

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigstenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

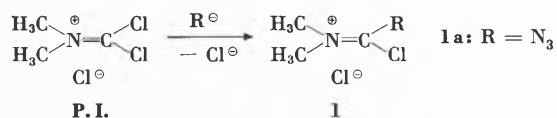
Functionalized Amide Chlorides: 5-Dimethylamino-1 H-Tetrazoles from N,N-Dimethyl-Azidochloromethylenimonium Chloride and Primary amines^{1*}

Summary

Sodium azide or trimethylsilylazide react with N,N-dimethylphosgenimonium chloride by monosubstitution yielding N,N-dimethylazidochloromethylen-imonium chloride which can be isolated. This compound is characterized both spectroscopically and by facile reactions with primary amines affording 1-substituted-5-dimethylamino-tetrazoles.

Versatile amide chlorides **1** where R themselves are reactive groups are accessible by chlorine substitution of phosgenimonium salt (**P.I.**)¹⁻³.

Thus azidophosgenimonium chloride **1a** is obtained by reacting **P.I.** with sodium azide or more conveniently



with trimethylsilylazide. **1a** represents a white hygroscopic solid soluble in dichloromethane and slightly in chloroform. It hydrolyses to the known N,N-dimethylcarbamoyl azide⁴. In accordance with its structure, the characteristic IR bands (CHCl₃) occur at 1640 (imonium group) and at 2140 to 2160 cm⁻¹ (azide).

The ¹³C NMR spectrum (CD₃CN, int. ref. TMS) displays one signal at δ = 158.0 ppm (the imonium carbon atom)

* Received March 11, 1975.

Table 1. Properties of tetrazoles 3

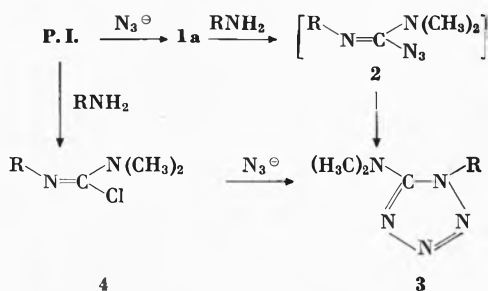
Compound 3	R	Yield (%)	M.P. (°C)	NMR (CDCl ₃ , ref. int. TMS, ppm)
a	C ₆ H ₅ —	71	110*	2.86 (s, 6H), 7.5 (s, 5H)
b	C ₆ H ₅ CH ₂ —	80	75	2.9 (s, 6H), 5.43 (s, 2H), 6.93 to 7.1 (m, 5H)
c	p-CO ₂ Et—C ₆ H ₄ —	90	114	1.45 (t, 3H, J = 7 Hz) 2.96 (s, 6H), 4.46 (q, 2H, J = 7 Hz) 7.58 (d, 2H, J = 8 Hz) 8.31 (d, 2H, J = 8 Hz)

* Lit. ⁵ indicates M.P. 110 to 111°C.

and another at $\delta = 42.7$ ppm (N-CH₃); $J_{13C-1H} = 145$ Hz.

The ¹H NMR (CD₃CN, int. ref. TMS) shows a singlet at $\delta = 3.45$ ppm.

Due to its amide chloride function, 1a condenses with primary amines in an overall reaction amounting to "dialkylamino-azido-methylenation". The azidoformamidines 2 formed cannot be isolated and rearrange immediately to 1-aryl(alkyl)-5-dimethylamino-tetrazoles 3.



Experimental

N,N-dimethylamino-azidochloromethyleniminium chloride 1a

To a suspension of 3.3 g (20 mmoles) of P. I. in 40 ml of dry CH₂Cl₂ is added 2.3 g (20 mmoles) of (CH₃)₃SiN₃ in 10 ml of dry CH₂Cl₂ at 0°C. The reaction mixture is stirred for about 30 min and filtered, then the majority of the solvent is evaporated at 0°C. 1a is precipitated with dry ether, collected and dried in vacuum. Yield: 2.7 g (80%).

General procedure for tetrazoles 3

From 1a:

The amine (20 mmoles) dissolved in 30 ml of dry CH₂Cl₂ and 7 g of Et₃N is added to a solution of 20 mmoles of 1a in 40 ml of dry CH₂Cl₂ at 0°C. The reaction mixture is stirred for 1 hour at room temperature, washed twice with 30 ml of H₂O. The organic layer is dried over MgSO₄, the solvent removed and the residue is decanted with a mixture of ether/pet. ether and recrystallized from aqueous methanol.

From chloroformamidines 4:

A solution of chloroformamidine 4 (20 mmoles) in 80 ml of dry CH₂Cl₂ is added to a saturated aqueous solution of NaN₃ (40 ml) at room temperature. The reaction mixture is stirred for 1 hour. The organic layer is decanted, dried over MgSO₄, the solvent removed, and the crude tetrazole is recrystallized from aqueous methanol.

H. G. Viehe and P. George

Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique
Place Louis-Pasteur 1
B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Bibliography

- 1 Phosgeniminium Chemistry, Part 13; Part 12, see ref. 2.
- 2 H. G. Viehe and Z. Janousek, *Angew. Chem.* 85 (1973) 837; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 12 (1973) 805.
- 3 Z. Janousek and H. G. Viehe, in *Chemistry of Iminium Salts* (H. Böhme and H. G. Viehe, Ed.), J. Wiley & Sons, Interscience Publishers, to be published in 1976.
- 4 E. Lieber, R. L. Minnis Jr. and C. N. R. Rao, *Chem. Rev.* 65 (1965) 385.
- 5 W. G. Finnegan, R. A. Henry and E. Lieber, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 779.

Formation constants and spectra of palladium (II) phenanthroline complexes containing additional ligands*

Summary

The addition of ammonia, pyridine, ethylenediamine and phenanthroline molecules as well as until three hydroxide ions to Pd phen²⁺ is studied.

