

Figur. Aufsicht und Seitenansicht von **3b**

vorliegen. Offensichtlich ist bei der Cu<sup>II</sup>-katalysierten 'Carben-Dimerisierung' **2b** → **3b** das Diastereoisomere mit der energetisch günstigsten Konfiguration bevorzugt gebildet worden.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-31217.91) für die Unterstützung der Arbeit.

Eingegangen am 10. Juni 1992

- [1] Kurzmitteilung; 10. Mitteilung über Kupplungsreaktionen. 9. Mitteilung vgl. [4].  
 [2] Teil der Diplomarbeit von Ch. L., Universität Bern, 1991.  
 [3] M. Borer, T. Loosli, M. Neuenschwander,

- Chimia* **1991**, *45*, 382.  
 [4] S. You, M. Neuenschwander, *Chimia* **1992**, *46*, 377.  
 [5] A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644. Zur CuCl<sub>2</sub>-induzierten Kupplung des aus Bi(cyclopentadienyl)methan erhaltenen Dianions vgl. K. Hafner, G.F. Thiele, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5526.  
 [6] A. Weber, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 29.  
 [7] W.E. Billups, M.M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5084.  
 [8] M. Makosza, in 'Modern Synthetic Methods 1976', Ed. R. Scheffold, Sauerländer, Aarau, 1976.  
 [9] W. von E. Doering, A. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.  
 [10] D. Seyferth, J.M. Burlitch, R. Minas, J. Yick-Pui Mui, H. Simmons, A. Treiber, S. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4259.  
 [11] Die Anordnung der Substituenten der Protonierungsprodukte geht aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren hervor und wird durch NOE-Experimente bestätigt.  
 [12] 'Thermodynamische Kontrolle' heisst: Zunächst wird **2b** bei -95° mit BuLi umgesetzt, dann zur Äquilibrierung während 30 min bei -95° gerührt und erst dann bei -95° mit CuCl<sub>2</sub> versetzt. 'Kinetische Kontrolle' heisst: **2b** wird bei -95° mit CuCl<sub>2</sub> versetzt, anschliessend tropft man bei -95° allmählich BuLi zu. Auf diese Weise wird das primär gebildete Carbenoid rasch umgesetzt.  
 [13] Dies spielt im Hinblick auf die Synthese von **1** keine Rolle, so dass die Diastereoisomere gemische nicht getrennt werden müssen!

*Chimia* 46 (1992) 382-386  
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 ISSN 0009-4293

## Triafulven- und Calicen-Vorstufen für *retro-Diels-Alder* Reaktionen [1]

Michel Mühlebach [2] und Markus Neuenschwander\*

**Abstract.** An attractive concept for the synthesis of triafulvene (**1**) and calicene (**2**) by *retro-Diels-Alder* reaction (RDA reaction) of precursors **3** and **4** is presented. Precursors **3** and **4** are easily available in three steps starting with dibenzobarrelene (**5**). First thermal-fragmentation experiments are summarized.

### Einleitung

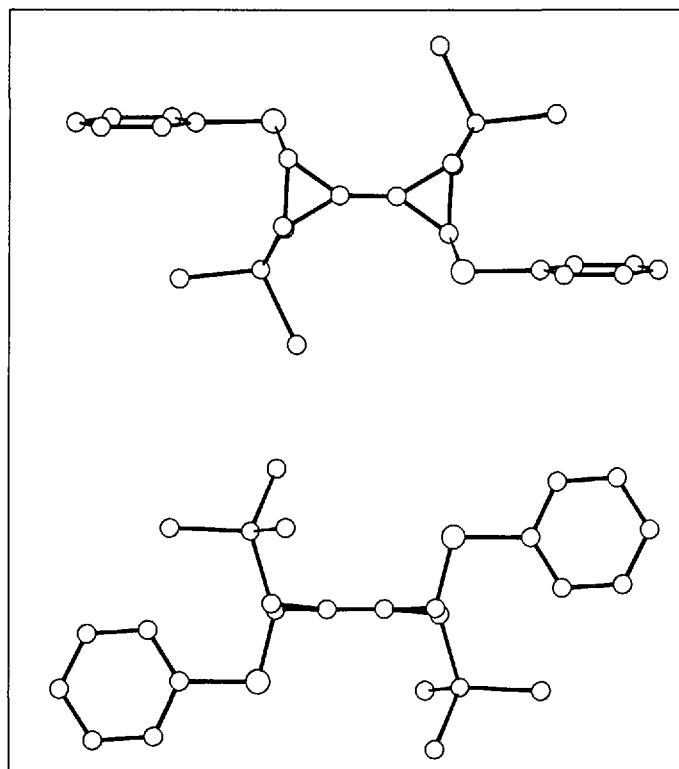
Seit rund 25 Jahren wird in verschiedenen Laboratorien versucht, die einfachsten Vertreter der Klasse der Fulvene und Fulvalene, Triafulven (**1**) und Pentatriafulvalen (**2**, Calicen) zu isolieren. Zahlreiche sterisch und elektronisch stabilisierte

Triafulvene und Calicene wurden synthetisiert, jedoch konnte der Grundkörper **1** erst vor wenigen Jahren spektroskopisch nachgewiesen werden [3][4], während Calicen (**2**) bis heute unbekannt ist. Die Schwierigkeiten bei der Synthese von **1** und **2** sind nicht nur auf ihre geringe thermische Stabilität zurückzuführen. Sie be-

ruhen auch darauf, dass sich viele Verfahren zur Herstellung substituierter Triafulvene und Calicene nicht auf die Grundkörper übertragen lassen. So ergibt das vermutlich beste Verfahren, nämlich die Kupplung von Cyclopentadienid mit substituierten Cyclopropenyl-Kationen, wohl Calicene mit potentiellen Abgangsgruppen am Dreiring, doch führt die Abspaltung dieser Substituenten unter Dimerisierung zur Bildung von Bicalicen [5].

