

KLAUS HAFNER und WOLFGANG RELLENSMANN¹⁾

Darstellung und Reaktionen von Cycloheptadien-(1.3)-metallverbindungen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 30. März 1962)

Tropiliden reagiert mit Alkalimetallen sowie alkalimetallorganischen Verbindungen unter Bildung von Metallverbindungen des Cycloheptadiens-(1.3), deren chemische Eigenschaften untersucht werden. Es wird eine einfache Synthese des Cycloheptadiens-(1.3) sowie seiner Substitutionsprodukte und deren Überführung in substituierte Tropilidene beschrieben.

Die einfache Bildungsweise²⁾ des Cyclopentadien-kaliums aus Cyclopentadien und Kalium veranlaßte bereits den Entdecker dieser Reaktion, J. THIELE³⁾, in gleicher Weise auch das Tropiliden mit Alkalimetallen umzusetzen, in der Hoffnung, eine dem Cyclopentadien-kalium analoge Metallverbindung des Triens zu erhalten. Diesen Bemühungen lag die Vorstellung zugrunde, daß die zur Proton-Abspaltung befähigte Methylengruppe des 5-Rings allein durch ihre „doppelte“ Allyl-Stellung aktiviert ist. Die Versuche führten jedoch nicht zum gewünschten Erfolg⁴⁾. Erst durch die theoretischen Überlegungen E. HÜCKELS⁵⁾ auf der Basis der MO-Theorie fand das unterschiedliche Verhalten der beiden Cyclopolyolefine gegenüber Alkalimetallen seine Deutung. Im Gegensatz zum Cyclopentadien, das durch Abgabe eines Protons in ein durch ein π -Elektronen-Sextett stabilisiertes Anion überzugehen vermag, wandelt sich das Tropiliden leicht unter Abgabe eines Hydridions in das ebenfalls durch ein π -Elek-



tronen-Sextett stabilisierte *Tropylum-Kation*⁶⁾ um. Die Abspaltung eines Protons würde hingegen zu einem Tropiliden-Anion mit einem π -Elektronen-Oktett führen, das nach der Hückel-Regel⁵⁾ keine „aromatische Stabilität“ besitzen sollte. Nach neueren theoretischen Überlegungen von J. D. ROBERTS, A. STREITWIESER und C. N. REGAN⁷⁾ soll jedoch auch dem Tropiliden-Anion eine erhebliche Delokalisierungsenergie (2.10β ; $\beta = 17$ kcal) zukommen. Dieser Befund gab erneut Anlaß zu Versuchen zur Darstellung einer Tropiliden-Metallverbindung. So berichteten kürzlich G. WITTIG und E. HAHN⁸⁾ über die Umsetzung von Norbornadien mit Butyllithium. Anstelle des gewünschten Tropiliden-lithiums erhielten die Autoren

1) Dissertat. Univ. Marburg 1961.

2) J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 68 [1901].

3) Liebigs Ann. Chem. 319, 229 [1901].

4) Vgl. auch H. MEERWEIN und H. v. RINTELEN; Dissertat. H. v. RINTELEN, Univ. Marburg 1951.

5) Z. physik. Chem. 70, 204 [1931]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 752 [1937].

6) W. v. E. DOERING und H. KRAUCH, Angew. Chem. 68, 661 [1956].

7) J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 [1952].

8) Angew. Chem. 72, 781 [1960].

9) Die Vermutung F. DE BOERS (Angew. Chem. 73, 624 [1961]), daß die bei der Umsetzung von Cycloheptatrien mit „Alkali“ in Äther von ihm beobachtete blaue Farbe der Lösung auf die Gegenwart des Cycloheptatrien-Anions zurückzuführen sei, vermögen wir auf Grund unserer Versuche nicht zu bestätigen.

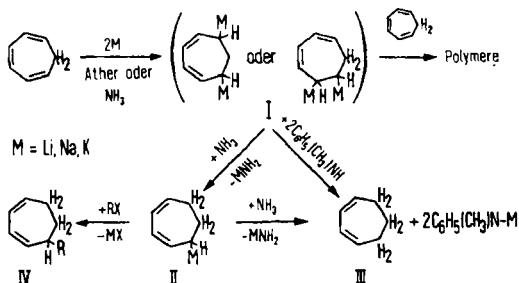
dabei jedoch Lithiumverbindungen des Norbornadiens, die nach der Alkohololyse eine Mischung von 5-Butyl-norbornylen und 3-Butyl-nortricyclen lieferten*¹).

Im folgenden wird über einige Reaktionen des Tropilidens mit Alkalimetallen und alkalimetallorganischen Verbindungen berichtet, die die nahe Verwandtschaft des Ringsystems zu acyclischen Dienen und Trienen sowie, im Einklang mit den theoretischen Überlegungen, dessen Unfähigkeit zum Metall-Wasserstoffaustausch unter Bildung des Tropiliden-Anions zeigen.

CYCLOHEPTATRIEN UND ALKALIMETALLE

J. THIELE³⁾ sowie H. MEERWEIN und H. v. RINTELEN⁴⁾ berichteten, daß Tropiliden mit Natrium oder Kalium in Diäthyläther bzw. Benzol oder Toluol nicht unter Bildung einer metallorganischen Verbindung reagiert.