The lemon-yellow palladium (II) aqua ion has a characteristic absorption spectrum with the molar extinction coefficient $\epsilon = 78$ at 379 nm, and a shoulder at 410 nm.

* Received March 15, 1975.

Since it can be formed from PdSO₄ in above 0.1 M perchloric acid, it became possible to study the formation¹ of ammonia complexes (with $\log K_n = 9.6, 8.9, 7.5$ and 6.8) and ethylenediamine complexes ($\log K_2 = 18.4$; $\log K_1$ cannot be measured, but is above 20) in 1 molar NaClO₄ at 25°C. It is known from the preparative studies of Livingstone² that many PdphenX₂^{2-z} can be formed with unidentate ligands X^{-z}. It is not

trivial that $[\text{Pd phen}_2](\text{ClO}_4)_2$ also can be prepared, since a long series of $\text{M phen}_2 \text{X}_2^+$ ($\text{M} = \text{Cr, Co, Rh, Ir}$) are known³ exclusively as *cis*-isomers. The reluctance of two bidentate heterocyclic ligands to be coplanar can also be observed^{4,5} in the crystal structure of the 2,2'-dipyridyl complex $[\text{Pd dip}_2](\text{NO}_3)_2$. Lene Rasmussen and one of us⁶ studied near-ultraviolet spectra of 1,10-phenanthroline complexes with the two residual coordination positions occupied by two ammonia, two pyridine, one ethylenediamine or one glycinate ligand. A comparatively weak internal transition in the phenanthroline ligand roughly coincides with the $4d^8$ transitions from the four filled $4d$ -like orbitals^{1,7} to the empty $(x^2 - y^2)$.

It is not possible to study the mixed phenanthroline complexes in a strong salt medium because no anion is known to produce readily soluble salts. We were compelled to use the moderately soluble $[\text{Pd phen}(\text{NO}_3)_2]$ in water (whereas $[\text{Pd phen}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ is about 100 times less soluble) without additional nitrate. It cannot be excluded that the formation constants given in Table 1 are somewhat underestimated because of competition of nitrate for the positions occupied by the two water molecules in the aquaion. The ammonia constants $\log K_1 = 7.45$ and $\log K_2 = 6.3$ obtained by titration curves ($pK = 9.27$ of NH_4^+) are close to $\log K_3$ and $\log K_4$ in the ammonia system¹. The almost as large $\log K_1 = 7.02$ and $\log K_2 = 6.18$ for adding pyridine represent a deviation from Jannik Bjerrum's rule, indicating the particularly soft behaviour⁷ of Pd(II). Also $\log K_1 = 17.8$ for ethylenediamine is comparable to 18.4 for binding the second ligand¹ in Pd en^{+2} . The approximate value $\log K_2 = 9.4$ for Pd phen_2^{+2} in dilute aqueous solution ($pK = 4.95$ of phenH^+) is considerably smaller, illustrating the steric hindrance. There are several reasons to believe that $\log K_1$ is well above 20. Thus, boiling of yellow $[\text{Pd en Cl}_2]$ with strong hydrochloric acid produces brownish brick-red $\text{enH}_2(\text{PdCl}_4)$ assisted by $\log \beta_4 = 13$ of PdCl_4^{-2} whereas $[\text{Pd phen Cl}_2]$ is not decomposed. The photo-electron spectra of various crystalline $[\text{Pd phen X}_2]$ have been measured⁸.

Table 1. Formation constants in dilute aqueous nitrate solutions at 25°C

$\text{Pd phen}(\text{OH})_n^{2-n}$	$\log K_1 = 14.0 - 3.3 = 10.7$
	$\log K_2 = 14.0 - 5.9 = 8.1$
	$\log K_3 = 14.0 - 9.6 = 4.4$
$\text{Pd phen}(\text{NH}_3)_n^{+2}$	$\log K_1 = 7.45$
	$\log K_2 = 6.3$
$\text{Pd phen}(\text{py})_n^{+2}$	$\log K_1 = 7.02$
	$\log K_2 = 6.18$
$\text{Pd phen}(\text{en})^{+2}$	$\log K_1 = 17.8$
Pd phen_2^{+2}	$\log K_2 \cong 9.4$

The yellow crystals⁶ of $[\text{Pd phen}(\text{OH})_2]$ are fairly soluble in water. However, they decompose after a day or two to an orange-red oil which is probably a bridged

polymer. Titration curves (both in acidic and alkaline direction) show three consecutive pK values separated by about 3 units each. In particular, the hypothesis⁶ of a monomeric anion $\text{Pd phen}(\text{OH})_3^-$ has been confirmed. Fig. 1 shows the near-ultraviolet spectra of this

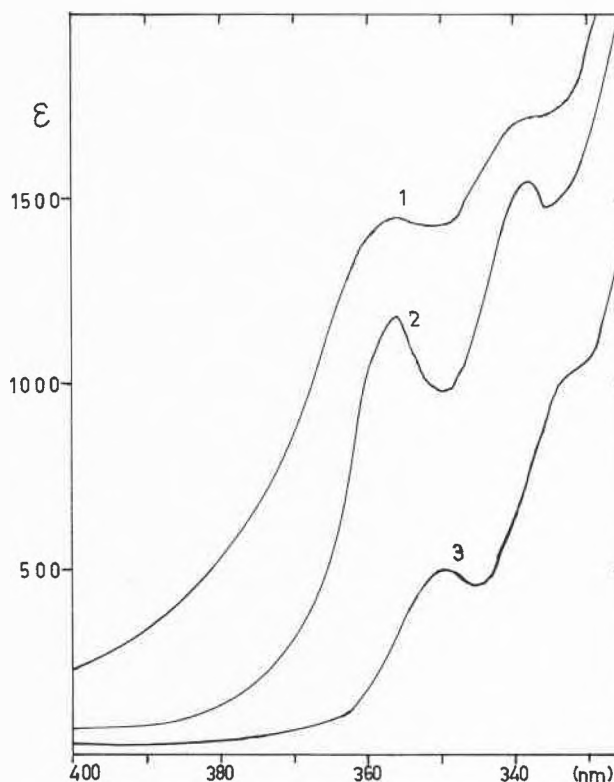


Figure 1. Absorption spectra between 400 and 325 nm of

- 1: $[\text{Pd phen}(\text{OH})_2]$ dissolved in water
- 2: same in 0.01 M NaOH forming $\text{Pd phen}(\text{OH})_3^-$
- 3: $[\text{Pd phen}(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ in 1 M NH_3

