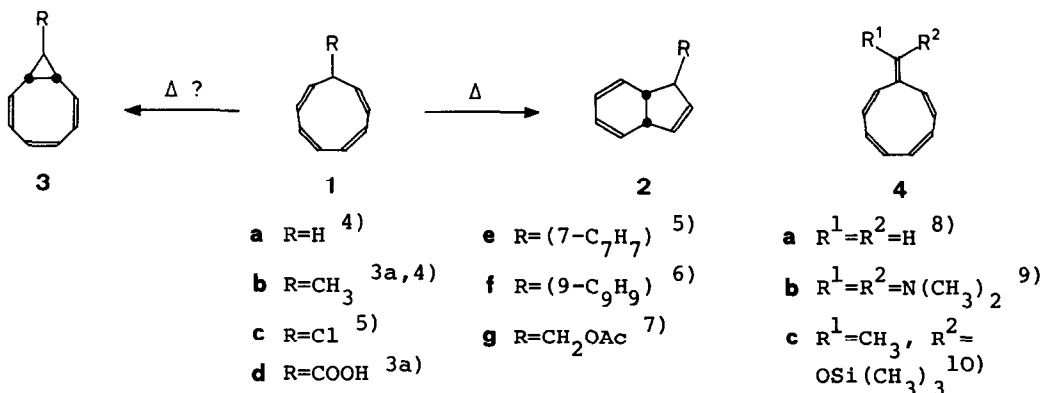


BICYCLO[6.1.0]NONA-2,4,6-TRIENE AUS CYCLONONATETRAENEN ¹⁾

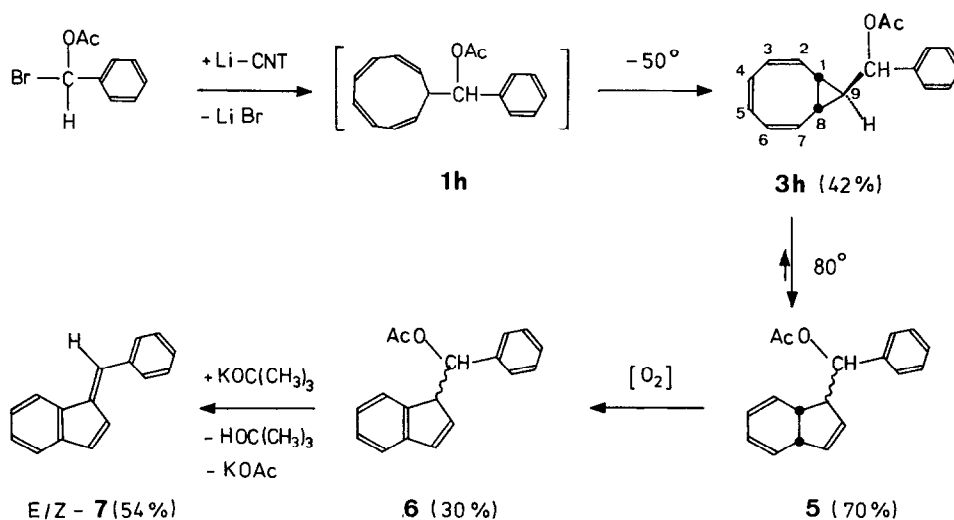
Markus Neuenschwander*, Werner Rutsch und Peter Engel ²⁾

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

Mit der Synthese von Cyclononatetraenid ³⁾ eröffnete sich 1963 ein akzeptabler Zugang zu Cyclononatetraenen, doch blieb bisher die Zahl der auf diesem Wege isolierten Verbindungen 1 bescheiden. Die beschränkte Anwendung von Cyclononatetraenen in der organischen Synthese hat zwei Ursachen: Einmal wird Cyclononatetraenid in mehreren Stufen aus Cyclooctatetraen bereitet, und zum andern gehen nichtanellierte Cyclononatetraene sehr leicht eine thermisch erlaubte Valenzisomerisierung zu Dihydroindenen **2** ein. Ein analoges Verhalten zeigen die bisher bekannten einfachen Nonafulvene **4a** bis **4c**, indem die thermische Stabilität der Fulvene durch die in der Reihe **4b** < **4c** < **4a** zunehmende Tendenz der Zyklisierung zu 1,2-Dihydro-1,2-benzofulvenen beeinträchtigt wird. Dagegen sind bisher keine thermisch induzierten Valenzisomerisierungen zu cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen **3** bekannt geworden.