In dem für viele metallorganische Reaktionen in neuerer Zeit bewährten Tetrahydrofuran beobachteten wir eine rasche Polymerisation des Triens unter dem Einfluß von Natrium- oder Lithiumstaub. Dabei färbt sich die Tetrahydrofuranlösung tiefblau. Die Hydrolyse der Reaktionsmischung mit Methanol führt ausschließlich zu amorphen, höhermolekularen gelben Produkten⁹⁾. Analog der durch Alkalimetalle initiierten Polymerisation des Butadiens reagiert auch das Tropiliden hierbei zunächst mit dem Lithium bzw. Natrium unter Bildung eines Dilithium- bzw. Dinatrium-Additionsproduktes (I), welches sich dann mit dem Trien zu Polymeren weiter umsetzt. Wird nämlich Tropiliden in Diäthyläther mit dem Alkalimetall in Gegenwart von *N*-Methyl-anilin als Metallacceptor für die intermediär entstehende metallorga-



nische Verbindung zur Reaktion gebracht, so erhält man nach der Hydrolyse in 60-proz. Ausbeute das bekannte Cycloheptadien-(1.3) (III), das auf diesem Weg wesentlich einfacher gewonnen wird als durch partielle katalytische Reduktion des Triens⁴⁾.

Ebenfalls zu dem konjugierten Dien III führt die Umsetzung des Tropilidens mit 2 Atomen Lithium oder Natrium in flüssigem Ammoniak bei -50° . Dabei schlägt die zunächst tiefblaue Farbe der Lithium- bzw. Natriumlösung in flüssigem Ammoniak nach Rot um. Obgleich das Trien hierbei mit 2 Metallatomen reagiert, läßt sich aus der ammoniakalischen Lösung ein Dilithium- bzw. Dinatrium-Additionsprodukt nicht

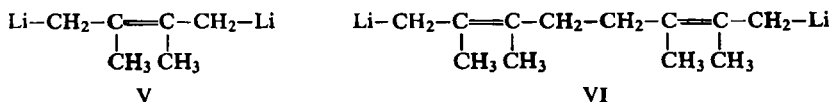
*¹) *Anm. b. d. Korr.*: Kürzlich berichteten R. BRESLOW und H. W. CHANG (J. Amer. chem. Soc. 84, 1484 [1962]) über die Darstellung des Heptaphenyl-cycloheptatrien-Anions.

isolieren. Nach Entfernung des Ammoniaks im Hochvak. bei 20° erhält man neben 2 Moll. Alkalimetallamid ca. 85% Cycloheptadien-(1.3) (III). Die rote Lösung der metallorganischen Verbindung in flüssigem Ammoniak reagiert nur mit 1 Mol. Alkylhalogenid unter Bildung von 5-Alkyl-cycloheptadienen-(1.3) (IV). Daneben isoliert man bei der Aufarbeitung 1 Mol. Metallamid.

Man darf danach annehmen, daß das Tropoliden in flüssigem Ammoniak zunächst zwei Atome des Alkalimetalls in 1.2- oder 1.6-Stellung addiert. Eine 1.4-Addition kann ausgeschlossen werden, da nach Entfernen des Ammoniaks sowie nach Umsetzung mit Alkylhalogeniden stets nur Cycloheptadiene-(1.3) isoliert wurden. Eine der beiden Metall-Kohlenstoffbindungen der zunächst entstehenden Dilithium- bzw. Dinatrium-Additionsverbindung (I) erfährt offenbar unmittelbar nach ihrer Bildung eine Ammonolyse, wobei neben 1 Mol. Metallamid ein 5-Lithium- bzw. -Natrium-cycloheptadien-(1.3) (II) entsteht, das seinerseits nach längerer Zeit bei -50° oder rasch bei 20° eine weitere Ammonolyse unter Bildung des Diens III erleidet.

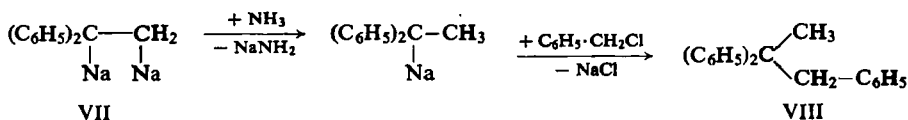
Die leicht erfolgende Ammonolyse nur einer der Metall-Kohlenstoffbindungen in dem primär gebildeten Additionsprodukt I beruht auf der gegenseitigen Beeinflussung der Metall-Kohlenstoffbindungen sowohl in dem 1.2- als auch — über eine Dienbrücke hinweg — in dem 1.6-Additionsprodukt.

Eine ähnliche Beobachtung machten K. ZIEGLER und Mitarbb.¹⁰⁾ bei dem durch Addition von 2 Atomen Lithium an 2.3-Dimethyl-butadien erhaltenen 1.4-Dilithium-2.3-dimethylbuten-(2) (V), das Dimethyl-butadien rascher addiert als das reaktionsträgere Dimere VI. Auch



hier beeinflussen sich in dem Primäraddukt die beiden Metall-Kohlenstoffbindungen über eine Äthylenbrücke hinweg, während sie in VI keine Wechselwirkung aufeinander ausüben können.

Auf Grund der bisherigen Versuche läßt sich nicht entscheiden, ob bei der Umsetzung des Tropolidens mit Alkalimetallen ein 1.2- oder ein 1.6-Additionsprodukt entsteht, obgleich unter Berücksichtigung der Überlegungen von W. v. E. DOERING¹¹⁾, wonach den C-Atomen 1 und 6 in Übereinstimmung mit der Thieleschen Partialvalenztheorie¹²⁾ die größte Reaktivität zukommt, möglicherweise die 1.6-Addition der Alkalimetalle an das Trien den Vorzug verdient. In beiden Fällen dürfte jedoch



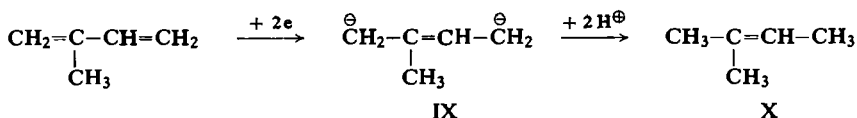
nach der partiellen Ammonolyse des Primäradduktes ein 5-Lithium- bzw. -Natrium-cycloheptadien-(1.3) (II) entstehen, da bei der 1.2-Additionsverbindung die allylständige Metall-Kohlenstoffbindung als die stabilere erhalten bleiben sollte. Dies

¹⁰⁾ K. ZIEGLER, L. JAKOB, H. WOLLTHAN und A. WENZ, Liebigs Ann. Chem. 511, 64 [1934].