and related species. It is not the first time that five-coordination has been reported; halides X^- seem⁹ to form $\text{Pd phen}_2 \text{X}^+$ and $\text{Pd dip}_2 \text{X}^+$ in nitromethane solution. Nevertheless, multidentate amines^{7,10,11} do not normally exceed the coordination number 4 though it is striking^{1,7} how the wave-numbers of Pd(II) are twice those of corresponding copper(II) complexes and the intensities much higher, suggesting deviations on an instantaneous picture¹² from co-planar, quadratic behaviour. The two first pK values, 3.3 and 5.9, are slightly lower than of water in the diethylenetriamine complex¹⁰, but distinctly higher than of the aqua ion itself.

The complex formation constants do not suggest a strong *trans*-influence from the phenanthroline ligand, though this question may be mixed up with the strongly hydrophobic character of the aromatic rings.

Details of the experimental work will be given in a thesis by V. P.

Vanaja Parthasarathy and Christian K. Jørgensen

Département de Chimie minérale et analytique
Université de Genève, CH-1211 Geneva 4

References

- 1 L. Rasmussen and C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2313.
- 2 S. E. Livingstone, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales* 85 (1952) 151 and 86 (1952) 32.
- 3 P. Andersen and J. Josephsen, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 3255.
- 4 A. J. Carty and P. C. Chieh, *Chem. Commun.* (London) 1972, 158.
- 5 M. Hinamoto, S. Ooi and H. Kuroya, *Chem. Commun.* (London) 1972, 356.
- 6 L. Rasmussen and C. K. Jørgensen, *Inorg. Chim. Acta* 3 (1969) 547.
- 7 C. K. Jørgensen, *Topics in Current Chemistry* 56 (1975).
- 8 C. K. Jørgensen and H. Berthou, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 38 (1972) No. 15.
- 9 S. E. Livingstone and B. Wheelahan, *Austral. J. Chem.* 17 (1964) 219.
- 10 L. Rasmussen and C. K. Jørgensen, *Inorg. Chim. Acta* 3 (1969) 543.
- 11 H. Manohar and D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 519.
- 12 C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.

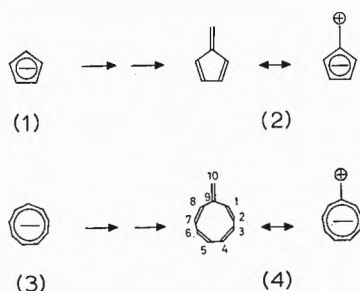
Nonafulven: chemischer und spektroskopischer Strukturbeweis*, **

Summary

Nonafulvene (4) has been prepared by reaction of lithium cyclononatetraenide with acetoxybromomethane at low temperatures, giving 9-acetoxymethyl-cyclononatetraene (7), followed by elimination of acetic acid with KOC (CH₃)₃. The structure of nonafulvene has been established by chemical evidence [valence isomerisation of (4) and (7) to the appropriate dihydro-indenes (10) and (8), followed by oxidation to benzofulvene (11) and acetoxymethyl-indene (9) respectively] as well as by spectroscopic methods. Some interesting features of the ¹H- and ¹³C-NMR-spectra of nonafulvene are discussed.

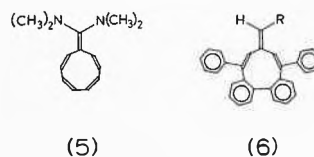
Einleitung

Die zyklisch gekreuzt konjugierten π -Elektronen-Systeme des Pentafulvens (2) und des Nonafulvens (4) stehen auf Grund ähnlicher Ladungsdichteverteilung in enger elektronischer Beziehung. Für beide nicht alternierenden Verbindungen wird ein Dipolmoment vorausgesagt, wobei Fünfring und Neunring partiell negativ geladen sind. Diese Erwartung wird im Falle des Pentafulvens bestätigt, allerdings ist das Dipolmoment des Grundkörpers mit 0,42 D recht klein².



Die enge Verwandtschaft der beiden Verbindungen (2) und (4) äußert sich nicht nur in den Grundzustandseigenschaften, sondern auch in ihrer synthetischen Zugänglichkeit: zahlreiche Synthesen von Pentafulvenen nehmen ihren Ausgang von Cyclopentadieniden. Die frühe Entdeckung des Cyclopentadienyl-Anions (1) durch Thiele im Jahre 1901³ dürfte denn auch den wesentlichen Anstoß zur eingehenden Erforschung von

Pentafulvenen gegeben haben; die Resultate dieser Arbeiten sind bereits in mehreren Übersichtsartikeln und Monographien⁴ zusammengefaßt worden. Andererseits konnte die Vorstufe von Nonafulven, Lithium-cyclononatetraenid, erst 1965 durch Katz⁵ und Benson⁶ zugänglich gemacht werden. Ferner war zu erwarten, daß sowohl die bei der Umsetzung von Cyclononatetraenid mit geeigneten Elektrophilen anfallenden substituierten Cyclononatetraene wie auch die daraus durch Eliminierung bereiteten Nonafulvene sehr leicht zu substituierten Dihydroindenen bzw. Dihydro-benzofulvenen zyklisieren würden. In der Tat beträgt die Halbwertszeit des erst 1969 in Lösung bereiteten Cyclononatetraens⁷ bei 35° nur 16 Minuten. Damit wird verständlich, weshalb über die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von Nonafulvenen ungleich viel weniger bekannt ist als über die des Fünfring-Analogen (2).

