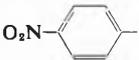
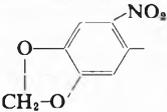
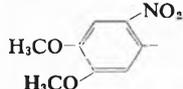
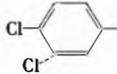
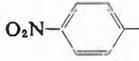
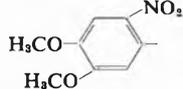
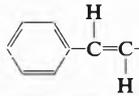
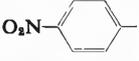
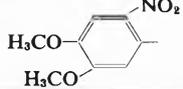


The type 1 compounds which serve as starting materials were prepared by known methods [1a, 2]. The

carbanions of type 2 were generated by dissolving the corresponding diphenyl 1-[(4-nitrophenylamino)]-1-phenylmethanephosphonates in tetrahydrofuran at  $-78^\circ$  and adding an equivalent amount of methanolic KOH. This was followed by addition of an appropriately substituted benzaldehyde resulting in the formation of the secondary enamines of type 3. These compounds were easily hydrolyzed to the desired desoxybenzoins of type 4. The type 3 and type 4 compounds which were prepared according to this sequence are listed in Table 1.

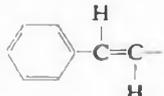
The nitrodesoxybenzoins could conveniently be reduced to aminodesoxybenzoins by dithionite anion in ethanolic solution. Ring closure to indoles took place under the reaction conditions (see Table 2).

Table 1

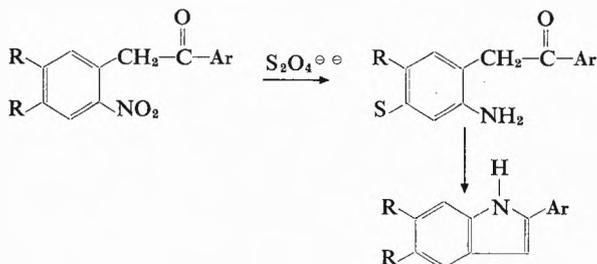
Enamines		Desoxybenzoins		Ar''CH <sub>2</sub> -C(=O)-Ar				
Ar	Ar'	Ar''	Formula	M.P. °C	Yield %	Formula	M.P. °C	Yield %
(1) 			C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	187-88	44 (Et)	(1a) C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub>	187-88	54 (Et)
(2) 			C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	195-96	50 (M)	(2a) C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub>	178-79	96 (M)
(3) 			C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	145-46	47 (M)	(3a) C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>5</sub>	201-202	86 (Et)
(4) 			C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	201-202	87 (I)	(4a) C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>	153-54	82 (Et)

Solvents of recrystallization: Et = ethanol, M = methanol, I = isopropanol

Table 2  
Indoles

R	R	Formula	M.P. °C	Yield %
(5) 		C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N	237-38	63 (Bz)
(6) H <sub>3</sub> CO-	H <sub>3</sub> CO- 	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N	180-81	43 (Bz)
(7) H <sub>3</sub> CO-	H <sub>3</sub> CO- 	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N	223-24	65 (Bz)
(8) H <sub>3</sub> CO-	H <sub>3</sub> CO- 	C <sub>8</sub> -H <sub>7</sub> -N	221-22	51 (M)

Solvents of recrystallization: Bz = benzene M = methanol



The structures of the indoles were confirmed by elemental analysis and spectral data. In addition the 5,6-methylenedioxy-2-phenylindole [3, 4] was independently synthesized from 3,4-methylenedioxyphenylhydrazine and acetophenone according to Fischer's indole synthesis. The preparation of indoles from desoxybenzoins obtained through a reaction involving  $\alpha$ -heterosubstituted phosphonate carbanions has several advantages over known methods, among these advantages are (1) readily available starting materials, (2) practically no limitations as to type of substituents, (3) no formation of isomers in the case of di and higher substituted indoles.

