

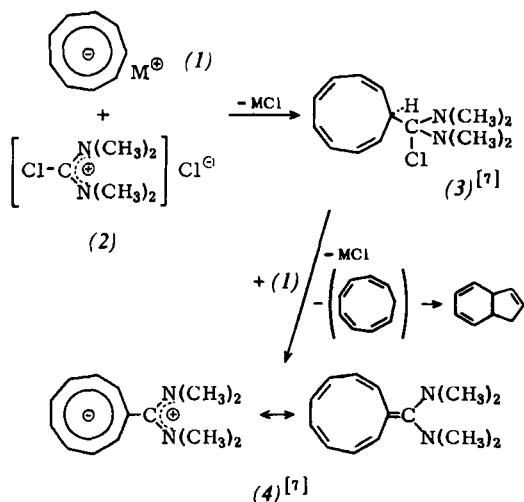
10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven^[**]

Von K. Hafner und H. Tappe^[*]

Herrn Professor Cl. Schöpf zum 70. Geburtstag gewidmet

Mit Ausnahme des Li-, K- und [(CH₃)₄N]-Cyclononatetraenids (1)^[1] wurden bisher keine monocyclischen Derivate des hypothetischen Cyclononatetraens isoliert^[2]. Nonafulvenen kommt als gekreuzt konjugierten 10π-Elektronensystemen und Homologen der Fulvene besonderes Interesse zu. Gleich dem Fulven- und Isobenzofulvensystem^[3] sollten auch Nonafulvene durch elektronenspendende Substituenten am exocyclischen C-Atom stabilisiert werden. Die Synthese des 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulvens (4) bestätigt diese Vermutung.

(1), M = Li, reagiert mit N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2)^[4] bei -70 °C in Tetrahydrofuran zu dem bisher nicht isolierten Cyclononatetraen-Derivat (3),



das in Gegenwart von überschüssigem (1) rasch das Nonafulven (4) als licht- und luftempfindliche gelbe Kristalle vom Fp = 109–110 °C (aus Äthanol) in 7-proz. Ausbeute liefert^[5]. Daneben wird durch Protonierung von (1) und anschließende Valenzisomerisierung des dabei resultierenden Cyclononatetraens 3a,7a-Dihydro-inden^[6] gebildet. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die Konstitution von (4), dessen Konfiguration jedoch noch nicht geklärt werden konnte^[7]. Bei der quantitativen Mikrohydrierung (20 °C, 760 Torr, H₂/Pd nimmt (4) die für fünf Doppelbindungen berechnete H₂-Menge auf. Das Massenspektrum von (4) zeigt neben der Molekülspitze m/e = 216 mehrere, jedoch uncharakteristische Bruchstückspitzen.

UV- und NMR-Spektren von (4) weisen auf temperatur- und lösungsmittelabhängige Konformerengleichgewichte hin. Bei Raumtemperatur absorbiert (4) in n-Hexan bei 330 nm (log ε = 4.34), in Methylchlorid dagegen bei 403 (3.90), 340 (4.05), 298 (4.05) und 244 (4.28) nm (log ε) und in Tetrahydrofuran bei 334 (4.19) sowie 240 (4.15) nm (log ε). Während sich das UV-Spektrum von (4) in n-Hexan bei Erniedrigung der Temperatur nicht verändert, nimmt in Methylchlorid die Extinktion der Banden bei 403, 296 und 244 nm zu, die des Absorptionsmaximums bei 340 nm dagegen ab; bei -80 °C ist diese Bande nicht mehr zu beobachten [λ_{max} bei 0 °C: 403 (3.9), 340 (4.0), 296 (4.1), 244 (4.3); -35 °C: 403 (3.9), 296 (4.2), 244 (4.4); -80 °C^[7a]: 403 (4.1), 294 (4.4), 244 (4.7) nm (log ε)]. In Tetrahydrofuran treten unterhalb 0 °C zwei zusätzliche Maxima bei 404 und 296 nm auf, deren Intensität bei Erniedrigung der Temperatur zunimmt [λ_{max} bei -35 °C^[7a]: 404 (3.8), 335 (4.1),

296 (4.1), 244 (4.4); -80 °C: 404 (4.1), 335 (4.0), 296 (4.3), 244 (4.6) nm (log ε)].