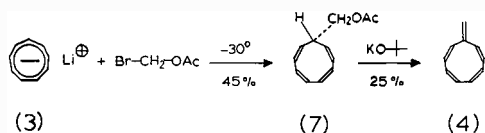


Als erste Verbindung des Typs (4) konnte von Hafner und Tappe^{8,9} 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (5) dargestellt werden, das aber trotz der beiden stabilisierenden Elektronendonatorgruppen am exocyclischen C-Atom bereits langsam bei 20°, dagegen sehr rasch bei 60°, intramolekulare Valenzisomerisierung eingeht. Rabinovitz und Gazit¹⁰ synthetisierten eine Reihe von anellierten Nonafulvenen des Typs (6). Das Dipolmoment von 2,7 D des 10-Dimethylaminoderivats [6, R = N(CH₃)₂] lehrt, daß dipolare Grenzstrukturen am Grundzustand der Verbindung beteiligt sind; es ist aber deutlich kleiner als dasjenige ähnlich anellierter Pentafulvene. Erwähnenswert sind ferner zwei von Garratt und Knapp synthetisierte anellierte Nona-heptafulvalene¹¹, bei welchen es sich um nichtplanare, nicht-aromatische Moleküle zu handeln scheint.

* Eingegangen am 25. März 1975.

** 15. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 14. Mitteilung: ¹.

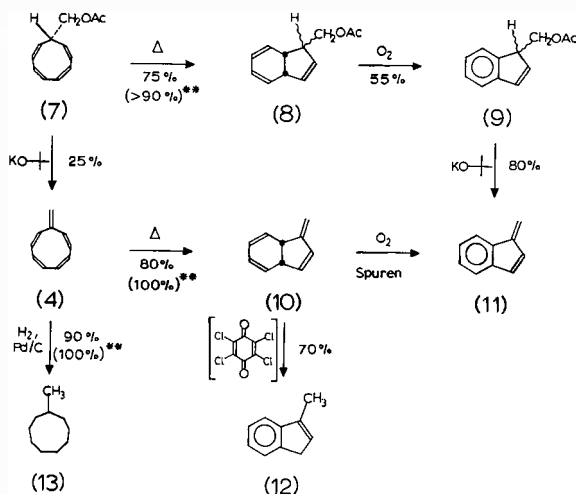
Synthese von Nonafulven (4)



Kürzlich berichteten wir über die erfolgreiche Isolierung des unsubstituierten Nonafulvens (4)¹². Die Verbindung wurde nach einem schonenden Verfahren dargestellt, das sich zur Synthese von Pentafulvenen¹³ mehrfach bewährt hatte, aber auch auf die reaktiven Vertreter Heptafulven und Sesquifulvalen^{14, 1} ausgedehnt worden war: Die Umsetzung von Lithium-cyclononatetraenid (3) mit Acetoxybrommethan führt bei -40 bis -25° mit 45% Ausbeute zu 9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen (7), die nachfolgende Eliminierung von Essigsäure mittels Kalium-*t*-butylat mit 25% Ausbeute zu Nonafulven (4). Die bei tiefer Temperatur kristalline (Smp. -27°) farblose Verbindung wurde durch spektroskopische Daten charakterisiert: Auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte das valenzisomere Dihydrobenzofulven ausgeschlossen werden, während vor allem das zeitabhängige UV-Spektrum eine ausgeprägte Reaktivität der Verbindung anzeigt.

Zur zweifelsfreien Absicherung des postulierten Grundkörpers (4) waren ergänzende chemische und spektroskopische Untersuchungen notwendig, deren Resultate wir im folgenden kurz diskutieren*.

Chemischer Strukturbeweis



9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen (7) sowie Nonafulven (4) sind sehr reaktive Verbindungen, die beide mit nahezu quantitativer Ausbeute die erwartete disrotatorische Valenzisomerisierung zu 3-Acetoxy-methyl-3a,

7a-dihydroinden (8) bzw. Dihydrobenzofulven (10) eingehen. Bei $+10^\circ$ und in Deuteriochloroform beträgt die Halbwertszeit laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum etwa 30 Minuten für die Reaktion (7) \rightarrow (8), dagegen nur 12 Minuten für den zweiten Prozeß. Die Zyklisierungsgeschwindigkeit scheint lösungsmittelabhängig zu sein: So ergibt die UV-Verfolgung der Reaktion (7) \rightarrow (8) in *n*-Hexan eine Halbwertszeit von etwa 140 Minuten, diejenige des Prozesses (4) \rightarrow (10) einen Wert von etwa 60 Minuten.

Die Oxidation der bicyklischen Produkte (8) bzw. (10) führt mit guter Ausbeute zu 3-Acetoxy-methyl-inden (9) bzw. nur in Spuren zum bekannten Benzofulven (11), das sich der Isolierung weitgehend durch Polymerisation entzieht. Durch Umsetzung von 3-Acetoxy-methylinden (9) zu Benzofulven kann der Kreis geschlossen werden. Versuche zur Oxidation von (10) mit Chloranil bei 25° zeigten, daß unter den gewählten Bedingungen – vermutlich als Folge einer Reihe von 1,5-H-Verschiebungen – 1-Methyl-inden (12) gebildet wird. Die katalytische Hydrierung von Nonafulven (4) führt zu Methyl-cyclononan (13) dessen Daten mit Literaturwerten befriedigend übereinstimmen.