All reported compounds gave satisfactory elemental analysis (within .4%); also all the assigned structures are in agreement with NMR-, IR-, and UV- data.

## Experimental

The following procedures should serve as examples for syntheses with  $\alpha$ -heterosubstituted phosphonate carbanions to give desoxybenzoins and indoles.

### Preparation of Phosphonates (1):

#### Diphenyl 1-[(4-nitrophenylamino)]-3-phenyl-2-propenephosphonate:

A solution of 13.2 g (0.1 mole) cinnamaldehyde and 13.8 g (0.1 mole) of 4-nitroaniline in 300 ml benzene was gently refluxed. The generated water which indicated formation of a Schiff's base was removed by means of a Dean-Stark trap. After completion of the reaction and cooling to room temperature (regardless whether the Schiff base precipitated or not) 23.4 g (0.1 mole) of diphenyl phosphite was added and the resulting mixture was refluxed for one hour. The reddish oil which resulted after distilling off the benzene was taken up in 300–400 ml ether and kept in the refrigerator until crystallization occurred (3–6 hours). For purification the product was recrystallized from ethyl acetate.

### Preparation of Enamines:

#### N-[1-[3,4-dimethoxyphenylmethylene]-3-phenyl-2-propenyl]-4-nitrobenzamine (4):

A solution of the above phosphate (0.005 mole) in 250 ml tetrahydrofuran was kept at  $-78^\circ$  and 0.005 mole of potassium hydroxide, (a 10% solution of potassium hydroxide in methanol was used), was added slowly. A deep blue color was generated indicating formation of a carbanion. To this solution was added 0.005 mole of 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzaldehyde dissolved in 10 ml of tetrahydrofuran. This solution was stirred for 2–3 hours at  $-78^\circ$ , and stirring was continued for another 6–8 hours, during which time the reaction mixture was allowed to come to room temperature.

The progress of the reaction was monitored by t.l.c., and the disappearance of one of the two or both of the starting materials, with appearance of a new compound was considered to be the end point. (In some cases the sodium salt of the diphenyl ester of phosphoric acid precipitated, indicating the end point of the reaction.)

On completion of the reaction tetrahydrofuran was evaporated under vacuum and the resulting oily residue was treated with 200–300 ml of distilled water. (On some occasions at this step the enamine precipitated. It was filtered and recrystallized from a suitable solvent, see table). The aqueous solution was extracted either with ethyl ether or dichloromethane. The extracts were dried and evaporated to yield a red oil. This resulting red oil could be brought to crystallization from ethanol to afford the expected enamine (see table).

### Preparation of Desoxybenzoins:

#### 1-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-4-(phenyl)-3-butene-2-one (4a):

To a suspension of 0.005 mole of 4 in 40–50 ml of methanol 5–10 ml of concentrated hydrochloric acid was added and the resulting reaction mixture was refluxed for 45 minutes to 1 hour. The mixture was allowed to cool to room temperature and was diluted with 150–200 ml water. This resulted in a yellowish turbid solution which was extracted several times with dichloromethane. The extracts were combined, dried, and the solvent evaporated, affording a pale yellow semi-solid residue, which was crystallized from ethanol. The structure assignment of the resulting desoxybenzoin was made on basis of its spectral data and elemental analysis.

### Preparation of Indoles:

#### 5,6-Dimethoxy-2-(styryl)-indole (8):

To a well stirred solution of 0.005 mole of 4a in 100–150 ml of 95% ethanol was added a seven fold excess of aqueous sodium dithionite solution. This reaction mixture was stirred for 8–9 hours and the progress of the reaction was monitored by t.l.c. Formation of the indole was indicated by a brightly fluorescing spot on the t.l.c. plate when eluted in benzene, this spot being of a slightly higher  $R_f$  value than the corresponding desoxybenzoin. On completion of the reaction, the ethanolic solution was evaporated until a brownish white precipitate began to appear. At this point, the evaporation was discontinued, the precipitate was filtered and the residue was crystallized from benzene. The structure was assigned on the basis of its spectral data and elemental analysis.