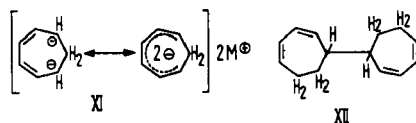
¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 5448 [1956].

¹²⁾ J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. 306, 87 [1899]; 311, 194 [1900].

steht in gutem Einklang mit einer Beobachtung von K. ZIEGLER und Mitarbb.¹³⁾, wonach bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf 1.2-Dinatrium-1.1-diphenyl-äthan (VII) in flüssigem Ammoniak das 1.2.2-Triphenyl-propan (VIII) entsteht. Danach ist von zwei benachbarten Metall-Kohlenstoffbindungen diejenige gegenüber Ammoniak stabiler, die in Konjugation zu einem π -Elektronensystem steht. Nach A. J. BIRCH¹⁴⁾ entsteht z. B. aus Isopren mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak zunächst ein Dianion IX, dessen Ladungen durch Resonanz stabilisiert werden und das durch



Aufnahme von zwei Protonen in 1.4-Stellung in das 2-Methyl-buten-(2) (X) übergeht; analog könnte es sich auch bei dem nicht isolierten primären Umsetzungsprodukt I des Tropolidens mit Alkalimetallen um ein Dianion handeln, das durch die mesomere Grenzstruktur XI mit nicht lokalisierten Ladungen als ein „Mono-homo-phenyl-dianion“ im Sinne S. WINSTEINS¹⁵⁾ beschrieben werden kann.



Obwohl dieses Cycloheptadienyl-Dianion formal durch Resonanz stabilisiert sein könnte, ist es im Gegensatz zum ebenfalls zweifach negativ geladenen Cyclooctatetraenyl-Dianion, das Th. J. KATZ¹⁶⁾ bei Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Kalium in Tetrahydrofuran erhielt, unbeständig und geht leicht unter Aufnahme eines Protons in das stabilere, einfach geladene Cycloheptadienyl-Anion über.

Nachdem wir diese uns bereits 1959 vorliegenden Ergebnisse kurz mitgeteilt hatten¹⁷⁾, berichteten jüngst auch A. P. TER BORG und A. F. BICKEL¹⁸⁾ über die Reduktion von Tropoliden mit Natrium in flüssigem Ammoniak, ohne den Reaktionsablauf jedoch näher zu untersuchen.

Wie bereits erwähnt, erleidet das 5-Lithium-cycloheptadien-(1.3) (II) beim Versuch, es im Hochvak. bei 20° vom Ammoniak zu befreien, ebenfalls eine Ammonolyse zum Cycloheptadien-(1.3) (III). Durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden in flüssigem Ammoniak liefert es bei -50° glatt 5-Alkyl-cycloheptadiene-(1.3) (IV). Mit Benzylchlorid dagegen reagiert es wie Phenylnatrium¹⁹⁾ unter Bildung von *trans*-Stilben. Unerwartet verläuft die Reaktion von II in flüssigem Ammoniak mit Methylen-

¹³⁾ K. ZIEGLER, H. COLONIUS und O. SCHÄFER, Liebigs Ann. Chem. 473, 54 [1929].

¹⁴⁾ Quart. Rev. (chem. Soc., London) 4, 69 [1950].

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 81, 6524 [1959].

¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 82, 3784 [1960].

¹⁷⁾ K. HAFNER und W. RELLENSMANN, Angew. Chem. 72, 918 [1960]; W. RELLENSMANN, Diplomarb. Univ. Marburg, Februar 1960.

¹⁸⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 1229 [1961].

¹⁹⁾ S. F. ACREE, Amer. chem. J. 29, 588 [1903].

jodid; sie führt in 67-proz. Ausbeute zum 5.5'-Bicycloheptadienyl-(1.3) (XII), dessen Konstitution durch Analyse, quantitative Mikrohydrierung, bei der die für vier Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wurde, sowie durch UV-Spektrum wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Danach tritt hierbei anstelle der erwarteten Substitution des Lithiummetalls durch den Alkylrest eine „oxydative Kondensation“ der zwei gleichartigen Anionen ein.

Eine ähnliche Reaktion des Methylenejodids beobachtete schon A. Lwow²⁰⁾ bei der Umsetzung mit Diäthylzink. Anstelle des gewünschten n-Pentans wurde n-Butan erhalten.

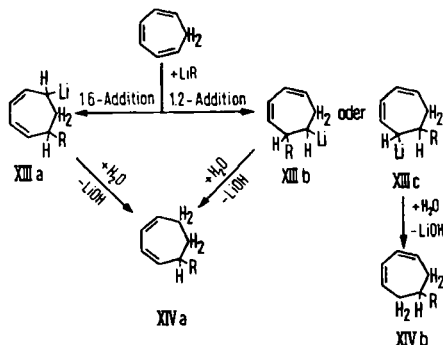
XII erhält man ebenfalls — allerdings in geringerer Ausbeute — durch Einwirkung von Bromoform oder Jod auf die Lithiumverbindung II (M=Li).