Die Verbindungen (4) und (7) bis (13) wurden spektroskopisch vollständig charakterisiert ($^1\text{H-NMR}$, IR, UV, MS), die analytischen Daten bzw. die Molekülionen der bei Hochauflösung gefahrenen Massenspektren ergaben korrekte Summenformeln. Außerdem waren die Spektren der Verbindungen (9) und (11) mit denjenigen unabhängig bereiteter Proben¹⁵ identisch. Damit konnte die Struktur von 9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen (7) sowie von Nonafulven (4) auf chemischem Wege gesichert werden.

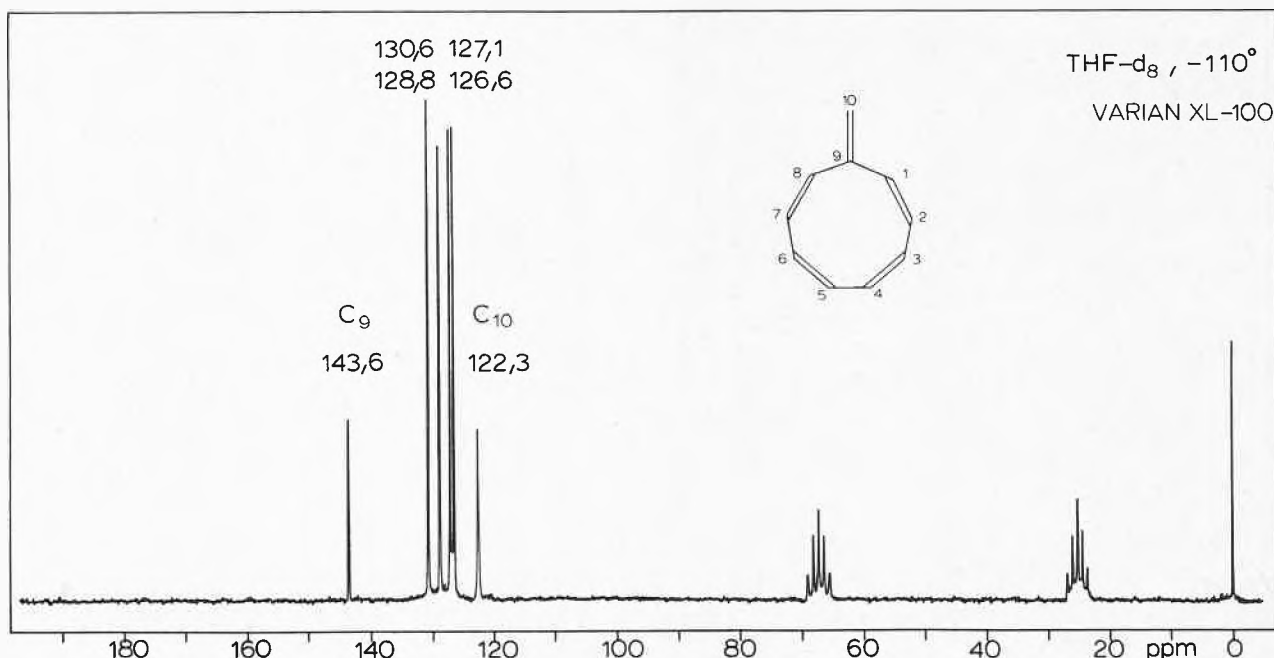
Spektroskopischer Strukturbeweis

Die Struktur von Nonafulven war bisher¹² aus spektroskopischen Daten abgeleitet worden (MS, UV, $^1\text{H-NMR}$): Das Massenspektrum bestätigt (bei Hochauflösung) die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$. Das UV-Spektrum der praktisch farblosen Verbindung ist auffallend einfach: es enthält nur eine intensive Bande bei 255 nm. Im Vergleich zu 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven^{8, 9} ist der hypsochrome Shift von 75 nm durchaus vernünftig. Die ausgeprägte hypsochrome Verschiebung von rund 250 nm gegenüber der bei planarer Geometrie berechneten längstwelligen Bande* (501 nm!) weist aber darauf hin, daß Nonafulven nicht planar ist. – Das bei -25° registrierte IR-Spektrum macht wahrscheinlich, daß die Neunring-Doppelbindungen *cis*-Konfiguration aufweisen: Während der Bereich der Beugeschwingung (a. d. E.) *trans*-konfigurierter Olefine leer ist, liegt eine intensive IR-Absorption bei 746 cm^{-1} .

* Eine ausführliche Publikation soll in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

** In Klammern: spektroskopisch ermittelte Ausbeuten.

* Die Erfahrung zeigt, daß die nach dem einfachen HMO-Modell berechnete längstwellige Bande¹⁶ von Fulvenen recht gut mit dem Experiment übereinstimmt: die experimentellen (berechneten) Werte betragen für Pentafulven 362 nm (366 nm), für Heptafulven 423 nm (441 nm), dagegen für Nonafulven 255 nm (501 nm)!

Abb.1. ¹³C-NMR-Spektrum von Nonafulven (4)

Für die Struktur der Verbindung sind vor allem die NMR-Spektren aufschlußreich: Das ¹H-NMR-Spektrum enthält – neben dem komplexen Multipllett von 8 Vinylprotonen bei 6,4 bis 5,5 ppm – ein Singulett der exozyklischen Vinylprotonen bei 5,18 ppm. Beim Vergleich der Signallagen der Protonen H-C(2) bis H-C(7) von Nonafulven (4) und 9-Acetoxymethyl-cyclononatetraen (7) ergibt sich kein Hinweis auf die Existenz eines diamagnetischen Ringstromes.

Das protonenrauschentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von Nonafulven (Abb.1) ist durch 6 Signale im Vinyl-C-Bereich charakterisiert. Davon können auf Grund der Signallage bzw. durch Off-Resonanz-Entkopplung C(9) und C(10) leicht zugeordnet werden: Das Signal von C(10) liegt – verglichen mit den berechneten Werten^{17, 18} – bei überraschend hoher Frequenz und erreicht mit 122,3 ppm annähernd die Absorptionslage des exozyklischen C-Atoms von Pentafulven (123,4 ppm)^{19, 20}. Im Gegensatz zu Pentafulvenen weicht dagegen C(9) ebenfalls von der berechneten Signallage (rund 151 ppm) ab und liegt mit 143,6 ppm bei deutlich zu kleiner Frequenz.