Das NMR-Spektrum von (4) (in CD₂Cl₂) (Abb. 1) bei 35 °C zeigt neben einem komplizierten Multipllett der acht Ringprotonen zwischen τ = 3.63 und 4.67 ein scharfes Singulett bei τ = 7.22 für die zwölf Methylprotonen. Bei tieferen Temperaturen wird das Multipllett der Ringprotonen unter

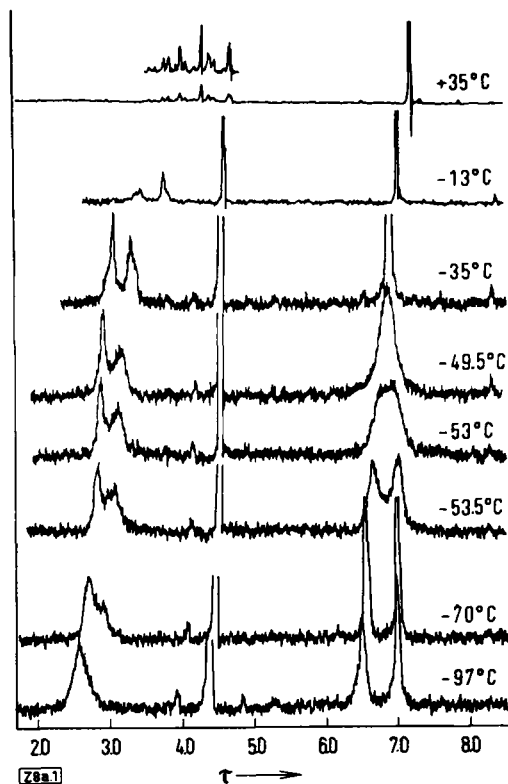
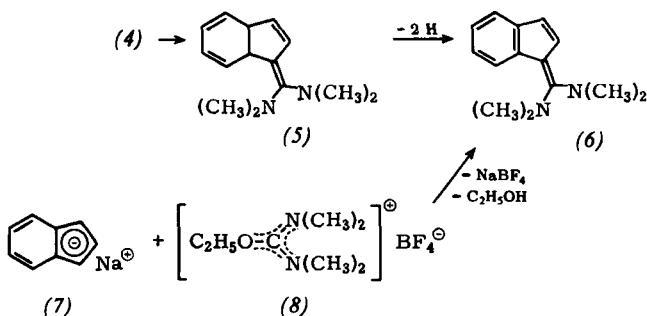


Abb. 1. NMR-Spektren von 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (4) bei verschiedenen Temperaturen in CD₂Cl₂ (60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Verminderung der Feinstruktur nach niedrigeren Feldstärken verschoben, während das Singulett der Methylprotonen in ein Dublett aufspaltet (Koaleszenzpunkt: ca. -53 °C). Dies dürfte entweder auf eine Behinderung der Rotation der C-N-Bindungen oder aber auf die Bildung einer zu den Dimethylaminogruppen unsymmetrischen Konformation des neungliedrigen Rings bei tiefer Temperatur zurückzuführen sein^[8]. Die temperaturabhängigen Änderungen der NMR- und UV-Spektren von (4) sind reversibel.

Als Derivat des hypothetischen Cyclononatetraens unterliegt (4) in benzolischer Lösung bei 20 °C sehr langsam, bei 60 °C dagegen rasch einer irreversiblen thermischen Valenzisomerisierung zum 3a,7a-Dihydro-inden-Derivat (5) [Ausbeute 50%; gelbes, sauerstoffempfindliches Öl vom Kp =