### Acknowledgment

This investigation was partially supported by Grant CA-16666, awarded by the National Cancer Institute, DHEW.

### References

- 1 a Hans Zimmer and P.J. Bercz: Justus Liebig's Ann.Chem. 686 (1965) 107;
- b Hans Zimmer, P.J. Bercz, O.J. Malteniks and M.W. Moore: J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 2777;
- c Hans Zimmer, P.J. Bercz and G. Heuer: Tetrahedron Letters 1968, 171;
- d Hans Zimmer and K.R. Hickey: Angew. Chem. 83 (1971) 942;
- e Hans Zimmer, K.R. Hickey and R. Schumacher: Chimia 28 (1974) 656.
- 2 E.K. Fields: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 1528.
- 3 G.R. Clemo and J. Weiss: J. Chem. Soc. 1945, 702.
- 4 W. Perkin and L. Rubenstein: J. Chem. Soc. 1926, 357.

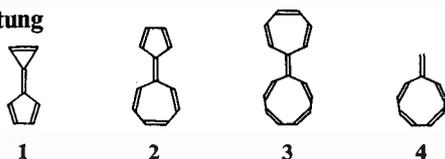
## Synthese von Nonaheptafulvalen-Vorstufen\*,\*\*

Markus Neuenschwander\*\*\* und Alfred Frey, Institut für Organische Chemie, Universität Bern

### Abstract

Possible precursors of the attractive nonaheptafulvalene (3) are prepared by reaction of acetoxy-tropylium-fluoroborate (5a) as well as of bromo-tropylium-bromide (5b) with lithium-cyclononatetraenide. The structure of the substituted cycloheptatrienyl-cyclononatetraenes 6 has been proved by NMR-spectroscopy as well as by valence-isomerisation to acetoxycycloheptatrienyl- and bromocycloheptatrienyl-cyclononatetraenes 7a and 7b respectively.

### Einleitung



Pentatriafulvalen<sup>1</sup> (1), Heptapentafulvalen<sup>1</sup> (2) und Nonaheptafulvalen (3) sind interessante zyklisch gekreuzt konjugierte Verbindungen, deren Drei- und Siebenring Elektronendonator-, deren Fünf- und Neunring dagegen Elektronenakzeptor-Eigenschaften aufweisen. Aufgrund eines heuristischen Stabilitätskonzepts [2], das sich bei Pentafulvenen und Heptafulvenen vielfach bewährt hat, könnte man erwarten, dass diese Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Fulvenen thermisch recht stabil sind. In Übereinstimmung damit sagen einfache HMO-Berechnungen für Calicen (1) und Sesquifulvalen (2) recht grosse Delokalisierungsenergien voraus. Leider sprechen die vorliegenden präparativen Ergebnisse gegen eine hohe Stabilität der Fulvalene 1 bis 3: So ist Calicen (1) trotz zahlreichen Anstrengungen nur in Form von substituierten Derivaten bekannt [3], während Sesquifulvalen (2) ohne Stabilisierung sehr reaktiv ist [4] und erst kürzlich in spektroskopisch reiner Form isoliert werden konnte [5]. Von Nonaheptafulvalen (3) sind nur zwei hochanellierte Derivate bereitet worden [6], die keine Aussagen über die Grundzustandseigenschaften von 3 gestatten, dagegen ist der unsubstituierte Grundkörper 3 unbekannt.