10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven **4b**⁹⁾ sowie Nonafulven **4a**⁸⁾ zeigen ein stark unterschiedliches spektroskopisches Verhalten. Zur Klärung der Ursachen wären Verbindungen von Interesse, die einen sukzessiven Uebergang von **4a** zu der zwei Elektronendonator-Gruppen tragenden Verbindung **4b** ermöglichen. Bei Versuchen zur Realisierung dieses Projekts beobachteten wir in zwei Fällen eine überraschend leicht eintretende Valenzisomerisierung von Cyclo-nonatetraenen zu cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen **3**.



Die Uebertragung der von uns entwickelten Fulvensynthese¹¹⁾ auf 10-Phenyl-nonafulven ergab anstelle des erwarteten 9-(α -Acetoxybenzyl)cyclononatetraens **1h** selbst unterhalb -50° 9-anti-(α -Acetoxybenzyl)cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **3h**. Die Struktur von **3h** wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 1) weist auf die Anwesenheit eines Dreirings im Molekül hin: H-C(9) absorbiert als Triplett von Dubletts bei 1,02 ppm, während H-C(1) und H-C(8) diastereotop sind und bei 1,57 ppm liegen. Die durch Computer-Simulation bestätigte trans-Kopplung $J_{9,8}=J_{9,1}=5,5$ Hz sowie die cis-Kopplung $J_{1,8}=7,8$ Hz beweisen die Konfiguration der Substituenten am Dreiring.

Die Verbindung **3h** ist bei 20° während Stunden stabil. Erst bei mehrtägigem Erhitzen in CCl_4 auf 80° tritt, vermutlich über ein Gleichgewicht mit **1h**, Umlage-

nung zu **5** ein. **5** ist offensichtlich das thermodynamisch stabile Produkt und kann durch Dehydrierung und Eliminierung von Acetat ins 6-Phenyl-1,2-benzofulven **7** übergeführt werden.

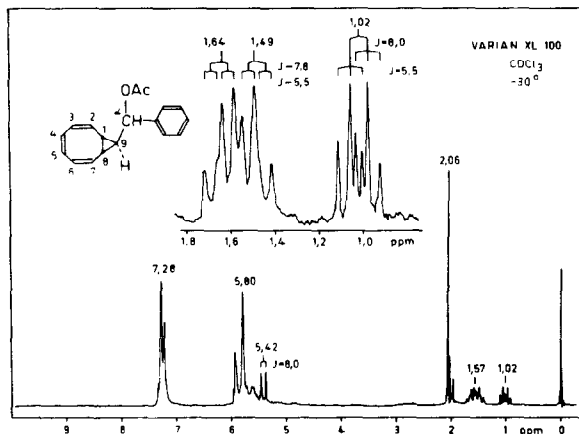
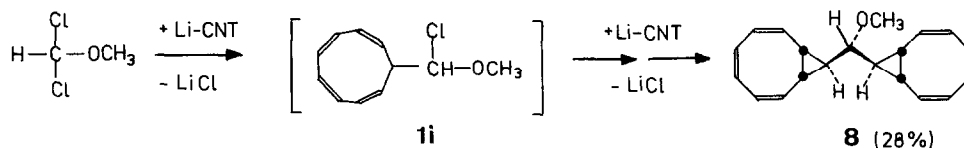


Fig. 1
¹H-NMR-Spektrum
von **3h**

Ebenso überraschend verläuft die Umsetzung von 1,1-Dichlor-dimethyläther mit Li-Cyclononatetraenid: Anstelle der erwarteten reaktiven Zwischenstufe **1i** erhält man mit 28% Ausbeute den bei 20° stabilen 1,1-Bis-(9-anti-cis-bicyclo [6.1.0]nona-2,4,6-trienyl)-dimethyläther **8**. Mechanistisch ist eine zweifache nucleophile Substitution von Halogen wenig wahrscheinlich. Dagegen ist denkbar, dass aus **1i** unter dem Einfluss von Cyclononatetraenid das gewünschte 10-Methoxy-nonafulven gebildet wird, welches in Stellung 10 Cyclononatetraenid addiert.