80 °C/0.003 Torr; UV-Spektrum (in n-Hexan): 302 (4.17), 270 (4.12), 260 (4.06) nm (log ϵ); NMR-Spektrum (in CDCl_3): Dublett zentriert bei $\tau = 7.34$ (4 CH_3), Multipletts zentriert bei $\tau = 6.17$ (H-3a, H-7a), bei 4.55 (H-2, H-3, H-4, H-5, H-6) und bei 3.65 (H-7)]. Das NMR-Spektrum von (5) erlaubt keine Entscheidung zugunsten des *cis*- oder *trans*-Isomeren. Die Oxidation von (5) mit aktivem Bleidioxid^[9] führt zum 6,6-Bis(dimethylamino)benzo[*b*]fulven [1-(Tetramethyldiaminomethylen)inden] (6), das auch aus Natrium-indenid (7) und Bis(dimethylamino)äthoxy-carbonium-fluoroborat (8)^[10] gewonnen werden kann [gelbe, lichtempfindliche Kristalle vom Fp = 55 °C; UV-Spektrum (in n-Hexan): 375 (4.36), 279 (4.08), 255 (3.96) nm (log ϵ); NMR-Spektrum (in CDCl_3): Singulett bei $\tau = 6.99$ (4 CH_3), AB-System bei $\tau = 3.32$ und 3.42 (2H) ($J_{\text{AB}} = 5$ Hz), Multiplett zentriert bei $\tau = 2.75$ (4 benzoide H)].

Eingegangen am 6. Juni 1969 [Z 8a]

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dipl.-Ing. H. Tappe

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG danken wir für das uns zur Verfügung gestellte Cyclooctatetraen.

[1] T. J. Katz u. P. J. Garrat, J. Amer. chem. Soc. 86, 5194 (1964); E. A. LaLancette u. R. E. Benson, *ibid.* 87, 1941 (1965); H. E. Simmons, D. E. Chesnut u. E. A. LaLancette, *ibid.* 87, 982 (1965).

[2] D. Lloyd u. N. W. Preston, Chem. and Ind. 1966, 1039, berichteten über eine Synthese des Diazo-cyclononatetraens, das jedoch nicht analysenrein gewonnen werden konnte; der Strukturbeleg beruht allein auf IR-spektroskopischen Befunden. Die Konstitution der von R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 4557 (1960), dargestellten Cyclononatetraen- $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe (M = M, W, Cr) wurde u. W. noch nicht eindeutig bewiesen.

[3] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 123 (1963); K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploß u. C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963); K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, *ibid.* 678, 39 (1964); K. Hafner u. W. Bauer, Angew. Chem. 80, 312 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 297 (1968).

[4] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder u. H. Weidinger, Chem. Ber. 97, 1232 (1964).

[5] Von allen beschriebenen Produkten wurden korrekte Analysenergebnisse erhalten.

[6] St. W. Staley u. T. J. Henry, J. Amer. chem. Soc. 91, 1239 (1969); P. Radlick u. W. Fenical, *ibid.* 91, 1560 (1969); dort weitere Literaturangaben.

[7] Die in den Formelschemata wiedergegebene all-*cis*-Konfiguration für (3) und (4) wurde willkürlich gewählt.

[7a] Der mittlere Fehler der Extinktionen der Tieftemperaturspektren beträgt ca. 5–10 %.

[8] Wir danken Dr. D. Jung für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

[9] R. Kuhn u. J. Hammer, Chem. Ber. 83, 413 (1950).

[10] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

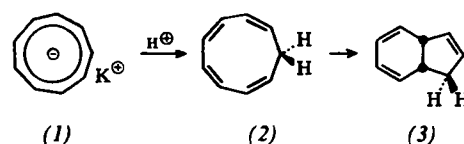
cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraen

Von G. Boche, H. Böhme und D. Martens^[*]

Cyclononatetraene werden als mögliche Zwischenstufen bei der thermischen und photochemischen Valenzisomerisierung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien sowie mehreren 9- oder 9,9'-substituierten *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen in *cis*- und *trans*-Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-triene (*cis*- und *trans*-Dihydroindene) diskutiert^[1]. Auch bei der Protonierung und Methylierung des Cyclononatetraenyl-Anions (1) nimmt man *cis,cis,cis,cis*-1,3,5,7-Cyclononatetraen^[1g] (2) bzw. 9-Methyl-*cis,cis,cis,cis*-1,3,5,7-Cyclononatetraen^[1k] als nicht faßbare Primärprodukte an. King und Stone^[2] geben an, daß die bei der Umsetzung von Dihydroinden mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ in geringer Ausbeute erhaltenen Tri-

carbonylmetallkomplexe wahrscheinlich *cis,trans,cis,trans*-1,3,5,7-Cyclononatetraen als olefinischen Liganden enthalten.

Wie wir fanden, entsteht hellgelbes *cis,cis,cis,cis*-1,3,5,7-Cyclononatetraen (2) in guter Ausbeute, wenn das Kaliumsalz (1) mit 0.1 N Essigsäure bei 0 °C protoniert wird.