Ein grundsätzlich anderer Syntheseplan für **1** und **2** geht von den bisher unbekannt *retro-Diels-Alder*-Vorstufen des Typs **3** und **4** (Schema 1) aus, welche möglicherweise ausgehend von Dibenzobarrelen (**5**) zugänglich sein könnten. Er basiert auf der plausiblen Annahme, dass die Energie-Bilanz der *Retros-Diels-Alder* Reaktion (RDA-Reaktion) von **3** und **4** dadurch akzeptabel ausfällt, dass

\*Korrespondenz: Prof. Dr. M. Neuenschwander  
 Institut für organische Chemie  
 Universität Bern  
 Freiestrasse 3  
 CH-3012 Bern



Figur. Aufsicht und Seitenansicht von **3b**

vorliegen. Offensichtlich ist bei der Cu<sup>II</sup>-katalysierten 'Carben-Dimerisierung' **2b** → **3b** das Diastereoisomere mit der energetisch günstigsten Konfiguration bevorzugt gebildet worden.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-31217.91) für die Unterstützung der Arbeit.

Eingegangen am 10. Juni 1992

- [1] Kurzmitteilung; 10. Mitteilung über Kupplungsreaktionen. 9. Mitteilung vgl. [4].  
 [2] Teil der Diplomarbeit von Ch. L., Universität Bern, 1991.  
 [3] M. Borer, T. Loosli, M. Neuenschwander,

- Chimia* **1991**, *45*, 382.  
 [4] S. You, M. Neuenschwander, *Chimia* **1992**, *46*, 377.  
 [5] A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644. Zur CuCl<sub>2</sub>-induzierten Kupplung des aus Bi(cyclopentadienyl)methan erhaltenen Dianions vgl. K. Hafner, G.F. Thiele, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5526.  
 [6] A. Weber, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 29.  
 [7] W.E. Billups, M.M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5084.  
 [8] M. Makosza, in 'Modern Synthetic Methods 1976', Ed. R. Scheffold, Sauerländer, Aarau, 1976.  
 [9] W. von E. Doering, A. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.  
 [10] D. Seyferth, J.M. Burlitch, R. Minas, J. Yick-Pui Mui, H. Simmons, A. Treiber, S. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4259.  
 [11] Die Anordnung der Substituenten der Protonierungsprodukte geht aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren hervor und wird durch NOE-Experimente bestätigt.  
 [12] 'Thermodynamische Kontrolle' heisst: Zunächst wird **2b** bei -95° mit BuLi umgesetzt, dann zur Äquilibrierung während 30 min bei -95° gerührt und erst dann bei -95° mit CuCl<sub>2</sub> versetzt. 'Kinetische Kontrolle' heisst: **2b** wird bei -95° mit CuCl<sub>2</sub> versetzt, anschliessend tropft man bei -95° allmählich BuLi zu. Auf diese Weise wird das primär gebildete Carbenoid rasch umgesetzt.  
 [13] Dies spielt im Hinblick auf die Synthese von **1** keine Rolle, so dass die Diastereoisomere gemische nicht getrennt werden müssen!

*Chimia* 46 (1992) 382-386  
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 ISSN 0009-4293

## Triafulven- und Calicen-Vorstufen für *retro-Diels-Alder* Reaktionen [1]

Michel Mühlebach [2] und Markus Neuenschwander\*

**Abstract.** An attractive concept for the synthesis of triafulvene (**1**) and calicene (**2**) by *retro-Diels-Alder* reaction (RDA reaction) of precursors **3** and **4** is presented. Precursors **3** and **4** are easily available in three steps starting with dibenzobarrele (**5**). First thermal-fragmentation experiments are summarized.

### Einleitung

Seit rund 25 Jahren wird in verschiedenen Laboratorien versucht, die einfachsten Vertreter der Klasse der Fulvene und Fulvalene, Triafulven (**1**) und Pentatriafulvalen (**2**, Calicen) zu isolieren. Zahlreiche sterisch und elektronisch stabilisierte

Triafulvene und Calicene wurden synthetisiert, jedoch konnte der Grundkörper **1** erst vor wenigen Jahren spektroskopisch nachgewiesen werden [3][4], während Calicen (**2**) bis heute unbekannt ist. Die Schwierigkeiten bei der Synthese von **1** und **2** sind nicht nur auf ihre geringe thermische Stabilität zurückzuführen. Sie be-

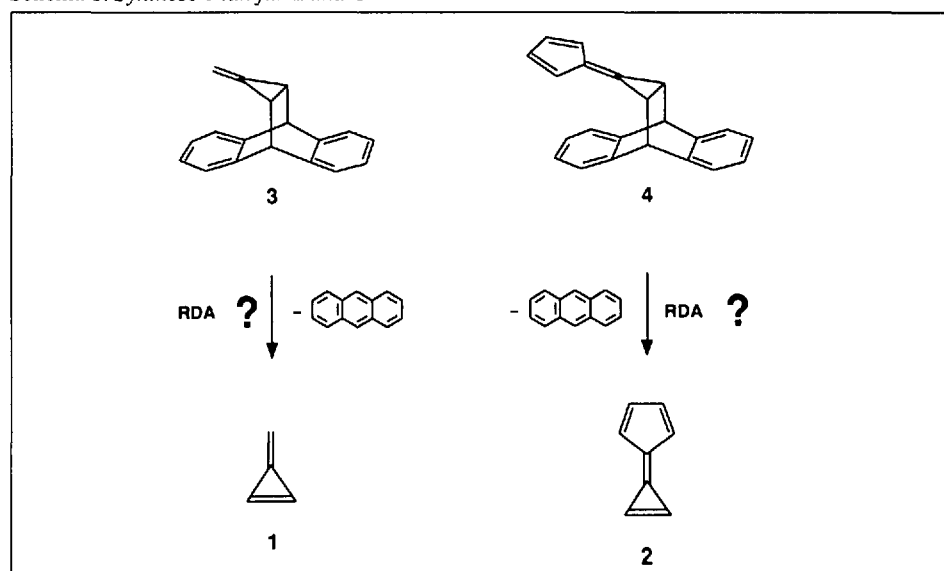
ruhen auch darauf, dass sich viele Verfahren zur Herstellung substituierter Triafulvene und Calicene nicht auf die Grundkörper übertragen lassen. So ergibt das vermutlich beste Verfahren, nämlich die Kupplung von Cyclopentadienid mit substituierten Cyclopropenyl-Kationen, wohl Calicene mit potentiellen Abgangsgruppen am Dreiring, doch führt die Abspaltung dieser Substituenten unter Dimerisierung zur Bildung von Bicalicen [5].