TROPILIDEN UND ALKALIMETALLORGANISCHE VERBINDUNGEN

Während Phenyllithium oder -natrium das Tropiliden ebenso wie das Styrol in ätherischer Lösung bereits bei 20° polymerisieren — eine Reaktion, die schon CH. GRUNDMANN²¹⁾ am Beispiel von Tropiliden-carbonsäureestern beobachtete — addieren sich Lithium-alkyle — mit Ausnahme des Methylolithiums — glatt an das konjugierte Trien unter Bildung von Lithium-alkyl-cycloheptadienen-(1.3) (XIII). Die exotherm verlaufende Reaktion führt zu tiefroten ätherischen Lösungen von XIII, deren Zersetzung mit Methanol und Wasser in bis zu 60-proz. Ausbeute die entsprechenden Alkyl-cycloheptadiene-(1.3) (XIV) liefert. Die intensive Farbe der Additionsprodukte XIII (λ_{max} 497 m μ) in ätherischer Lösung spricht wiederum für einen zumindest teilweise ausgebildeten heteropolaren Charakter der Metall-Kohlenstoffbindung, und damit für das Vorliegen eines Cycloheptadienyl-Anions. Die Additions-geschwindigkeit der metallorganischen Komponente an das Trien hängt stark vom Alkylrest der lithiumorganischen Verbindung ab und nimmt wie bei der Ätherspaltung²²⁾ in folgender Reihe zu.



Auch bei diesen Umsetzungen kann es sich nur um eine 1.2- bzw. 1.6-Addition der Lithium-alkyle an das Tropiliden handeln, da in den erhaltenen Alkyl-cyclohepta-



20) Ber. dtsh. chem. Ges. 4, 479 [1871].

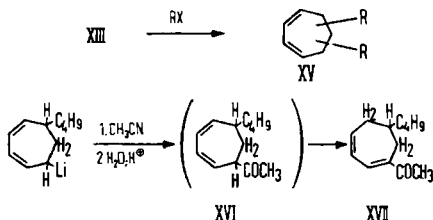
21) Liebigs Ann. Chem. 582, 178 [1953].

22) A. H. HAUBERN, Iowa State Coll. J. Sci. 18, 48 [1943]; C. A. 38, 716 [1944].

dienen auf Grund ihrer UV-Spektren (λ_{max} 248 m μ) ein konjugiertes Diensystem vorliegt.

Zwischen beiden Reaktionsmöglichkeiten ist jedoch nur schwer zu entscheiden. Während im Fall der 1.6-Addition ein 7-Lithium-5-alkyl-cycloheptadien-(1.3) (XIIIa) entstehen sollte, dessen Hydrolyse zu einem 5-Alkyl-cycloheptadien-(1.3) (XIVa) führt, war bei einer 1.2-Addition grundsätzlich mit zwei verschiedenen Additionsprodukten XIIIb und XIIIc zu rechnen, die ebenfalls in zwei verschiedene Alkyl-cycloheptadiene-(1.3) XIVa und XIVb übergehen müßten. Von den beiden metallorganischen Verbindungen XIIIb und XIIIc kommt der letzteren die größere Wahrscheinlichkeit zu, da nach Untersuchungen von G. WITTIG und H. SCHLOEDER²³⁾ auch bei der Addition von Alkalimetall-alkylen an konjugierte Diene das Metallkation sich zumeist in Allylstellung zu der verbleibenden Doppelbindung addiert. Da aber auch mit der Möglichkeit einer Allyl-Umlagerung in der Additionsverbindung XIIIc zu rechnen ist, wobei wie bei einer 1.6-Addition die Verbindung XIIIa resultieren würde, ist auf Grund der Stellung des Alkylrestes zum Diensystem in den erhaltenen Alkyl-cycloheptadienen-(1.3) (XIV) eine endgültige Aussage über die Art der Addition nicht möglich. Die NMR-Spektren²⁴⁾ der isolierten Alkyl-cycloheptadiene-(1.3) (XIV) weisen darauf hin, daß bei der Umsetzung des Tropilidens mit Lithium-alkylen und nachfolgender Hydrolyse sowohl 5-Alkyl- (XIVa) als auch 6-Alkyl-cycloheptadiene-(1.3) (XIVb) entstehen. Dabei hängt die Stellung des Alkylrestes am 7-Ring offenbar von der Reaktivität des eingesetzten Lithium-alkyls ab. Während bei der Addition von Isobutyllithium bevorzugt 5-Isobutyl-cycloheptadien-(1.3) entsteht, liefert die Umsetzung des Tropilidens mit tert.-Butyllithium bereits bei -40° das 6-tert.-Butyl-cycloheptadien-(1.3), das auf Grund des NMR-Spektrums zu ca. 30% einen isomeren Kohlenwasserstoff enthalten soll. Es gelang jedoch nicht, diesen Befund durch gaschromatographische Analyse zu bestätigen. Erwartungsgemäß wurde durch Addition des in seiner Reaktivität zwischen diesen beiden metallorganischen Verbindungen liegenden Isopropyllithiums an das Trien und nachfolgender Hydrolyse ein Isomerenmisch aus etwa gleichen Teilen 5- und 6-Isopropyl-cycloheptadien-(1.3) erhalten.

Die Lithium-5- bzw. -6-alkyl-cycloheptadiene-(1.3) reagieren leicht mit Alkylhalogeniden unter Bildung von Dialkyl-cycloheptadienen-(1.3) (XV). So entsteht aus dem 7-Lithium-5-n-butyl-cycloheptadien-(1.3) mit Benzylchlorid ein 5-n-Butyl-7-benzyl-cycloheptadien-(1.3), mit Acetonitril nach der sauren Hydrolyse ein Acetyl-n-



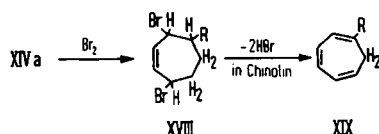
²³⁾ Liebigs Ann. Chem. **592**, 38 [1955].

²⁴⁾ Für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. E. G. HOFFMANN, Mülheim/Ruhr, sehr herzlich.

butyl-cycloheptadien-(1.3), dessen IR-Spektrum eine in Konjugation zum Diensystem stehende Carbonylbande ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 1670/cm) vermuten läßt. Danach dürfte diesem Keton die Konstitution eines 1-Acetyl-6-n-butyl-cycloheptadiens-(1.3) (XVII) zukommen; seine Bildung wird durch Wanderung der Doppelbindungen im 7-Ring in Konjugation zur Carbonylgruppe in der vermutlich primär entstehenden Verbindung XVI verständlich.