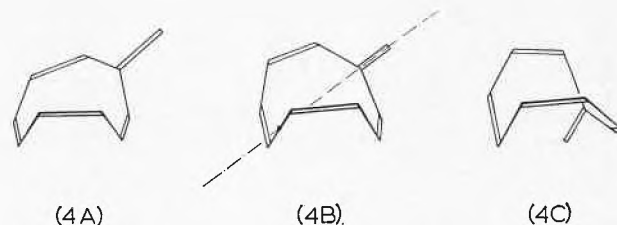
Auf Grund des UV-Ergebnisses, das auf eine nichtplanare Geometrie von Nonafulven hinweist, war die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von großem Interesse. Dies um so mehr, als Hafner und Tappe^{8, 9} eine ausgeprägte Temperatur- und Solvens-Abhängigkeit der UV- und NMR-Spektren von 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (5) festgestellt hatten.

Im Gegensatz zu (5) zeigen die NMR-Spektren von Nonafulven (4) zwischen +10° und -40° (¹H-NMR) bzw. -20° und -110° (¹³C-NMR) keine Temperaturabhängigkeit von Signallagen oder Signalförmigkeiten. Dies ist vor allem für die ¹³C-NMR-Spektren überraschend,

wo oft Konformerengleichgewichte erfaßt werden können, die durch recht kleine freie Aktivierungsenthalpien gekennzeichnet sind*.

Eine spekulative Erklärung geht dahin, daß das nichtplanare Nonafulven in einer 1:1-Population zweier enantiomerer Konformerer 4A und 4C existiert. In jedem Konformeren sind Paare von Ring-C-Atomen bzw. die exozyklischen H-Atome diastereotop. Durch eine Drehung der exozyklischen Methylengruppe, die über 4B führt, kann 4A in 4C übergeführt werden. Bei genügend kleinerer Aktivierungsenergie des Prozesses 4A ⇌ 4C* werden Paare von Ring-C-Atomen bzw. die Protonen H-C(10)/H'-C(10) im Mittel äquivalent.

Andererseits darf auch die Möglichkeit nicht außer acht gelassen werden, daß 4B die energieärmste Konformation ist (oder alle drei Konformere am Gleichgewicht 4A ⇌ 4B ⇌ 4C beteiligt sind): 4C besitzt eine C₂-Symmetrieachse, die durch die exozyklische Doppelbindung verläuft und die Bindung C(4)–C(5) halbiert: durch Drehung um 180° werden Paare von Ring-C-Atomen ineinander übergeführt.



* Nimmt man an, daß bei sehr tiefer Temperatur die Signale mindestens zweier Ring-C-Atome [z. B. C(1) und C(8)] um 5 ppm oder rund 125 Hz separiert sind, dann muß der Prozeß, der zur Äquivalenz von Paaren von Ring-C-Atomen führt, eine freie Aktivierungsenergie von weniger als 7 kcal/Mol aufweisen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.1080.74) für die Unterstützung der Arbeit, der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die großzügige Überlassung von Cyclooctatetraen, Herrn Dr. F. W. Wehrli (Varian AG, Zug) für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

M. Neuenchwander und A. Frey

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

Literaturverzeichnis

- 1 W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975), im Druck.
- 2 P. A. Baron, R. D. Brown, F. R. Burden, P. J. Dommille und J. E. Kent, *J. Mol. Spectrosc.* 43 (1972) 401.
- 3 J. Thiele, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 34 (1901) 69.
- 4 Vgl. z. B. P. Yates, Fulvenes, in *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, 1968; D. Lloyd, *Carbocyclic Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier, 1966; E. D. Bergmann, Fulvenes and Substituted Fulvenes, *Chem. Rev.* 68 (1968) 41.
- 5 T. J. Katz und P. J. Garratt, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2852; *ibid.* 86 (1964) 5194.
- 6 E. A. La Lancette und R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2853; *ibid.* 87 (1965) 1941.
- 7 P. Radlick und G. Alford, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 6529; C. Boche, H. Böhme und D. Martens, *Angew. Chem.* 81 (1969) 565; A. G. Anastassiou, V. Orfanos und J. H. Gebrian, *Tetrahedron Letters* 1969, 4491.
- 8 K. Hafner und H. Tappe, *Angew. Chem.* 81 (1969) 564.
- 9 K. Hafner, in *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity*, The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem 1971, S. 256.
- 10 M. Rabinovitz und A. Gazit, *Tetrahedron Letters* 1972, 721.
- 11 P. J. Garratt und K. A. Knapp, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1971, 1084.
- 12 M. Neuenchwander und A. Frey, *Chimia* 28 (1974) 117, *ibid.* 119.
- 13 H. Schaltegger, M. Neuenchwander und D. Meuche, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; H. Schaltegger, H. Brändli und M. Neuenchwander, *Chimia* 20 (1966) 246; R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037; M. Neuenchwander, R. Iseli und P. Schmoker, *Chimia* 28 (1974) 60; M. Neuenchwander, H. P. Fahrni, H. Lehmann und R. Vögeli, *Chimia* 28 (1974) 115.
- 14 M. Neuenchwander, W. K. Schenk und R. Kyburz, *Chimia* 25 (1971) 361; M. Neuenchwander und W. K. Schenk, *Chimia* 26 (1972) 194.
- 15 M. Neuenchwander, H. P. Fahrni, H. Lehmann und R. Vögeli, *Chimia* 28 (1974) 115.
- 16 E. Heilbronner und F. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Band 3, Verlag Chemie; E. Heilbronner und F. Brogli, persönliche Mitteilung.
- 17 G. B. Savitsky und K. Namikawa, *J. Physic. Chem.* 68 (1964) 1956.
- 18 D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2757.
- 19 R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 847.
- 20 R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenchwander und W. von Philipsborn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 595; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 13 (1974) 551.