Die Struktur der Verbindung **8** wird durch spektroskopische Daten gestützt, aber erst durch die Röntgenstrukturanalyse eindeutig bewiesen (Fig. 2). Die beiden anti-konfigurierten Ringsysteme besitzen annähernd gleiche Struktur, sind jedoch nicht symmetrisch äquivalent. Die Achtringe nehmen eine Wannenkongformation ein. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass in Position 9 substituierte Cyclononatetraene **1** nicht nur die bekannte Valenzisomerisierung **1** → **2** eingehen, sondern in Abhängigkeit vom Substituenten R auch eine innermolekulare Zyklisierung zu cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen **3** eingehen können.

Obwohl der Prozess nicht symmetrieeerlaubt ist, verläuft er bei sehr tiefer Temperatur und unter kinetischer Kontrolle. Das bisherige Datenmaterial erlaubt noch keine Abschätzung der Faktoren, welche das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von 1 → 2 und 1 → 3 beeinflussen.

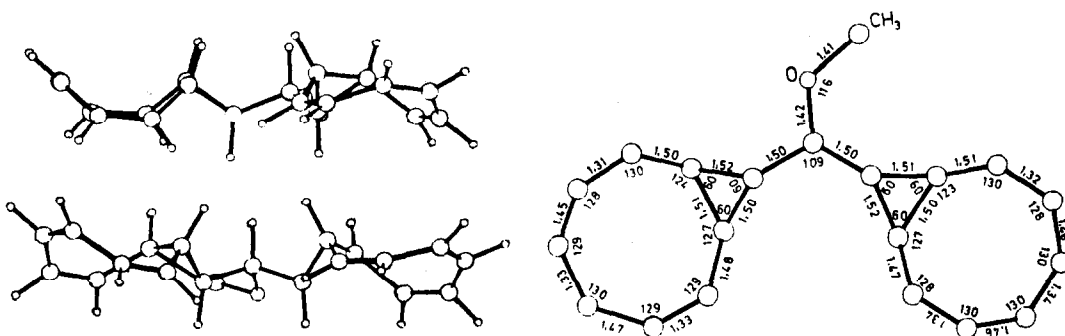


Fig. 2 Konfiguration und Konformation sowie Bindungsabstände und Bindungswinkel von **8**.

Literaturangaben und Fussnoten:

- 1) 21. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 20. Mitteilung: M.Neuenschwander und A.Frey, *Chimia* **31**, 333 (1977). Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.517-O.76) für die Unterstützung der Arbeit.
- 2) Mitteilung Nr. 296 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des mineralogisch-petrographischen Instituts, Universität Bern, Sahlistrasse 6, CH 3012 Bern.
- 3) a) T.J.Katz und P.J.Garratt, *J.Am.Chem.Soc.* **85**, 2852 (1963); *ibid.* **86**, 5194 (1964).
b) E.A.La Lancette und R.E.Benson, *J.Am.Chem.Soc.* **85**, 2853 (1963); *ibid.* **87**, 1941 (1965).
- 4) P.Radlick und G.Alford, *J.Am.Chem.Soc.* **91**, 6529 (1969).
- 5) A.G.Anastassiou, E.Reichmanis und R.C.Griffith, *J.C.S. Chem.Comm.* **1972**, 913;
A.G.Anastassiou und E.Yakali, *J.Am.Chem.Soc.* **93**, 3803 (1971).
- 6) K.Hafner, S.Braun, T.Nakazawa und H.Tappe, *Tetrahedron Letters* **1975**, 3507.
- 7) M.Neuenschwander und A.Frey, *Chimia* **28**, 117 (1974).
- 8) M.Neuenschwander und A.Frey, *Chimia* **28**, 119 (1974); *ibid.* **29**, 212 (1975).
- 9) K.Hafner und H.Tappe, *Angew.Chem.* **81**, 564 (1969); *Angew.Chem.Int. Ed.Engl.* **8**, 593 (1969).
- 10) G.Boche und F.Heidenrain, *Angew.Chem.* **90**, 290 (1978); *Angew.Chem.Int. Ed.Engl.* **17**, 283 (1978)
- 11) H.Schaltegger, M.Neuenschwander und D.Meuche, *Helv.Chim.Acta* **48**, 955 (1965),
R.Kyburz, H.Schaltegger und M.Neuenschwander, *ibid.* **54**, 1037 (1971),
M.Neuenschwander und R.Iseli, *ibid.* **60**, 1061 (1977).

(Received in Germany 30 October 1978)