

Hubert Knoche

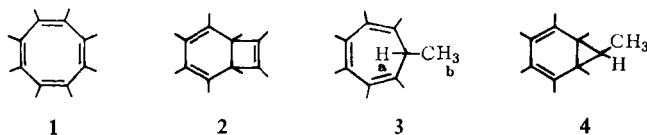
Darstellung von Heptamethyl-cycloheptatrien

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 13. September 1965)

Die Reaktion von Hexamethylbenzol mit Diazoessigester lieferte u. a. zwei Hexamethyl-, „Buchner-Ester“, die über die Carbinole und Chloride hinweg in Heptamethyl-cycloheptatrien verwandelt werden konnten. Eine Isomerisierung zu „Heptamethyl-norcaradien“ gelang nicht, jedoch spricht die gegenüber der Stammverbindung hohe Geschwindigkeit der Reaktion mit Maleinsäureanhydrid bei Vorliegen eines valenztautomeren Gleichgewichts für eine stärkere Begünstigung der bicyclischen Form.

Während sich nach den Untersuchungen von *Huisgen*¹⁾ und von *Vogel*²⁾ Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7) mit großer Geschwindigkeit in Cyclooctatetraen umlagert und das Gleichgewicht zwischen beiden Kohlenwasserstoffen zu über 99% auf Seiten der monocyclischen Verbindung liegt, läßt sich Octamethyl-cyclooctatetraen (**1**) thermisch irreversibel in sein bicyclisches Valenzisomeres **2** umwandeln³⁾. Die Stabilisierung von Bicyclo[4.2.0]octatrien durch Permethylierung läßt sich noch nicht befriedigend deuten. Um so wichtiger schien die Untersuchung ähnlicher Systeme. Daher sollte versucht werden, das Heptamethyl-cycloheptatrien **3** darzustellen und seine eventuelle Valenztautomerie mit „Heptamethyl-norcaradien“ **4** zu studieren. Über die Darstellung von **3** wird im folgenden berichtet.



Auf einfache Weise sollte man **3** aus Hexamethylbenzol durch Addition von Monochlorcarben und Reaktion des erwarteten Adduktes mit Methylolithium gewinnen können, analog der von *Closs*⁴⁾ durchgeführten Umwandlung von Benzol in Methylcycloheptatrien. Das aus Methylenchlorid mit Methylolithium erzeugte Chlorcarben reagierte jedoch nicht mit in Methylenchlorid gelöstem Hexamethylbenzol.

Erfolgreicher verlief die Pyrolyse von Diazoessigester in geschmolzenem Hexamethylbenzol bei 170°. Das vom überschüssigen Hexamethylbenzol befreite Gemisch der Reaktionsprodukte enthielt in isolierbarer Menge drei Ester. Einer davon ist leicht verseifbar und so abzutrennen, die beiden anderen wurden durch Chromatographie an Kieselgel getrennt.

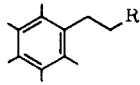
¹⁾ R. *Huisgen* und F. *Mietzsch*, *Angew. Chem.* **76**, 36 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 83 (1964).

²⁾ E. *Vogel*, H. *Kiefer* und W. R. *Roth*, *Angew. Chem.* **76**, 432 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 442 (1964).

³⁾ R. *Criegee*, W. D. *Wirth*, W. *Engel* und H. A. *Brune*, *Chem. Ber.* **96**, 2230 (1963).

⁴⁾ C. L. *Closs* und L. E. *Closs*, *Tetrahedron Letters* [London] **10**, 38 (1960).

Die verseifbare Verbindung erwies sich als der Äthylester **5** der Pentamethyl-dihydrozimtsäure, entstanden durch Reaktion des Äthoxycarbonylcarbens mit einer Methylgruppe. Die Reduktion der Estergruppe mit Lithiumalanat führt zum entsprechenden Carbinol **6**, das als Tosylat bei der weiteren Reduktion Pentamethyl-n-propylbenzol (**7**) ergab.

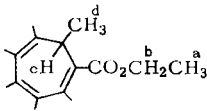
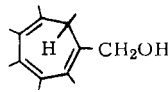
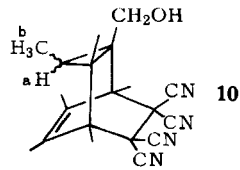
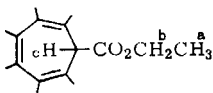
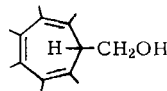
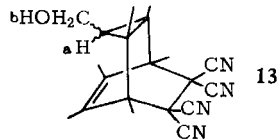