Versuche zur Darstellung von Triafulven und Calicen*, **

Summary

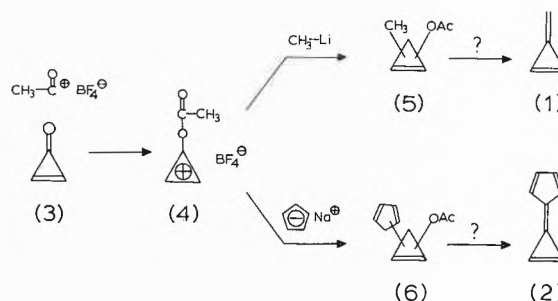
Several attempts to realise the synthesis of triafulvene (1) and calicene (2) were, so far, unsuccessful. The reaction of a mixture of dichloro-cyclopropenes (7) with methyl-lithium and sodium cyclopentadienide gives 1-chloro-3-methyl-cyclopropene (8) and 1-chloro-3-cyclopentadienyl-cyclopropene (9) with 10 and 20% yield respectively. Both compounds are extremely sensitive towards temperature and traces of acid.

Einleitung

Dreiring-Fulvene und -Fulvalene sind mit den entsprechenden Siebenring-Derivaten eng verwandt. Nicht nur zeigen Berechnungen ähnliche Ladungsdichteverteilungen an (Dreiringe und Siebenringe weisen eine positive Partiaalladung auf): beide Verbindungsklassen werden durch Substituenten in gleicher Weise stabilisiert und oft nach ähnlichen Syntheseprinzipien hergestellt².

Nachdem kürzlich die reaktiven Grundkörper Heptafulven und Sesquifulvalen nach einer einfachen Synthese mit überraschend guten Ausbeuten isoliert worden waren³, schien es naheliegend, das Verfahren auf Triafulven (1) und Calicen (2) zu übertragen. Die Arbeiten wurden durch die Synthese⁴ und Isolierung⁵ von Cyclopropenon (3) durch Breslow und Mitarbeiter wesentlich erleichtert.

Der Syntheseplan sah vor, Cyclopropenon (3) mit Acetyl-fluoroborat⁶ zu Acetoxy-cyclopropenyl-ium-fluoroborat (4) umzusetzen, durch Reaktion mit Methyl-lithium bzw. Natrium-cyclopentadienid die Acetoxy-alkyl-cyclopropene (5) bzw. (6) zu gewinnen und – z. B. durch Kurzzeit-Thermolyse – in die gewünschten Grundkörper (1) und (2) überzuführen.



Versuche zur Synthese von (1) und (2)

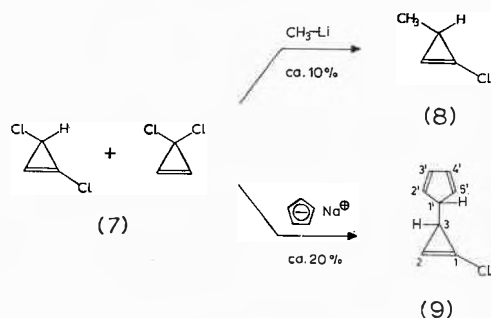
Einleitende Versuche zeigten, daß der Syntheseplan in der oben formulierten Fassung nicht realisierbar ist: Wohl setzt sich Acetyl-fluoroborat mit Cyclopropenon bei -78° sehr leicht um, doch zeigen die Entwicklung von BF_3 und die Identifizierung von Acetylfluorid und

* Eingegangen am 25. März 1975.

** 16. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 15. Mitteilung: ¹.

Cyclopropenon im Reaktionsansatz an, daß (4) bei -80° nicht stabil ist und in die Komponenten Cyclopropenon, BF_3 und Acetylfluorid disproportioniert.

Dagegen war der Versuch erfolgreich, das Gemisch von 1,3- und 3,3-Dichlor-cyclopropen (7) direkt mit Methyl-lithium bzw. Natrium-cyclopentadienid umzusetzen:



Eine Suspension von Methyl-lithium in abs. CH_2Cl_2 wird bei -78° mit einer auf -78° gekühlten Lösung von Dichlor-cyclopropen (7) in abs. CH_2Cl_2 versetzt. Bei nachfolgendem Erwärmen auf -50 bis -40° tritt die Reaktion ein; nach anschließender Destillation im Hochvakuum bei -50° erhält man eine Lösung des Reaktionsprodukts in CH_2Cl_2 , dessen Hauptprodukt laut NMR- und IR-Spektrum aus 1-Chlor-3-methyl-cyclopropen (8) besteht*.

In analoger Weise wird eine Lösung des Isomeregemischs (7) in Petroläther bei -80° mit Natrium-cyclopentadienid in abs. Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach

* Eine weitere Reinigung ist wegen der ähnlichen Siedepunkte von Substanz und Lösungsmittel sowie wegen der großen Reaktivität von (8) nicht möglich.

Tiefemperatur-Chromatographie und Kugelrohrdestillation (10^{-4} Torr/ -40°) isoliert man (9) als blaßgelbes Öl.