### Synthese von Nonaheptafulvalen – Vorstufen

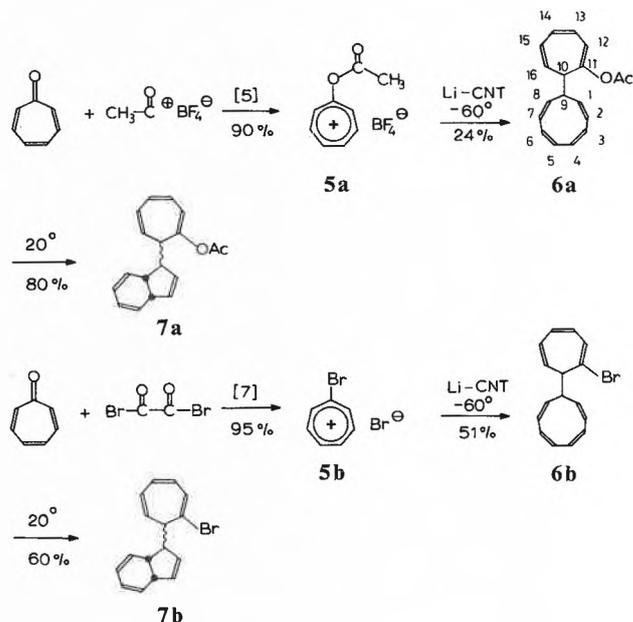
Sesquifulvalen (2) kann in einfacher Reaktion aus Acetoxytropylium-fluoroborat (5a) und Natriumcyclopentadienid mit einer Gesamtausbeute von 70% (ausgehend von Tropon) bereitet werden [5]. Ferner ist Nonafulven (4) in Erweiterung der von Schaltegger und Neuenschwander entwickelten Fulvensynthese [8]

<sup>1</sup> Trivialnamen: Calicen (1), Sesquifulvalen (2).

\* Eingegangen am 29. Juni 1977

\*\* 20. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 19. Mitteilung [1]

\*\*\* Prof. Dr. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität, 3012 Bern, Freiestrasse 3



aus Brommethylacetat und Lithiumcyclononatetraenid zugänglich [9]. Durch Kombination der beiden Verfahren erhält man einen aussichtsreichen Synthesepfad für Nonaheptafulvalen (3).

In der Tat reagiert Acetoxy-tropylium-fluoroborat (5a) [5] mit Lithium-cyclononatetraenid (Abkürzung Li-CNT) bei tiefen Temperaturen zu einem Isomerenmisch der Acetoxycycloheptatrienyl-cyclononatetraene, in welchem das in Schema 2 wiedergegebene Isomere überwiegt. Mit wesentlich besserer Ausbeute gelingt auch der Umsatz von Brom-tropylium-bromid 5b [7] mit Li-CNT zum Isomerenmisch der Bromcycloheptatrienyl-cyclononatetraene mit überwiegendem Anteil an 6b.

Beide Nonaheptafulvalen-Vorstufen 6a und 6b sind gelbe, bei  $-40^\circ$  recht viskose Öle, die sich in flüssiger Luft unter Stickstoff monatelang aufbewahren lassen, jedoch stark säureempfindlich sind. Bei  $20^\circ$  tritt rasch\* Zyklisierung zu den Dihydroindenen 7a und 7b ein.

### Spektroskopische Charakterisierung der Cyclo-nonatetraene 6 und Dihydroindene 7

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Acetoxy-cycloheptatrienyl-cyclononatetraen (6a, Abb. 1 oben) enthält bei  $-30^\circ$  in  $\text{CDCl}_3$  – ausser einem sehr komplexen Vinylprotonenbereich – im Gebiet der Acetoxy-Methylgruppen ein intensives Singulett bei 2,18 ppm, ein schwächeres Signal bei 2,22 ppm sowie eine Schulter

\* Die Halbwertszeiten der Zyklisierung konnten wegen ungünstiger NMR-Absorptionslage nicht gemessen werden, sie dürften in Analogie zu Acetoxymethyl-cyclononatetraen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $10^\circ$  ca. 30 Minuten betragen.