Ein grundsätzlich anderer Syntheseplan für **1** und **2** geht von den bisher unbekannt *retro-Diels-Alder*-Vorstufen des Typs **3** und **4** (Schema 1) aus, welche möglicherweise ausgehend von Dibenzobarrelen (**5**) zugänglich sein könnten. Er basiert auf der plausiblen Annahme, dass die Energie-Bilanz der *Retros-Diels-Alder* Reaktion (RDA-Reaktion) von **3** und **4** dadurch akzeptabel ausfällt, dass

\*Korrespondenz: Prof. Dr. M. Neuenschwander  
 Institut für organische Chemie  
 Universität Bern  
 Freiestrasse 3  
 CH-3012 Bern

neben einer energiereichen nichtbenzoiden Verbindung gleichzeitig eine energiearme benzoide Verbindung gebildet wird. Dieser Plan bietet erhebliche präparative Vorteile, basiert er doch auf stabilen Vorstufen, welche durch Gasphasen-Pyrolyse in einen schwererflüchtigen unreaktiven Aromaten sowie in die leichterflüchtigen Ziel-Verbindungen **1** und **2** übergeführt werden. Tatsächlich sind in der Literatur mehrere erfolgreiche Versuche beschrieben, bei welchen durch Thermolyse unter Abspaltung von Anthracen oder Naphthalin reaktive und/oder gespannte Olefine generiert werden (vgl. z.B. [6–8]). Wir berichten im folgenden über eine ergiebige Synthese der Triafulven-Vorstufe **3** sowie der Calicen-Vorstufe **4**, welche auf früheren eigenen Vorarbeiten ausgehend von Benzobarrelen basiert [9].

Schema 1. Synthese-Plan für **1** und **2**

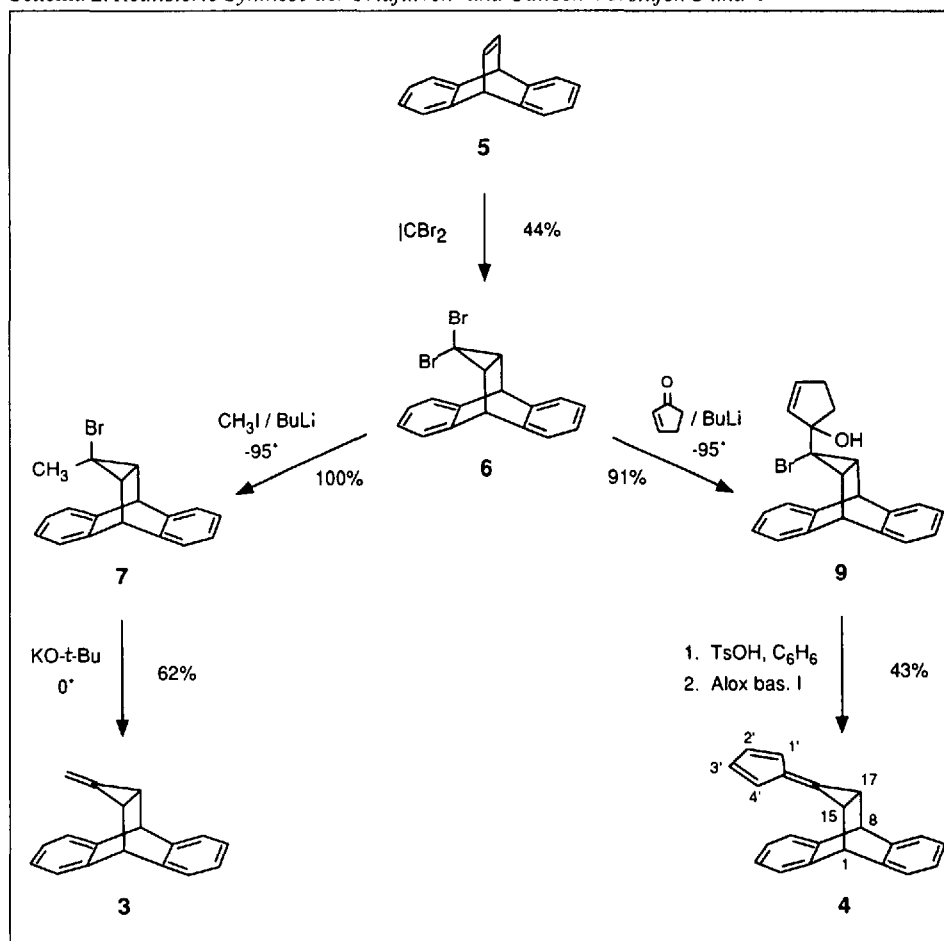


### Synthese der Triafulven-Vorstufe **3**

Entsprechend dem Syntheseplan (Schema 2) lässt sich die Triafulven-Vorstufe **3** recht einfach und mit insgesamt 27% Ausbeute aus Dibenzobarrelen (**5**) aufbauen. Als kritischer Schritt der Sequenz erweist sich die Dibromocyclopropan-Addition an **5** (41%), welche am besten unter Phasentransfer-Katalyse nach Makosza [10] realisiert wird. Nachteilig sind die lange Reaktionszeit und die unvollständige Umsetzung. Andererseits lässt sich der (Br-Li)-Austausch am 1,1-Dibromocyclopropan **6** sowie die nachfolgende Methylierung zu **7** unter optimalen Bedingungen bei  $-95^\circ$  in quant. Ausbeute realisieren. Dabei tritt die Me-Gruppe überraschenderweise in *syn*-Stellung ein [11]! Die Konfiguration von **7** folgt aus NOE-Experimenten sowie der Hochfeld-Verschiebung der Me-Gruppe, sie wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert [12]. Nach zahlreichen Vorversuchen gelang die HBr-Elimination aus **7** zur Ziel-Verbindung **3** mittels *t*-BuOK in Gegenwart katalytischer Mengen des Kronenethers 18-Crown-6. Die Triafulven-Vorstufe **3** kann mit 62% Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Die Struktur der Verbindung wird durch die spektroskopischen Daten belegt [13]. Insbesondere wird die Anwesenheit eines Methylidencyclopropan-Strukturelements in **3** im 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die engen *Multiplette* bei 4,93 und 2,02 ppm sowie im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch die Signale bei 139,26 (*s*), 105,96 (*t*) und 22,35 (*d*) angezeigt.