Strukturbeweis von (9)

Die spektroskopischen Daten der Chlor-alkyl-cyclopropene sollen am Beispiel von (9) kurz erläutert werden; sie zeigen, daß der Verbindung die Struktur eines 1-Chlor-3-cyclopenta-2',4'-dienyl-cycloprop-1-ens (9) zukommt*. Zunächst bestätigen das Massenspektrum und die korrekten analytischen Daten die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}$. Die intensive Bande bei 1720 cm^{-1} im IR-Spektrum ist der Streckschwingung der Dreiring-Doppelbindung zuzuordnen, die vergleichsweise hohe Wellenzahl dürfte auf eine Frequenzaufspaltung infolge Kopplung mit der C-Cl-Streckschwingung zurückzuführen sein. Das UV-Spektrum enthält in *n*-Hexan eine intensive Bande bei 254 nm ($\epsilon = 4000$). Lage und Intensität der Bande sind mit dem längstwelligen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des Cyclopentadien-Chromophors zu vereinbaren.

Besonders instruktiv ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1). Es enthält ein Dublett von Dubletten bei $6,93\text{ ppm}$, das dem Dreiring-Vinylproton H-C(2) zugeordnet werden kann. Die Kopplung von $1,6\text{ Hz}$ entspricht $J_{2,3}$. Folglich liegt H-C(3) bei $2,06\text{ ppm}$. Die große Kopplung dieses Signals von $5,3\text{ Hz}$ zeigt ein weiteres vicinales Proton an. Dies bedeutet, daß der Cyclopentadienring an C(1') ein Proton tragen muß, das in der Tat als Dublett von Multipletten bei $3,04\text{ ppm}$ absorbiert: die Verwischung des Signals ist auf Kopplungen mit den

* Analoges gilt für (8): Das NMR-Spektrum lehrt, daß Cl an C(1), dagegen die Methylgruppe an C(3) des Cyclopropenrings sitzt.

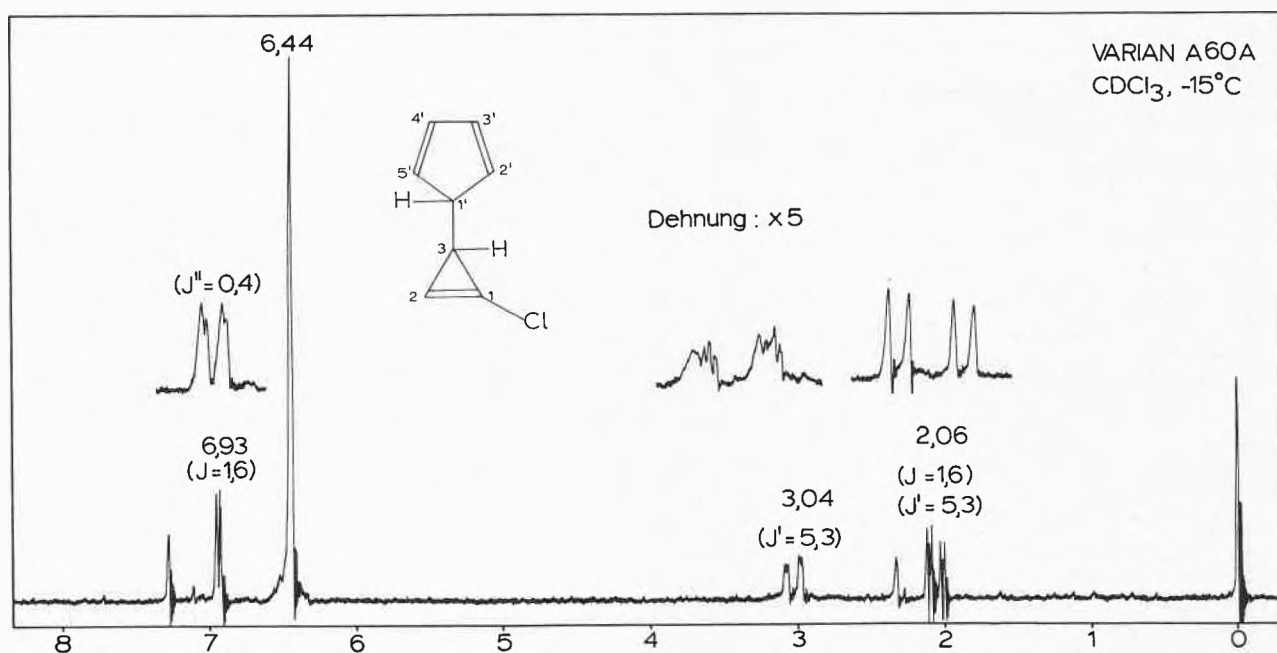


Abb.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-Chlor-3-cyclopenta-2',4'-dienylcycloprop-1-en (9)

Vinylprotonen des Fünfrings sowie mit H-C(2) zurückzuführen. Schließlich erzeugen die Protonen H-C(2') bis H-C(5') ein AA'BB'-System bei 6,44 ppm, das infolge annähernder magnetischer Äquivalenz beinahe zu einem Singulett zusammenfällt.

Die bisherigen Versuche zeigen, daß Triafulven- und Calicen-Vorstufen des Typs (8) und (9) synthetisiert werden können. Angesichts der hohen thermischen Instabilität von (8) und (9) scheint aber eine erfolgreiche Überführung in die Grundkörper (1) und (2) wenig erfolgversprechend. Mit der Untersuchung weiterer Synthesemöglichkeiten sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.1080.74) für die Unterstützung der Arbeit.

Literaturverzeichnis

- 1 M. Neuschwander und A. Frey, *Chimia* 29 (1975) 212.
- 2 Vgl. z. B. D. Lloyd, *Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier, 1966; E. D. Bergmann, *Chem. Rev.* 68 (1968) 41.
- 3 M. Neuschwander und W. K. Schenk, *Chimia* 26 (1972) 194; W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975), im Druck.
- 4 R. Breslow und G. Ryan, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3073; R. Breslow, G. Ryan und J. T. Groves, *ibid.* 92 (1970) 988.
- 5 R. Breslow und M. Oda, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 4787.
- 6 F. Seel, *Z. anorg. allg. Chem.* 250 (1943) 331, *ibid.* 252 (1944) 29.

M. Neuschwander und W. K. Schenk

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9