UMWANDLUNG VON ALKYL-CYCLOHEPTADIENEN-(1.3) IN ALKYL-TROPILIDENE

Die leichte Zugänglichkeit substituierter Cycloheptadiene-(1.3) bietet eine einfache Möglichkeit zur Darstellung substituierter Tropilidene, die in verschiedener Hinsicht von Interesse sind²⁵⁾. Erwartungsgemäß gelingt die Überführung der substituierten Diene in die entsprechenden Tropilidene XIX glatt durch Addition eines Mol. Brom zu den 1.4-Dibrom-cycloheptenen-(2) (XVIII)²⁶⁾ und anschließende Abspaltung von



2 Moll. Bromwasserstoff durch Erhitzen in Chinolin auf 160°. Aus 5-Methyl-cycloheptadien-(1.3), 5,6-Dimethyl-cycloheptadien-(1.3)²⁷⁾ und 5-Acetyl-6-methyl-cycloheptadien-(1.3) erhielten wir so in Ausbeuten bis zu 87% die entsprechend substituierten Tropilidene. Diese Darstellungsmethode, insbesondere für Alkyl-tropilidene aus den entsprechenden 5-Alkyl-cycloheptadienen-(1.3) (IV) ergänzt die Synthese 7-substituierter Tropilidene von W. v. E. DOERING und L. H. KNOX²⁸⁾.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT herzlich für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchung. Der DEUTSCHEN SHELL AG, Frankfurt/Main, sind wir für das uns überlassene Tropiliden zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das Tropiliden wurde zur Reinigung über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Sdp.₇₆₀ 115–117°. Nach der gaschromatographischen Analyse enthält das Destillat 95% Tropiliden neben 5% Toluol und Cyclopentadien bzw. dessen Dimeres.

Die Mol.-Gew. wurden nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt, die UV- und IR-Spektren mit den Beckman-Spektralphotometern DK2 und IR4 aufgenommen.

²⁵⁾ Vgl. Dissertat. H. W. RIEDEL, Univ. Marburg 1961.

²⁶⁾ Obwohl bei der Addition von einem Mol. Brom an Diene grundsätzlich ein Isomeren-gemisch aus 1.2- und 1.4-Dibrom-Verbindungen entstehen kann und nur in Ausnahmefällen, wie z. B. beim Cyclopentadien (J. THEILE, Liebigs Ann. Chem. 314, 302 [1901]), eine reine 1.4-Addition bewiesen ist, bevorzugen wir hier die Formulierung einer 1.4-Dibrom-Additions-Verbindung, da sich nur diese glatt unter Bromwasserstoffabspaltung in das Trien überführen lassen sollte.

²⁷⁾ Zu Dialkyl-cycloheptadienen-(1.3) gelangt man in einfacher Weise durch Umsetzung von Lithium-alkylen mit 7-Alkyl-tropilidenen-(1.3.5) oder durch Reaktion letzterer mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak und anschließende Einwirkung von Halogen-alkylen (s. Versuchsteil).

²⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 352 [1957].

Polymerisation des Tropilidens durch Alkalimetalle: Zu 2.3 g (0.1 g-Atome) feinst verteiltem Natrium in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man unter Reinststickstoff und Rühren langsam (30 Min.) 9.2 g (0.1 Mol) *Tropiliden* tropfen. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst grün, dann tiefblau. Nach beendeter Reaktion wird unter Reinststickstoff vom nicht umgesetzten Natrium dekantiert, und die blaue Lösung mit Methanol, anschließend mit Wasser versetzt. Dabei fällt ein gelbes, amorphes polymeres Produkt aus. Dieses bildet sich auch bei der Umsetzung von *Tropiliden* mit Natrium oder auch Lithium bei -15° .

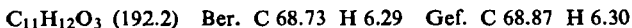
Cycloheptadien-(1.3) (III) aus Tropiliden

a) *In Gegenwart von N-Methyl-anilin in Äther:* Einer Mischung von 4.6 g (0.2 g-Atome) feinst verteiltem Natrium und 9.2 g (0.1 Mol) *Tropiliden* in 250 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren in einer Reinststickstoffatmosphäre in 20 Min. 21.4 g (0.2 Mol) *N-Methyl-anilin* zutropfen. Dabei siedet der Äther unter Rückfluß. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert und die bei $118-124^{\circ}$ übergehende Fraktion nochmals fraktioniert. Man erhält 5.6 g (60% d. Th.) *III* als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ $121-122^{\circ}$; n_D^{20} 1.4969 (Lit.²⁹⁾; Sdp. $120-121^{\circ}$; n_D^{20} 1.4972.

UV-Spektrum: λ_{\max} 247.5 m μ ($\lg \epsilon = 3.90$) in n-Hexan (Lit.²⁹); λ_{\max} 248 m μ , $\lg \epsilon = 3.87$).

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 8.0 mg Subst. verbrauchten 4.12 ccm (20° , 752 Torr) Wasserstoff. Gef. 1.98 Doppelbindungen/Mol.

Maleinsäureanhydrid-Addukt: Farblose Kristalle vom Schmp. $108-109^{\circ}$ (aus n-Hexan) (Lit.³⁰): $110-111^{\circ}$).



b) *In flüssigem Ammoniak:* Einer auf -60° gekühlten Lösung von 2.8 g (0.4 g-Atome) Lithium in 200 ccm Ammoniak läßt man unter Rühren in einer Reinststickstoffatmosphäre 18.5 g (0.2 Mol) *Tropiliden* in ca. 20 Min. zutropfen. Dabei färbt sich die zunächst blaue Ammoniaklösung am Ende der Umsetzung rot. Nach Zusatz von 5.3 g NH_4Cl entfärbt sich die Lösung. Anschließend wird das Ammoniak langsam bei 20° entfernt. Den Rückstand versetzt man mit Wasser, extrahiert mehrmals mit Äther, wäscht die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser neutral und trocknet über Na_2SO_4 . Nach fraktionierter Destillation erhält man 11 g (61% d. Th.) *III*, identisch mit der unter a) beschriebenen Verbindung.