5: R = CO₂C₂H₅

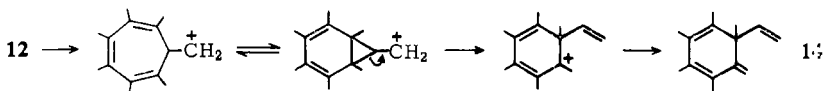
6: R = CH₂OH

7: R = CH₃

Bei den durch sterische Hinderung nicht verseifbaren Estern handelt es sich um die beiden isomeren Hexamethyl-, „Buchner-Ester“ **8** und **11**. Beide Verbindungen setzen sich thermisch miteinander ins Gleichgewicht. Der Verlust an Konjugationsenergie in **11** gegenüber **8** wird also wenigstens zum Teil dadurch kompensiert, daß in **11** alle Doppelbindungen vollalkyliert sind. **8** und **11** lassen sich zu den Carbinolen **9** und **12** reduzieren, die mit Tetracyanäthylen die tricyclischen Addukte **10** und **13** liefern.

**8****9****10****11****12****13**

Die Tosylierung der Carbinole **9** und **12** mit nachfolgender Reduktion sollte Heptamethyl-cycloheptatrien **3** ergeben. Bei der Umsetzung von **12** mit Tosylchlorid in Pyridin entstand jedoch unter Wasserabspaltung ein Kohlenwasserstoff C₁₄H₂₀, dem, wie später zu zeigen, die Konstitution **14** eines „verhinderten Styrols“ zukommt. Seine Bildung erscheint über folgende Stufen verständlich:



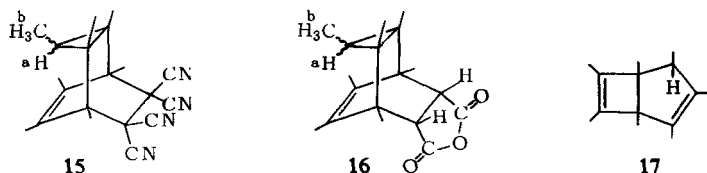
Genau so erhielten *v. Doering* und *Wiley*⁵⁾ aus dem **12** entsprechenden unmethylieren Carbinol Styrol.

Führt man jedoch **9** oder **12** (oder ein Gemisch von beiden) in die entsprechenden Chloride über und reduziert diese, ohne sie vorher zu isolieren, so erhält man Heptamethyl-cycloheptatrien **3** als farblose Flüssigkeit.

⁵⁾ *W. von E. Doering* und *D. W. Wiley*, *Tetrahedron* [London] **11**, 183 (1960).

3 läßt sich nicht katalytisch hydrieren. Mit Säuren tritt Verschiebung einer Doppelbindung in eine semicyclische Lage ein, wie es z. B. bei 2 auch der Fall ist³⁾. Der hierbei entstandene Kohlenwasserstoff nimmt bei der Hydrierung drei Mol Wasserstoff auf. Gegen Alkalien ist 3 beständig. Beim Erhitzen mit 5-proz. äthanol. Kalilauge auf 240° findet keine Veränderung statt, während 1 unter diesen Bedingungen zu 2 isomerisiert wird³⁾.

Dieser Versuch gibt keinen Hinweis auf eine Isomerisierung, und die unten aufgeführten spektroskopischen Daten sprechen eindeutig für die monocyclische Struktur 3, jedoch zeigt die schon bei Raumtemperatur ablaufende Diensynthese mit Tetracyanäthylen und mit Maleinsäureanhydrid eine gegenüber unsubstituiertem Cycloheptatrien hohe Reaktionsfähigkeit an. Die entstehenden Addukte 15 und 16 leiten sich von dem Norcaradienderivat ab. Die leichte Bildung besonders von 16 läßt die Deutung zu, daß ein Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 4$ vorliegt, das durch den Einfluß der Methylgruppen mehr in Richtung der bicyclischen Verbindung verschoben ist, als es beim unsubstituierten Cycloheptatrien der Fall ist. Eine eindeutige Aussage wird sich aber erst durch kinetische Untersuchungen nach dem Vorbild von *Huisgen*¹⁾ oder durch Prüfung der NMR-Spektren auf Temperaturabhängigkeit machen lassen.



Mit Triphenylcarbonium-perchlorat in Acetonitril in homogener und mit Triphenylcarbonium-hexachloroantimonat in Tetrachlorkohlenstoff in heterogener Phase tauscht Heptamethyl-cycloheptatrien seinen einzigen kerngebundenen Wasserstoff als Hydrid-Ion aus. Dabei entsteht jedoch kein stabiles Heptamethyltropyliumsalz, sondern nur eine tiefblauviolette Lösung, ohne daß es möglich ist, daraus andere definierte Produkte als Triphenylmethan zu isolieren. Auch mit Tropylium-hexachloroantimonat entsteht in Lösung sofort, in heterogener Phase langsamer, diese dunkelblauviolette Lösung.

Die Bestrahlung einer Lösung von 3 mit UV-Licht führt zum Verschwinden des UV-Maximums. Die Spektren des entstehenden Isomeren stehen mit der Konstitution 17 im Einklang. Die Photoisomerisierung verläuft also genau wie bei der nichtmethylierten Stammsubstanz.