Erste Fragmentierungsversuche von **3** wurden bisher mittels 'Curie-Punkt-Pyrolyse' bei  $500^\circ$  durchgeführt. Zu diesem Zweck erhitzt man 1 mg der Vorstufe **3** kurzfristig (innerhalb 10–100 ms) auf die

Schema 2. Realisierte Synthese der Triafulven- und Calicen-Vorstufen **3** und **4**



gewünschte Temperatur, trennt die Pyrolyse-Produkte im GC und analysiert die Peaks im MS. Bei  $500^\circ$  entspricht der Hauptpeak im GC immer noch dem Edukt **3**. Drei GC-Peaks mit demselben  $M^+$  (230) zeigen an, dass unter den Pyrolyse-Bedingungen leicht Isomerisierungen eintreten. Wichtigstes Fragment ist Anthracen, ein weiterer Peak entspricht überraschenderweise aufgrund des MS sowie der Retentionszeit Dibenzobarrelen (**5**), dagegen ist bisher ein sicherer Nachweis von Triafulven nicht gelungen.

### Synthese der Calicen-Vorstufe **4**

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, dass sich bei Umsetzungen von Cyclopropyl-Carbenoiden Cyclopentenon als 'elektrophiles Cyclopentadien-Äquivalent' eignet, falls das Cyclopropyl-Carbenoid an C(2) keine  $\pi$ -Donator-Gruppen enthält [14]. Allerdings ist der Erfolg des geplanten Schrittes **6**  $\rightarrow$  **9** (Schema 2) wegen der beträchtlichen sterischen Abschirmung des beim (Halogen-Li)-Austausch aus **6** gebildeten überbrückten Cy-

clopropyl-Carbenoids **8** recht ungewiss (Formeln vgl. [11]). Unsere Versuche zeigen, dass sich **8** in der Tat im gewünschten Sinne an Cyclopentenon addieren lässt, wobei die Ausbeute des Cyclopentenols **9** bei systematischer Optimierung auf 91% gesteigert werden kann. Das als farblose Nadeln (Schmp. 129–133°) anfallende **9** ist auch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch attraktiv, da wegen des neuen Chiralitätszentrums im Fünfring alle paarweise auftretenden H-Kerne von **9** (welche in **7** aus Symmetriegründen chemisch äquivalent sind) diastereoisotop sind, so dass sich das AMXY-Spinsystem der Alkyl-CH-Gruppen nach erster Ordnung analysieren lässt.

Zur Synthese der Ziel-Verbindung **4** kommt sowohl eine Acylierung des Cyclopentenols, gefolgt von einer basischen AcOH- und HBr-Elimination, als auch eine säurekatalytische Dehydratisierung in Frage, welche sich in der Tat mittels TsOH-Katalyse in Benzol realisieren lässt. Die dabei entstehende instabile Cyclopentadien-Zwischenstufe kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei der nachfolgenden Chromatographie über basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tritt HBr-Elimination zu **4** ein, welches als gelber Feststoff isoliert wird.

Die Struktur von **4** folgt aus den spektroskopischen Daten [13], welche eindrücklich zeigen, dass **4** aus einem 9,10-Dihydroanthracen- sowie einem 7,8-Dihydrocalicen-Strukturelement besteht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) erzeugen die Alkyl-CH-Protonen ein AA'XX'-System bei 4,72 (H-C(1)/H-C(8)) und 2,42 ppm (H-C(15)/H-C(17)), und die entsprechenden <sup>13</sup>C-NMR-Signale liegen in typischen Bereichen von 45,71 (C(1)/C(8)) und 24,18 ppm (C(15)/C(17)). Be-

sonders charakteristisch ist das AA'XX'-System der Fulven-Ring-Protonen bei 6,31 (H-C(2')/H-C(3')) und 6,02 ppm (H-C(1')/H-C(4')) sowie die Absorptionslage der entsprechenden C-Atome bei 131,84 und 123,06 ppm [15]. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird das Hochfrequenz-Teilspektrum wie erwartet aufgrund von Fernkopplungen mit H-C(15)/H-C(17) verbreitert, während sich durch Analyse des hochaufgelösten Teilspektrum bei 6,02 ppm die Fünfring-Kopplungskonstanten entnehmen lassen. Die Werte von 5,18 ( $J(1',2') = J(3',4')$ ), 1,41 ( $J(1',3') = J(2',4')$ ), 2,00 ( $J(1',4')$ ) und 2,00 Hz ( $J(2',3')$ ) sind mit denjenigen von 6,6-Pentamethylenfulven [16] praktisch identisch.

Im Hinblick auf das Fragmentierungsverhalten von **4** ist das MS-Spektrum (Fig. 1) von besonderem Interesse, obwohl sich natürlich aus der MS-Bruchstückbildung keine zwingenden Rückschlüsse auf das thermische Verhalten ziehen lassen. Tatsächlich sind neben dem intensiven Molekülion der Masse 280 Ionen der Masse 178 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) und 102 (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>) zu erkennen, was anzeigt, dass die gewünschte RDA-Reaktion zumindest unter MS-Bedingungen abläuft [17]. Aufgrund der Ergebnisse der 'Curie-Punkt-Pyrolyse' im Temperaturbereich von 300–900° (Fig. 2) wird klar, dass thermische Fragmentierungen von **4** wesentlich leichter ablaufen als von **3**: Im GC der Fig. 2 ist **4** praktisch verschwunden, während Anthracen als Hauptprodukt vorliegt. Obwohl demnach die gewünschte Fragmentierung  $4 \rightarrow 2 + \text{Anthracen}$  im Temperaturbereich von 300–900° abzulaufen scheint, konnte Calicen **2** bisher nicht nachgewiesen werden; möglicherweise weil sich das sehr instabile **2** während der GC-Trennung zersetzt [18].