Die Ausbeute an *III* läßt sich auf $80-90\%$ d. Th. steigern, wenn man nach erfolgter Umsetzung kein NH_4Cl zusetzt, sondern unmittelbar das Ammoniak bei Raumtemperatur abdampft, den Rückstand sodann i. Hochvak. destilliert, dabei *III* in einer auf -70° gekühlten Falle auffängt und dann bei Normaldruck fraktioniert. Als Rückstand bei der Vak.-Destillation erhält man 9.2 g (0.4 Mol) Lithiumamid als braunweißes, kristallines Pulver.

Die unter a) und b) angegebenen Vorschriften lassen sich sowohl mit Natrium als auch Lithium durchführen.

5-Äthyl-cycloheptadien-(1.3)

a) *Aus 5-Lithium-cycloheptadien-(1.3) und Äthylbromid:* Einer auf -60° gekühlten Lösung von 2.8 g (0.4 g-Atome) Lithium in 300 ccm Ammoniak läßt man unter Rühren in einer Reinststickstoffatmosphäre 18.4 g (0.2 Mol) *Tropiliden* in ca. 30 Min. zutropfen. Läßt man in die so erhaltene rote Reaktionslösung langsam 22 g (0.2 Mol) *Äthylbromid* entropfen, so entfärbt sich die Lösung. Nach Entfernen des Ammoniaks bei Raumtemperatur wird der Rückstand i. Hochvak. destilliert. In die auf -70° gekühlte Vorlage geht dabei das *5-Äthyl-*

²⁹⁾ E. PESCH und S. L. FRIESS, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5756 [1950].

³⁰⁾ E. P. KOHLER, M. TISCHLER, H. POTTER und H. T. THOMPSON, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1057 [1939].

cycloheptadien-(1.3) über, das anschließend i. Vak. destilliert wird. Sdp.₁₂ 51–53°; Ausb. 15 g (62% d. Th.); n_D^{20} 1.4826.

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 87.87 H 11.30 Mol.-Gew. 119

UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} 249 m μ (lg ϵ = 3.79).

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 6.6 mg Subst. verbrauchten 2.70 ccm (20°, 750 Torr) *Wasserstoff*. Gef. 2.04 Doppelbindungen/Mol.

Bei der Destillation i. Hochvak. werden als Rückstand 22 g eines weißgrauen Pulvers erhalten, dessen Hydrolyse Ammoniak liefert. 7.8 mg dieses Rückstandes verbrauchten 1.8 ccm $n/10$ HCl, entspr. 2.07 mg Lithiumamid. Danach befindet sich das eingesetzte Lithium zu 50% im Lithiumamid und zu 50% im Lithiumbromid. Die Ausb. an 5-Äthyl-cycloheptadien-(1.3) läßt sich auf ca. 75% steigern, wenn die Reaktionsmischung nach erfolgter Umsetzung mit Methanol und anschließend mit Wasser zersetzt und dann in üblicher Weise aufgearbeitet wird. Anstelle von Lithium kann die Umsetzung auch mit Natrium durchgeführt werden.

b) *Aus Tropiliden und Äthyllithium*: Unter Reinststickstoff, Eiskühlung und Rühren läßt man in 120 ccm (0.15 Mol) einer 1.25 *m* äther. Lösung von *Äthyllithium* langsam (15 Min.) eine Lösung von 13.8 g (0.15 Mol) *Tropiliden* in 30 ccm absol. Äther eintropfen. Dabei färbt sich die Reaktionslösung tiefrot. Nach beendeter Umsetzung wird die Lösung 1 Stde. bei 20° gerührt, dann unter Eiskühlung mit 25 ccm Methanol und anschließend mit 150 ccm Wasser zersetzt, mit Äther extrahiert und die äther. Phase neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Man erhält 8.0 g (45%) 5-Äthyl-cycloheptadien-(1.3), identisch mit der unter a) beschriebenen Verbindung.

5-Methyl-cycloheptadien-(1.3): Analog der Darstellung a) des 5-Äthylderivats aus *Tropiliden* und *Methyljodid*. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ 136–138°; n_D^{20} 1.4876. Ausb. 75% d. Th.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.48 H 11.04 Mol.-Gew. 109

UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} 248 m μ (lg ϵ = 3.78).

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 6.1 mg Subst. verbrauchten 2.80 ccm (20°, 750 Torr) *Wasserstoff*. Gef. 2.03 Doppelbindungen/Mol.

5-n-Butyl-cycloheptadien-(1.3): Analog der Darstellung b) des 5-Äthylderivats aus *Tropiliden* und *n-Butyllithium* in Äther. Farblose Flüssigkeit; Sdp.₁₄ 86–87°; n_D^{20} 1.4858. Ausb. 45% d. Th.

$C_{11}H_{18}$ (150.3) Ber. C 87.92 H 12.08 Gef. C 87.59 H 11.59 Mol.-Gew. 150

UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} 249 m μ (lg ϵ = 3.74).

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 9.8 mg Subst. verbrauchten 3.30 ccm (20°, 750 Torr) *Wasserstoff*. Gef. 2.08 Doppelbindungen/Mol.

5-Isobutyl-cycloheptadien-(1.3): Analog der Darstellung b) des 5-Äthylderivats aus *Tropiliden* und *Isobutyllithium* in Äther. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₅ 83–85°; n_D^{20} 1.4780. Ausb. 41% d. Th.