(2) enthält stets 2–4 % *cis*-Dihydroinden (3), das sich wohl bei der Aufarbeitung und Destillation bei 0 °C bildet.

Der chemische Strukturbeleg für (2) ergibt sich aus der Art der Herstellung, aus der katalytischen Hydrierung unterhalb 0 °C, die zu Cyclononan führt, und aus der praktisch quantitativen Valenzisomerisierung zu (3)^[3]. Die Halbwertszeit der nach der ersten Ordnung verlaufenden Umlagerung (2) → (3) beträgt bei 35 °C 16 min; die zwischen 18 °C und 35 °C ermittelten Aktivierungsparameter haben folgende Werte: $\Delta H^\ddagger = 19.8 \pm 1$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -10.4$ cal · grad⁻¹ mol⁻¹. Orbitalsymmetrie-Überlegungen^[4,5] lassen für das stark gespannte (2) einen leichten disrotatorischen Ringschluß der Art $6\pi \rightarrow 4\pi + 2\sigma$ zu (3) erwarten. Des weiteren reagiert (2) mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran unterhalb 0 °C zu (1) zurück.

Die spektroskopischen Befunde bestätigen die Struktur (2). Das Kernresonanzspektrum (in CCl_4) zeigt die erwarteten Absorptionsbanden der acht olefinischen Protonen (Multiplett mit intensivem Signal bei $\tau = 4.28$) und der beiden CH_2 -Protonen (verbreitertes Triplet bei $\tau = 6.95$, scheinbare Kopplungskonstante $J = 5.5$ Hz). Im IR-Spektrum (in CCl_4) findet man die wenig intensive und verbreiterte Absorptionsbande der C=C-Valenzschwingungen bei 1632 cm^{-1} , während die nichtebenen C–H-Deformationsschwingungen der *cis*-Doppelbindungen durch eine Bande bei 700 cm^{-1} nachgewiesen werden. Im Bereiche der C–H-Deformationsschwingungen der *trans*-Doppelbindung findet keine wesentliche Absorption statt. Das UV-Spektrum von (2) (in Äthanol) ist ungewöhnlich für ein Tetraen mit vier alternierenden Doppelbindungen, hat jedoch Ähnlichkeit mit demjenigen des Cyclooctatetraens^[6,7]: bis 2100 Å zeigt es lediglich einen Anstieg der Extinktion nach kürzeren Wellenlängen hin mit einer Schulter bei 2450 Å ($\epsilon_0 = 2600$). Ein Absorptionsmaximum tritt nicht auf. Das Spektrum ist vereinbar mit einer relativ starren Wannenkonfiguration von (2), in der benachbarte Doppelbindungen nicht in Konjugation treten.

Die Umsetzung von (2) mit Silbernitrat in Wasser bei 0 °C führt zu einem 1:2-Komplex, Fp = 86–88 °C. Daß (2) im Komplex als Ligand vorliegt, wurde durch Verdrängung des Cycloolefins mit wäßrigem Ammoniak bei 0 °C nachgewiesen; man erhält reines (2) zurück. Auch das NMR-Spektrum des Komplexes (aufgenommen in D_2O bei 0 °C) weist (2) als Liganden aus. Es zeigt die gegenüber freiem (2) verschobenen Signale der acht Olefinprotonen (Multiplett, zentriert um $\tau = 3.6$) und der beiden Methylenprotonen (Multiplett, zentriert um $\tau = 6.64$).

Die thermische Umlagerung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien führt zu *cis*- und *trans*-Dihydroinden im Verhältnis 9:1^[1a,1c,1h]. Synchroner Ringöffnung und synchroner Ringschluß sollten über das hochgespannte *cis,cis,cis,trans*-1,3,5,7-Cyclononatetraen zu *trans*-Dihydroinden führen^[4,5]. Die Fragen, ob auch (2) als Zwischenstufe auftritt und rasch zu (3) isomerisiert und wie es zur Bildung von (2) kommt, sind noch zu klären.

Eingegangen am 10. Juni 1969 [Z 8b]

[*] Dr. G. Boche, cand. chem. H. Böhme und
cand. chem. D. Martens
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23