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass ein neues Konzept zur Synthese von aussichtsreichen Triafulven- und Calicen-Vorstufen des Typs **3** und **4** einfach und mit guten Ausbeuten realisiert werden kann. Mit Versuchen zur thermischen Fragmentierung von **3** und **4** sind wir zur Zeit beschäftigt.

## Experimentelles

*Allgemeines.* Alle Reaktionen wurden unter Inert-Atmosphäre in abs. Lsgm. durchgeführt wobei mit Magnetrührer gerührt wurde. NMR-Spektren: Bruker AM-300, CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ -Werte bezüglich TMS in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz. Abkürzungen: Hochvakuum: HV., Raumtemperatur: RT., Rotationsverdampfer: RV., (Triethyl)(benzyl)ammonium-chlorid; TEBA, Toluol-4-Sulfonsäure-monohydrat: TsOH·H<sub>2</sub>O; Tieftemp.-Rotationsverdampfer: TTRV.

### 16,16-Dibromopentacyclo-[6.6.3.0.2.7.0<sup>9.14</sup>.0<sup>15.17</sup>]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (**6**)

In einem 500-ml-Dreihals-Rundkolben mit KPG-Flügelrührer, Intensivkühler und 100-ml-Tropftrichter werden 20 g (0,098 mmol) *Dibenzobarrelen* (**5** [19]), 90 ml (1,004 mmol = 10,2 mol-equiv.) CHBr<sub>3</sub>, 0,3 g TEBA und 0,3 ml EtOH vorgelegt. Die Lsg. wird auf 45–50° aufgeheizt und unter heftigem Rühren in 2–3 h tropfenweise mit 40 ml 50% NaOH versetzt. Die Reaktionslsg. wird bei 50° drei Wochen kräftig gerührt. Alle 3–4 d werden dem Gemisch eine Spatelspitze TEBA sowie 5 ml 50% NaOH zugegeben [20]. Das Gemisch wird in einen 100-ml-Scheidetrichter transferiert und die braune org. Phase abgetrennt. Die gelb-braune H<sub>2</sub>O-Phase wird mit NaCl versetzt und 2x mit 60 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit H<sub>2</sub>O, 2n HCl (Zugabe von NaCl für eine bessere Phasentrennung) und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei 50° i. RV. abdestilliert und die braune