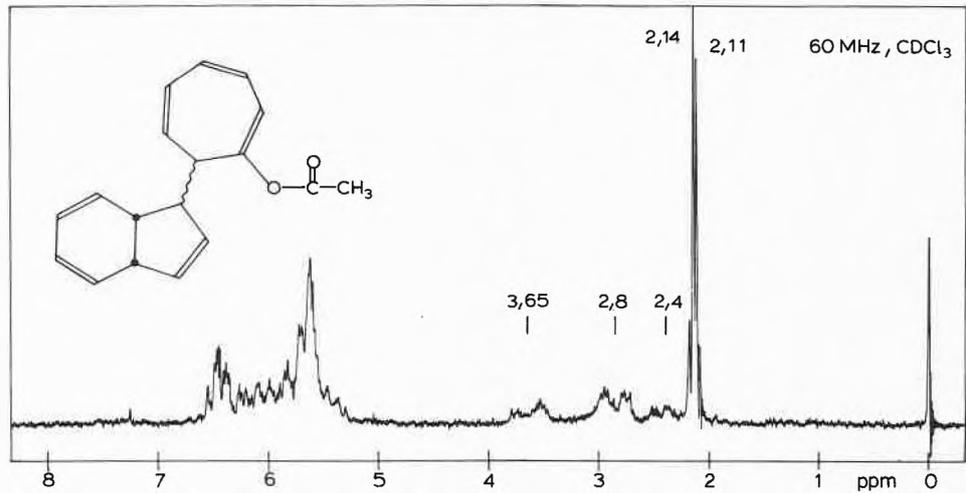
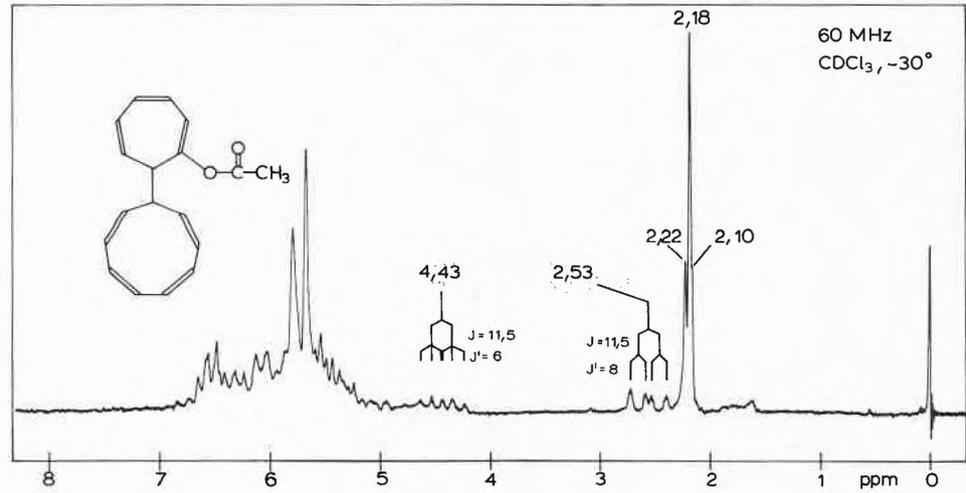


Abb. 1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 6a und 7a.