$C_{11}H_{18}$ (150.3) Ber. C 87.92 H 12.08 Gef. C 87.53 H 11.96 Mol.-Gew. 149

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 5.6 mg Subst. verbrauchten 1.80 ccm (20°, 750 Torr) *Wasserstoff*. Gef. 1.98 Doppelbindungen/Mol.

6-tert.-Butyl-cycloheptadien-(1.3): Analog der Darstellung b) des 5-Äthylderivats aus *Tropiliden* und *tert.-Butyllithium*³¹⁾ in Äther. Infolge der geringen Beständigkeit der äther.

31) P. D. BARTLETT und E. B. LEFFERTS, J. Amer. chem. Soc. 77, 2804 [1955].

tert.-Butyllithium-Lösung wurde die Umsetzung bei -50° durchgeführt. Farblose Flüssigkeit; Sdp.₁₅ 77–79°; n_D^{20} 1.4843. Ausb. 60% d. Th.

$C_{11}H_{18}$ (150.3) Ber. C 87.92 H 12.08 Gef. C 87.58 H 12.03 Mol.-Gew. 150

UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} 247 m μ ($\lg \epsilon = 3.75$).

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 10.4 mg Subst. verbrauchten 3.45 ccm (20°, 750 Torr) Wasserstoff. Gef. 2.04 Doppelbindungen/Mol.

5- und 6-Isopropyl-cycloheptadien-(1.3): Analog der Darstellung b) des 5-Äthyl-cycloheptadiens-(1.3) aus *Tropiliden* und *Isopropyllithium*³²⁾ in Äther. Farblose Flüssigkeit; Sdp.₁₅ 64–66°; n_D^{20} 1.4860. Ausb. 18% d. Th.

$C_{10}H_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.93 H 11.50 Mol.-Gew. 136

UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} 248 m μ ($\lg \epsilon = 3.79$).

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 9.1 mg Subst. verbrauchten 3.18 ccm (20°, 750 Torr) Wasserstoff. Gef. 1.96 Doppelbindungen/Mol.

Das durch sein NMR-Spektrum identifizierte Isomergemisch konnte durch Destillation nicht getrennt werden.

5-n-Butyl-7-benzyl-cycloheptadien-(1.3): In die bei der Darstellung des 5-n-Butyl-cycloheptadiens nach der Umsetzung des *Tropilidens* mit n-Butyllithium erhaltene rote äther. Lösung von *7-Lithium-5-n-butyl-cycloheptadien-(1.3)* (XIII, R = n-C₄H₉) läßt man die äquimolare Menge *Benzylchlorid*, gelöst in absol. Äther, eintropfen. Nach der Aufarbeitung erhält man eine schwach gelbe Flüssigkeit. Ausb. 17% d. Th., Sdp.₃ 156–158°, n_D^{20} 1.5336.

$C_{18}H_{24}$ (240.4) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.70 H 9.69 Mol.-Gew. 240

1-Acetyl-6-n-butyl-cycloheptadien-(1.3): Aus *Tropiliden* und einer äther. Lösung von n-Butyllithium wird, wie für 5-n-Butyl-cycloheptadien beschrieben, eine äther. Lösung von *7-Lithium-5-n-butyl-cycloheptadien-(1.3)* bereitet und diese mit der äquimolaren Menge *Acetonitril*, gelöst in absol. Äther, unter Eiskühlung umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird die rotbraune Lösung 5 Stdn. bei 20° gerührt und anschließend in ein Gemisch von 300 g Eis und 150 ccm konz. Salzsäure eingerührt. Danach entfernt man den Äther i. Vak., erhitzt die Mischung 1 Stde. zum Rückfluß und extrahiert sie anschließend mehrmals mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge werden neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernen des Äthers der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält ein gelbliches Öl vom Sdp.₁₄ 147–149°; n_D^{20} 1.5163. Ausb. 17% d. Th.

$C_{13}H_{20}O$ (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 O 8.32

Gef. C 81.01 H 10.41 O 8.78 Mol.-Gew. 191

IR-Spektrum: CO-Frequenz bei 1670/cm (als Film).

Semicarbazon: Farblose Kristalle vom Schmp. 149–150° (aus Methanol/Wasser).

$C_{14}H_{23}N_3O$ (249.4) Ber. C 67.43 H 9.30 N 16.85 Gef. C 66.83 H 8.95 N 16.60

5.6-Dimethyl-cycloheptadien-(1.3): Analog der Darstellung a) des 5-Äthyl-cycloheptadiens-(1.3) aus *7-Methyl-tropiliden*³³⁾ und *Methyljodid*. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₃ 41–43°; n_D^{20} 1.4760. Ausb. 90% d. Th.

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.28 H 11.43 Mol.-Gew. 121

UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} 248 m μ ($\lg \epsilon = 3.69$).

³²⁾ Die Darstellung erfolgte analog der für das tert.-Butyllithium³¹⁾. Die äther. Lösung der Lithiumverbindung ist ebenfalls nur unterhalb von -40° beständig.

³³⁾ W. v. E. DOERING und L. H. KNOX, J. Amer. chem. Soc. 79, 352 [1957]; H. W. RIEDEL, Dissertat. Univ. Marburg 1961.

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 7.0 mg Subst. verbrauchten 2.80 ccm (20°, 750 Torr) *Wasserstoff*. Gef. 2.0 Doppelbindungen/Mol.

5-Acetyl-cycloheptadien-(1.3): Analog der Darstellung a) des 5-Äthyl-cycloheptadiens-(1.3) aus *Tropiliden* und *Bromaceton-äthylenketal*³⁴⁾. Nach der Zersetzung mit Methanol und Wasser wird das Reaktionsgemisch mit 5*n* H₂SO₄ ca. 45 Min. auf dem Wasserbad unter Reinststickstoff erhitzt, dann wie üblich aufgearbeitet. Gelbes Öl, Sdp.₁₃ 125–127°; *n*_D²⁰ 1.5113. Ausb. 36% d. Th.