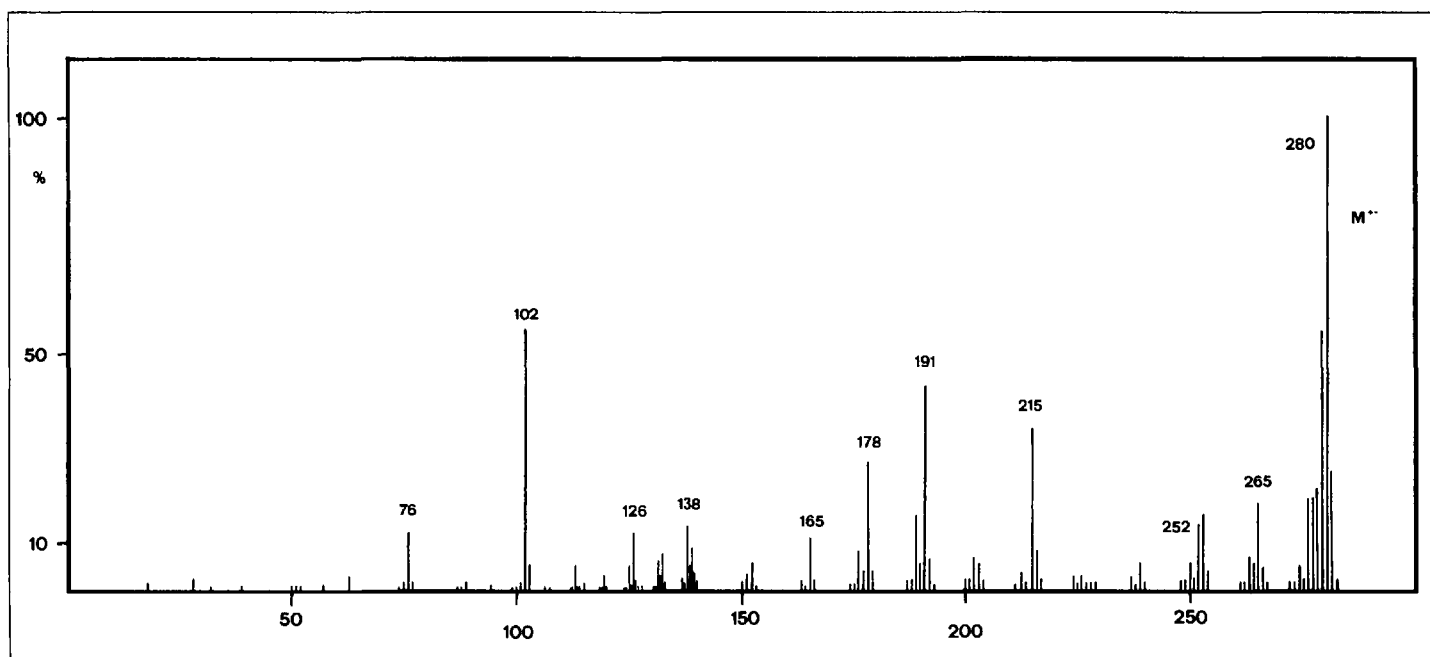


Fig. 1. Massenspektrum (70 eV, 65°, Direkteinlass) von **4**

Lsg. weiter bei 70°/20 Torr eingengt. Der braune, zähflüssige Rückstand (~30 ml), der laut NMR noch  $\text{CHBr}_3$  enthält, wird über 180 g 'flash'-Kieselgel mit Hexan filtriert. (Falls die Probe beim Auftragen kristallisiert, wird wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben.) In einer kleinen Vorfraktion kann das sich als Nebenprodukt bildende  $\text{CBr}_4$  abgetrennt werden. Der adsorbierte Rückstand wird von der Säule eluiert, bis im Filtrat mittels DC kein Reaktionsprodukt mehr nachweisbar ist. ~24 g weisser Feststoff mit Gelbstich nach Einengen bei 40°/200 Torr. Das Rohprodukt wird zum Waschen während 30 min am RV. bei 40° mit 150 ml MeOH p.a. rotiert. Das farblose Pulver wird durch Filtration über eine Nutsche (P3) isoliert und am HV. bei RT. gut getrocknet. Nach dem Einengen der Mutterlauge wird nochmals bei 40° wenig MeOH zugegeben, erneut filtriert und das Vorgehen wiederholt: Insgesamt 16,3 g (44%) [21] **6** mit Schmp. 156–158° (Zers.). Nach dem Einengen der Mutterlauge verbleiben 6–7 g eines gelben Öles, das neben nicht definierten Verunreinigungen und wenig **6** nicht umgesetztes **5** enthält [22]. Anal. ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Br}_2$  (376,10): C 54,29, H 3,22, Br 42,49; gef.: C 54,24, H 3,21, Br 42,39.

anti-16-Brom-syn-16-methylpentacyclo-[6.6.3.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>.0<sup>15,17</sup>]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (7)

In einem ausgeheizten 100-ml-Dreihals-Rundkolben mit kühlbarem 10-ml-Tropftrichter, Tieftemp.-Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 5,0 g (13,29 mmol) **6** und 2 ml (4,56 g, 32,13 mmol = 2,4 mol-equiv.) MeI in 26,6 ml abs. THF vorgelegt. Nach dem Abkühlen der klaren Lsg. auf –95° werden mittels Tropftrichter innerhalb von 60 min 8,6 ml einer 1,55M (13,33 mmol = 1 mol-equiv.) BuLi-Lsg. in Hexan bei –50° ( $\text{CO}_2$ /Aceton) so zugetropft, dass die Temp. –88° nicht übersteigt. Danach wird 2 h bei –95° weitergerührt und in 1 h auf RT. erwärmt. Die farblose Suspension wird auf 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ /150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase einmal mit 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert, i.TTRV. bei –10°/0,1 Torr eingengt und i.HV. getrocknet: 4,14 g (quant.) **7** als farbloser pulveriger Feststoff, der laut  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) sehr rein ist und direkt weitereingesetzt wird. Umkristallisation aus Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5:1 (Rückfluss/–30°): kleine farblose Kristalle. Schmp. 164,5–165,5° [22]. Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Br}$  (311,23): C 69,47, H 4,86, Br 25,68; gef.: C 69,22, H 4,77, Br 25,41.

16-Methylidenpentacyclo-[6.6.3.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>.0<sup>15,17</sup>]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (3)

In einem ausgeheizten 100-ml-Dreihals-Rundkolben mit Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 2,0 g (6,43 mmol) **7** und 85 mg (0,32 mmol) = 0,05 mol-equiv.) Kronenether 18-Crown-6 in 25 ml abs. THF unter  $\text{N}_2$  vorgelegt und auf 0° gekühlt. Unter starkem Rühren werden bei 0° innerhalb von 45 min 1,5 g (13,37 mmol = 2,1 mol-equiv.) K(*t*-BuO) portionenweise zugegeben. Die sich sofort braun verfärbende Suspension wird 20 h bei 35° gerührt, abgekühlt, auf 80 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ /150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen (Zugabe von NaCl) und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase einmal mit 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phasen werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i.TTRV. bei –10°/0,1 Torr eingengt. Das gelb-orange, feste Rohprodukt wird in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, über

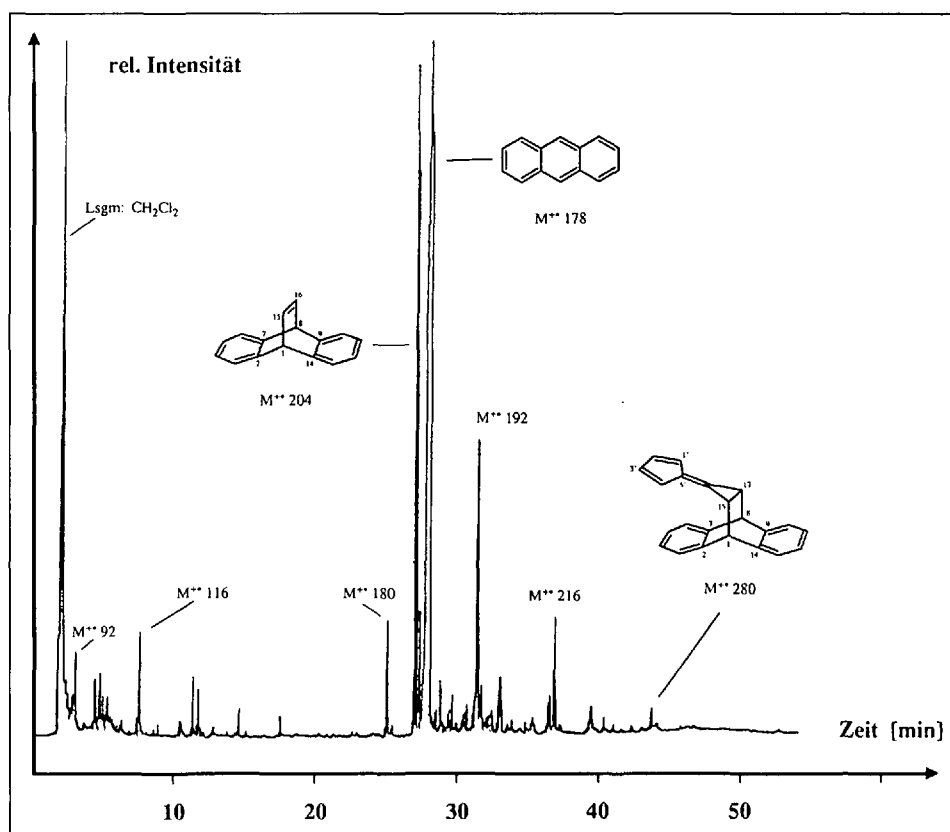


Fig. 2. GC des durch 'Curie-Punkt-Pyrolyse' (900°, 10 s) erhaltenen Produktgemischs

40 g Kieselgel mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:1 chromatographiert und der weisse Feststoff 2 h i. HV. getrocknet: 917,4 mg (62%) **3**. Umkristallisation aus Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:1 (Rückfluss/–30°): farblose Kristalle. Schmp. 136–137° [22]. Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$  (230,31): C 93,87, H 6,13; gef.: C 93,73, H 6,05.