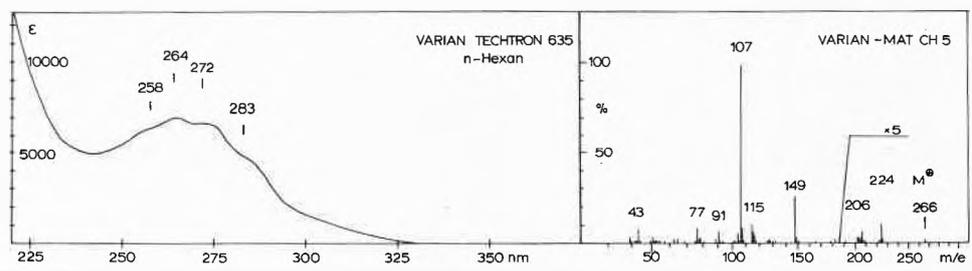
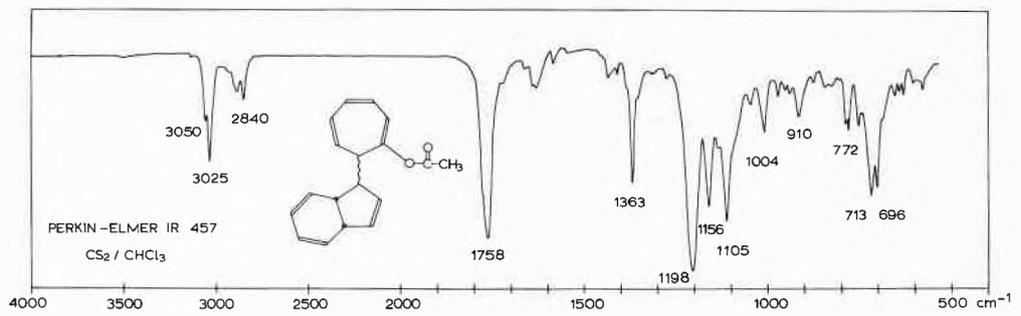


Abb. 2.  
IR-, UV- und Massenspektrum von Acetoxy-cycloheptatrienyl-cyclononatetraen (7b).

bei 2,10 ppm. Damit wird klar, dass ein Isomerenmisch vorliegt, in welchem eine Verbindung dominiert. Signallagen und Kopplungen zeigen, dass dem überwiegenden Isomeren die im Formelschema 2 gezeichnete Struktur **6a** zukommt: Das Methinproton des Neunrings liegt als Triplett von Dubletts bei überraschend tiefem Feld. Die Aufspaltung ist auf die Kopplung mit den beiden vicinalen Vinylprotonen H-C(1) und H-C(8) des Neunrings ( $J = 6$  Hz) sowie mit dem offensichtlich transoid stehenden Methinproton des Siebenrings ( $J = 11,5$  Hz) zurückzuführen. Die Lage des Signals stimmt mit der CH<sub>2</sub>-Gruppe von Acetoxymethyl-cyclononatetraen (4,4 ppm [10]) sehr gut überein. Das Methinproton des Siebenrings erscheint als Dublett von Dubletts bei 2,53 ppm und koppelt vicinal mit H-C(9) ( $J = 11,5$  Hz) sowie mit nur einem Vinylproton des Siebenrings ( $J = 8$  Hz). Dies bedeutet, dass das zweite vicinale Vinyl-C-Atom C(11) die Acetoxygruppe trägt. Ein sehr ähnliches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird für Brom-cycloheptatrienyl-cyclononatetraen gemessen. Auch hier dominiert das in Schema 2 gezeichnete Isomere **6b**: Das Neuring-Methinproton liegt als Dublett von Triplets bei 4,62 ppm ( $J = 11,7$ ;  $J' = 5,8$  Hz), das Methinproton des Siebenrings als Dublett von Dubletts ( $J = 11,7$  Hz;  $J' = 8,1$  Hz) bei 2,72 ppm.

Die Massenspektren der substituierten Cycloheptatrienyl-cyclononatetraene **6** enthalten schwache Molekülionen bei  $m/e = 266$  (**6a**) bzw.  $m/e = 286/288$  (**6b**) und zeigen ein sehr vernünftiges Fragmentierungsmuster, doch dürfte unter den Aufnahmebedingungen bereits Valenzisomerisierung zu den Dihydroindenen **7a** bzw. **7b** eintreten.

Die Struktur der hochreaktiven Cyclononatetraene **6a** und **6b** wird durch die Spektren der stabilen Dihydroindene **7a** und **7b** endgültig gesichert.