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 O 10.66

Gef. C 79.56 H 9.36 O 10.62 Mol.-Gew. 148

UV-Spektrum in *n*-Hexan: λ_{\max} 249 m μ (lg ϵ = 3.83).

IR-Spektrum: CO-Frequenz bei 1720/cm (als Film).

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 4.8 mg Subst. verbrauchten 1.56 ccm (20°, 750 Torr) *Wasserstoff*. Gef. 2.0 Doppelbindungen/Mol.

Semicarbazon: Farblose Kristalle vom Schmp. 137–138° (aus Methanol/Wasser).

C₁₁H₁₇N₃O (207.3) Ber. C 63.74 H 8.27 N 20.27 Gef. C 63.45 H 8.00 N 19.71

5-Acetyl-6-methyl-cycloheptadien-(1.3): Wie vorstehend aus *7-Methyl-tropiliden*³³⁾ und *Bromaceton-äthylenketal*³⁴⁾. Gelbes Öl, Sdp.₁₄ 135–138°; *n*_D²⁰ 1.5054. Ausb. 45% d. Th.

C₁₁H₁₆O (164.2) Ber. C 80.44 H 9.83 Gef. C 80.11 H 9.41 Mol.-Gew. 166

UV-Spektrum in *n*-Hexan: λ_{\max} 248.5 m μ (lg ϵ = 3.86).

IR-Spektrum: CO-Frequenz bei 1715/cm (als Film).

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 8.0 mg Subst. verbrauchten 2.38 ccm (20°, 750 Torr) *Wasserstoff*. Gef. 2.0 Doppelbindungen/Mol.

5.5'-Dicycloheptadienyl-(1.3) (XII): Wie für die Darstellung a) des 5-Äthyl-cycloheptadiens-(1.3) beschrieben, wird zunächst eine Lösung von *5-Lithium-cycloheptadien-(1.3) (II)* in flüssigem Ammoniak bereitet. In diese läßt man im Molverhältnis 2:1 *Methylenjodid* eintropfen und arbeitet wie üblich auf. Gelbliches Öl vom Sdp.₁₄ 157–159°; *n*_D²⁰ 1.5741. Ausb. 67% d. Th.

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.17 H 9.93 Mol.-Gew. 182

UV-Spektrum in *n*-Hexan: λ_{\max} 251 m μ (lg ϵ = 3.90).

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 7.0 mg Subst. verbrauchten 3.66 ccm (20°, 750 Torr) *Wasserstoff*. Gef. 3.98 Doppelbindungen/Mol.

XII entsteht ganz analog durch Umsetzung von II mit Bromoform (43%) oder Jod (26%).

Methyl-cycloheptatrien-(1.3.5): Einer Lösung von 15.0 g (0.14 Mol) *5-Methyl-cycloheptadien-(1.3)* in 50 ccm absol. CHCl₃ läßt man langsam (1 Stde.) unter intensivem Rühren bei –10° eine Lösung von 22.4 g (0.14 Mol) Br₂ in 100 ccm CHCl₃ zutropfen. Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., löst das zurückbleibende Öl in 70 ccm *Chinolin*, dem 0.5 g Hydrochinon zugesetzt werden, und erhitzt das Gemisch 6 Stdn. auf 160°. Dann wird die Lösung mit 200 ccm Äther versetzt, mehrmals mit 2*n* H₂SO₄ und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Die äther. Phase trocknet man über CaCl₂, entfernt den Äther i. Vak. und destilliert den Rückstand bei Normaldruck. Man erhält 13 g (87%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ 136–138°; *n*_D²⁰ 1.5108.

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 7.1 mg Subst. verbrauchten 4.78 ccm (20°, 750 Torr) *Wasserstoff*. Gef. 2.93 Doppelbindungen/Mol.

UV-Spektrum in *n*-Hexan: λ_{\max} 256 m μ (lg ϵ = 3.75).

³⁴⁾ M. KÜHN, J. prakt. Chem. 156, 103 [1940].

n-Butyl-cycloheptatrien-(1.3.5): Wie vorstehend aus 5-*n*-Butyl-cycloheptadien-(1.3). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 80–82°; n_D^{20} 1.5014. Ausb. 73% d. Th.

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 6.5 mg Subst. verbrauchten 3.16 ccm (20°, 750 Torr) Wasserstoff. Gef. 2.98 Doppelbindungen/Mol.

UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} 256 m μ (lg ϵ = 3.60).

Dimethyl-cycloheptatrien-(1.3.5): Wie vorstehend aus 5.6-Dimethyl-cycloheptadien-(1.3). Ausb. 76% d. Th. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₂₀ 54–56°; n_D^{20} 1.5025.

C₉H₁₂ (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 88.99 H 10.07 Mol.-Gew. 120

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 5.3 mg Subst. verbrauchten 3.14 ccm (20°, 750 Torr) Wasserstoff. Gef. 2.94 Doppelbindungen/Mol.

UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} 256 m μ (lg ϵ = 3.69).

Acetonyl-methyl-cycloheptatrien-(1.3.5): Wie vorstehend aus 5-Acetonyl-6-methyl-cycloheptadien-(1.3). Farbloses Öl vom Sdp.₁ 85–86°; n_D^{20} 1.5270. Ausb. 30% d. Th.

C₁₁H₁₄O (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 O 9.86

Gef. C 81.38 H 8.71 O 9.56 Mol.-Gew. 161

Mikrohydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig: 5.2 mg Subst. verbrauchten 2.30 ccm (20°, 750 Torr) Wasserstoff. Gef. 2.95 Doppelbindungen/Mol.

UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} 224 m μ (lg ϵ = 4.00), 260 m μ (lg ϵ = 3.69).

IR-Spektrum: CO-Frequenz bei 1720/cm (als Film).