1-(syn-16-Bromopentacyclo-[6.6.3.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>.0<sup>15,17</sup>]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-anti-16-yl)cyclopent-2-en-1-ol (9)

In einem ausgeheizten 50-ml-Dreihals-Rundkolben mit Septum, Tieftemp.-Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 1,014 g (2,70 mmol) **6** [19] vorgelegt und auf –80° abgekühlt.  $\text{Me}_2\text{O}$  wird zunächst aus einer Gasbombe in ein Schlenk-Gefäss über  $\text{LiAlH}_4$  bei –50° einkondensiert ( $\text{CO}_2$ /i-PrOH) und während 15 min unter  $\text{N}_2$  gerührt. Dann wird das Kühlbad entfernt und  $\text{Me}_2\text{O}$  (~30 ml, Sdp. –25°) direkt, via Teflon-Schlauch und Sovirel-Verschlüsse, in den gekühlten Reaktionskolben destilliert. Um eine möglichst feinteilige Suspension zu erhalten, wird kurz auf –30° erwärmt und anschliessend unter Rühren erneut auf –95° abgekühlt. Mittels Spritze werden zuerst 0,6 ml (588 mg, 7,16 mmol = 2,66 mol-equiv.) Cyclopent-2-en-1-on zugegeben, dann innerhalb von 60 min 2,92 ml einer 1,57M (4,58 mmol = 1,7 mol-equiv.) BuLi-Lsg. in Hexan so zugetropft, dass die Temp. –88° nicht übersteigt. Das Gemisch verfärbt sich sofort orange, wobei eine Suspension vorhanden bleibt. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei –95° gerührt. Die orangebraune kalte Suspension wird langsam auf 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ /50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + Eis gegossen (→ gelb).  $\text{Me}_2\text{O}$  wird verdunstet, die Phasen werden getrennt und die gelb-orange  $\text{H}_2\text{O}$  Phase wird 2x mit 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten farblosen org. Phasen werden 2x mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert, i.TTRV. bei –20°/0,5 Torr eingengt und i.HV. getrocknet: 1,0 g (98%) rohes **9** als weisser Feststoff, der laut

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) nur leicht mit Polymeren und mit BuBr verunreinigt ist. Umkristallisation aus Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1 unter Zugabe von wenig MeOH (Rückfluss/–30°): 931 mg (91%) **9**. Farbloser Feststoff [22]. Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BrO}$  (379,31): C 69,67, H 5,05, Br 21,07; gef.: C 69,57, H 5,13, Br 21,00.

16-(Cyclopenta-1,3-dien-5-yliden)pentacyclo-[6.6.3.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>.0<sup>15,17</sup>]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (4)

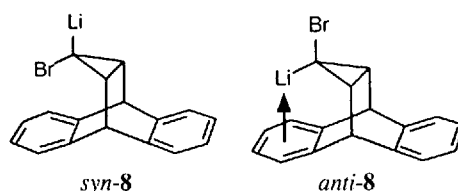
In einem ausgeheizten 250-ml-Dreihals-Rundkolben mit Septum und Inertgas-Überleitung werden 3,0 g (7,91 mmol) **9** in 150 ml Benzol p.a mit 300 mg (1,58 mmol = 0,2 mol-equiv.) TsOH- $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und unter  $\text{N}_2$  3 h bei RT. gerührt. Nach 1,5–2 h trübt sich die blassgelbe Lsg. ( $\text{H}_2\text{O}$ -Elimination). Das Gemisch wird i. RV. bei 10°/90 Torr eingengt bis nur noch 10–15 ml einer blass gelb-braunen milchigen Lsg. zurückbleiben und unter leichtem Ar-Überdruck mittels Teflon-Schlauch auf eine Chromatographiesäule mit 150 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch I) gegeben. Zunächst wird unter  $\text{N}_2$  bei 10° mit Pentan chromatographiert, bis die gelbe Zone ein Drittel gelaufen ist, dann mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1, wobei HBr eliminiert wird. Die gelbe Fraktion wird bei –20° gesammelt, i.TTRV. bei –20°/0,1 Torr eingedampft und i.HV. bei –10° getrocknet: 957,2 mg (43%) gelbes Fulven **4** als feiner Feststoff. **4** ist in Pentan unlöslich, in  $\text{Et}_2\text{O}$  schwer löslich und in Benzol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich. Die Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen ohne messbaren Schmp. Ab 100° verfärbt sich **4** orange-braun, ab 140° braun und bei 200° schwarz [22]. Anal. Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$  (280,37): C 94,25, H 5,75; gef.: C 92,65, H 5,94.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-31217.91) für die Unterstützung der Arbeit.

Eingegangen am 10. Juni 1992

- [1] 63. Mitteilung über Fulvene, Fulvalene. 62. Mitteilung: M. Neuenschwander, P. Bönzli, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1823.
- [2] Teil der Dissertation von M. M., Universität Bern, 1992.
- [3] W.E. Billups, L.-J. Lin, E.W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698.
- [4] S.W. Staley, T.D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3699.
- [5] Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *64*, 1059; S. Yoneda, M. Shibata, S. Kida, Z. Yoshida, Y. Kai, K. Miki, N. Kassai, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 75; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 62.
- [6] J.L. Ripoll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 235; J.L. Ripoll, A. Thullier, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1333.
- [7] C.W. Jefford, M. Acar, A. Dekay, J. Maredda, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1913.
- [8] M.C. Lasne, J.L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, 11–340.
- [9] Ausgehend von Benzobarrelen kann durch Dibromocarben-Addition, (Halogen-Li)-Austausch und nachfolgende Methylierung, sowie durch basische Elimination mit insgesamt rund 11% Ausbeute ein zu **3** analoges Methyliden-cyclopropan synthetisiert werden. Bei der nachfolgenden Gasphasenpyrolyse besteht die Hauptreaktion jedoch in einer formalen intramolekularen [2+2]-Cycloaddition der endocyclischen olefinischen (C=C)-Bindung an die zentrale Dreiring-Bindung: J. Krebs, D. Guggisberg, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 835.
- [10] M. Makosza, in 'Modern Synthetic