Bei der Valenzisomerisierung **6a** → **7a** verschwindet im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 1) wie erwartet das Signal des Neuring-Methinprotons bei 4,43 ppm. Im Alkylbereich liegen – ausser den Methylsignalen der Acetoxygruppe – die komplexen Multiplette von 4 Protonen bei ca. 3,65 (1H), 2,8 (2H) und 2,4 ppm (1H). Bei der Superposition der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Acetoxymethyl-dihydroinden und Acetoxy-methyl-cycloheptatrien wird ein mit **7a** praktisch identisches NMR-Spektrum erhalten. (Bereich von 5–7 und 1,8–3,8 ppm.)

Das IR-Spektrum von **7a** (Abb. 2) weist sehr grosse Ähnlichkeiten mit demjenigen von Acetoxy-methyl-cycloheptatrien auf. Insbesondere zeigt die hohe Frequenz der Ester-Carbonylbande an, dass die Acetoxygruppe in Vinylstellung sitzt.

Das UV-Spektrum von **7a** (Abb. 2) enthält in Hexan eine intensive Bande mit Schwingungsfinestruktur

( $\lambda_{\max} = 258, 264, 272$  und  $283$  nm), deren Lage mit ähnlichen Dihydroindenen übereinstimmt, und deren höhere Extinction ( $264$  nm:  $\epsilon = 7030$ ) sich durch Überlagerung der längstwelligen Banden von Acetoxymethyl-dihydroinden ( $264$  nm:  $\epsilon = 3520$ ) und von Acetoxy-methyl-cycloheptatrien ( $262$  nm:  $\epsilon = 3200$ ) sehr gut simulieren lässt.

Das bei Hochauflösung gemessene Molekülion des Massenspektrums von **7a** (Abb. 2) bestätigt die Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Die Hauptfragmentierung besteht in einer Abspaltung von Dihydroindenyl-Radikal aus dem Molekülion der Masse 266. Das gebildete Acetoxy-tropyliumion der Masse 149 zerfällt unter Eliminierung von Keten zum Basispeak 107.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegenden Resultate zeigen, dass sich Acetoxy-tropyliumfluoroborat (**5a**) sowie Brom-tropyliumbromid (**5b**) mit Lithium-cyclononatetraenid zu hochreaktiven Nonaheptafulvalen-Vorstufen des Typs **6** umsetzen lassen. Die ausgeprägte Tendenz dieser Verbindungen zur Valenzisomerisierung zu Dihydroindenen **7** reduziert allerdings die Chance für eine erfolgreiche Synthese von Nonaheptafulvalen beträchtlich. Mit Versuchen zur Kurzzeit-Thermolyse der substituierten Cycloheptatrienyl-cyclononatetraene **6** sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.517-0.76) für die Unterstützung der Arbeit.

### Literaturverzeichnis

- 1 M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.-P. Fahrni, H. Lehmann und J.-P. Ruder: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1073.
- 2 Vgl. z. B. K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel: *Angew. Chem.* 75 (1963) 35; K. Hafner: *ibid.* 75 (1963) 1041.
- 3 H. Prinzbach: *Pure Appl. Chemistry* 28 (1971) 281.
- 4 H. Prinzbach und W. Rosswog: *Angew. Chem.* 73 543 (1961); *Tetrahedron Letters* (1963) 1217.
- 5 W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1099.
- 6 P. J. Garratt und K. A. Knapp: *J. chem. Soc. Chem. Comm.* (1971) 1084.
- 7 B. Föhlisch, P. Bürgle und D. Krockenberger: *Chem. Ber.* 101 (1968) 2717.
- 8 H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche: *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander: *ibid.* 54 (1971) 1037; M. Neuenschwander und R. Iseli: *ibid.* 60 (1977) 1061.
- 9 M. Neuenschwander und A. Frey: *Chimia* 28 (1974) 119, 29 (1975) 212.
- 10 M. Neuenschwander und A. Frey: *Chimia* 28 (1974) 117.