- Methods 1976', Ed. R. Scheffold, Sauerländer-Verlag, Aarau, 1976.
- [11] Dies ist umso überraschender, als der (Halogen-Li)-Austausch üblicherweise von der sterisch günstigeren Seite unter Retention erfolgt. Eine plausible Erklärung geht dahin, dass das zunächst aus **6** gebildete Cyclopropyl-carbenoid *syn-8* sehr leicht zu *anti-8* isomerisiert. Treibende Kraft könnte die Wechselwirkung von Li mit den p-Orbitalen des Benzolrings sein (' $\pi$ -Komplex'). Unsere Ergebnisse zeigen, dass sowohl bei der Protonierung wie bei der Methylierung das Elektrophil stereoselektiv in *syn*-Stellung eintritt. Dies ist nach Stereomodellen für das raumfüllende Cyclopropan nicht mehr möglich, welches bei der Bildung von **9** tatsächlich von der sterisch günstigeren Seite her angreift.



- Ähnliche durch Elektronendonatorgruppen stabilisierte Li-Carbenoide (mit intramolekularer (O $\rightarrow$ Li)- oder (S $\rightarrow$ Li)-Komplexierung) sind in der Literatur bereits beschrieben worden. Vgl. z.B. D. Seyferth, R.L. Lambert, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C53; D. Seebach, G. Stucky, E. Pfammatter, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2577; K.G. Taylor, W.E. Hobbs, M. Saquet, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 369.
- [12] P. Engel, Universität Bern, persönliche Mitteilung.

- [13] Zur eingehenden Diskussion des spektroskopischen Strukturbeweises von **3** und **4** vgl. [2].
- [14] A. Weber, R. Galli, G. Sabbioni, U. Stämpfli, S. Walther, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 41.
- [15] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 835.
- [16] P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H.P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1052.
- [17] Weitere MS-Versuche zeigen, dass die Ionen der Masse 102 (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>) und 178 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) mit zunehmender Temperatur auf Kosten des Moleküliions zunehmen. Interessanterweise lehren DADI-MIKES Versuche, dass beide Ionen weder aus dem Moleküliion noch aus anderen Fragmentionen stammen, also wahrscheinlich selbst Molekülionen sind!
- [18] Aufgrund der GC-Retentionszeit sowie der MS-Fragmentierungen entspricht der Peak bei  $t_R$  27,0 min., welcher einer Verbindung mit  $M^+$  204 zukommt, nicht einem Dimer von **2**, sondern Dibenzobarrelen **5**.
- [19] Leicht modifizierte, für einen präparativen Ansatz angepasste Vorschrift nach H.P. Figeys, A. Dralants, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3031.
- [20] Durch Aufarbeiten einer kleinen Probe kann beurteilt werden, wann die Reaktion abbrechen ist. Das (Edukt/Produkt)-Verhältnis sollte laut <sup>1</sup>H-NMR mindestens 40:60 betragen. ein vollständiger Umsatz liess sich nur selten erreichen.
- [21] In verschiedenen Ansätzen wurden Ausbeuten von 39–44% **6** erzielt.
- [22] Spektroskopische Daten und Abbildungen der Spektren vgl. [2].

Chimia 46 (1992) 386–388  
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009-4293

## Discrimination between S<sup>2-</sup> and SO<sup>2-</sup> Sites in Mixed Crystal Compounds Containing Co and Co/Mo Clusters by <sup>59</sup>Co-NMR Spectroscopy, and the Relevance for HDS Catalysis

Achim Müller<sup>a)</sup>, Erich Krickemeyer<sup>a)</sup>, Hartmut Bögge<sup>a)</sup>, and Dieter Rehder<sup>\*</sup>

**Abstract.** In aqueous solutions of the mixed crystal compounds with formal composition K<sub>8</sub>[Co<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>S<sub>4-y</sub>(SO)<sub>y</sub>(CN)<sub>12</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>O ( $x = 0-2$ ;  $y = 0-2$ ) there are distinct CoS, Co(SO), and Co(SO)<sub>2</sub> sites and *ii*) no hetero-metal clusters are present. These results, revealed by <sup>59</sup>Co-NMR, could principally not be disclosed by single crystal X-ray structure analysis. The NMR data also suggest a stable dinuclear cobalt-sulphur cluster in solution. The relevance for HDS catalysis is discussed.

X-Ray diffraction studies of salts with the formal composition K<sub>8</sub>[Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(SO)(CN)<sub>12</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O (**I**) [1] and K<sub>8</sub>[Co<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>S<sub>2</sub>(SO)<sub>2</sub>(CN)<sub>12</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>O ( $x = 1$ ,  $n = 6$ : **II** (Fig. 1);  $x = 2$ ,  $n = 4$ : **III**), containing cubane type cluster anions, could only be performed assuming statistical S/SO and/or Co/Mo site occupations in the relevant crystals. As shown in the present study, distinct sites do, however, definitely exist in solution, and these can be unambiguously distinguished by their <sup>59</sup>Co-NMR parameters. The use of <sup>59</sup>Co-NMR as a sensitive tool in the study of the solution chemistry of diamagnetic Co compounds has been demonstrated earlier [2][3].

The different central units of the cubane-type cluster species **1**, **2**, and **3** (as well as a possible product, **4**) existing in aqueous solutions of **I**, **II**, and **III** are

**\*Correspondence:** Prof. Dr. D. Rehder  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Hamburg, D-W-2000 Hamburg 13  
<sup>a)</sup> Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, Fakultät für Chemie  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Universität Bielefeld, D-W-4800 Bielefeld