Zur Konstitution der Verbindungen

Pentamethyl-dihydrozimtsäure-äthylester (5)

Im IR-Spektrum findet sich keine Bande für eine C=C-Doppelbindung. Das Maximum im UV-Bereich (CH₃OH) liegt an der für hochmethylierte Benzolkerne typischen Stelle: λ_{\max} 270 m μ mit der geforderten Extinktion $\epsilon = 280$. Das NMR-Spektrum (CCl₄; TMS i. Stand.) zeigt Signale für fünf Methylgruppen am aromatischen Kern, drei bei 7.85, zwei bei 7.80 τ , eine CH₂-Gruppe als Multiplett zum

Teil verdeckt bei 7.68 τ und eine zweite, ebenfalls als Multipllett, bei 7.10 τ , CH_2 der Estergruppe als Quartett bei 5.92 τ , CH_3 der Estergruppe als Tripllett bei 8.75 τ , $J = 7$ Hz.

Hexamethyl-cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(7)-äthylester (8)

Im IR-Spektrum (CCl_4) erscheint die Bande einer konjugierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung bei 1610/cm. Das UV-Spektrum (CH_3OH) zeigt ein flaches Maximum bei λ_{max} 263 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 5000$) und hohe Endabsorption bei 220 $\text{m}\mu$. Das NMR-Spektrum (CCl_4 ; TMS äußerer Stand.) besteht aus den Signalen für je zwei an olefinischen Kohlenstoff gebundene Methylgruppen bei 8.27 und 8.18 τ sowie eine bei 8.07 τ , dem Dublett für d bei 8.80 τ , dem Tripllett für a bei 8.75 τ und dem Quartett für b bei 5.90 τ . Das als Quartett zu erwartende allylständige H_c ist unter den allylständigen H der Methylgruppen nicht zu erkennen.

Hexamethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(7)-äthylester (11)

Ozonabbau führt zu Diacetyl und Diacetylessigsäure-äthylester. Im IR-Spektrum (CCl_4) erscheint eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungsbande bei 1630/cm. Das flache, fast schulterähnliche Maximum im UV (CH_3OH) liegt bei λ_{max} 247 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 5000$), hohe Endabsorption bei 220 $\text{m}\mu$. NMR-Spektrum (CCl_4 ; TMS i. Standard): vier an olefinischen Kohlenstoff gebundene Methylgruppen bei 8.28, zwei bei 8.11 τ . Das Signal für den tertiären Wasserstoff H_c erscheint bei 6.92 τ , das Quartett für b bei 6.18 τ und das Tripllett für a bei 8.93 τ .

Addukt 10

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; CHCl_3 i. Stand.): a Quartett bei 9.35 τ , b Dublett bei 8.94 τ , Methylgruppe am tertiären C des Dreirings bei 8.68 τ , die CH_2 -Gruppe 6.48 τ , die beiden Methylgruppen an den Brückenköpfen bei 8.07 und 8.27 τ , die beiden Methylgruppen am olefinischen C bei 8.20 τ .

Addukt 13

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; CHCl_3 i. Stand.): a Tripllett bei 9.36 τ , b Dublett bei 7.44 τ , zwei Methylgruppen am Dreiring 8.77 τ , zwei Methylgruppen an den Brückenköpfen 8.17 τ , zwei Methylgruppen am olefinischen C bei 8.20 τ .

1.2.3.4.5-Pentamethyl-5-vinyl-6-methylen-cyclohexadien-(1.3) (14)

Im IR-Spektrum (CCl_4) finden sich Banden für olefinischen Wasserstoff bei 3050/cm, für $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen bei 1670, 1635 und 1590/cm und die charakteristischen Absorptionen der Vinylgruppe bei 915/cm sowie der konjugierten Methylen-Gruppe bei 860/cm. Das UV-Spektrum (CH_3OH) des von sterischer Hinderung nicht ganz freien Triens hat sein Maximum bei 254 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 19000$). Im NMR-Spektrum (CCl_4 ; TMS i. Stand.) erscheint das Signal für die tertiäre Methylgruppe bei 8.83 τ , je zwei Methylgruppen an $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen bei 8.33 und 8.13 τ , die Methylen-Gruppe bei 5.16 τ und das Multipllett der Vinylgruppe bei 4.60 τ .

Heptamethyl-cycloheptatrien 3

Im IR-Spektrum (CCl_4) erscheinen nur vier starke Banden bei 2930 ($\text{C}-\text{H}$), 1464 und 1387 (CH_3-) und bei 1058/cm. Die Doppelbindungen verursachen eine mittelstarke Bande bei 1621/cm. Das UV-Spektrum (n-Hexan) zeigt ein schulter-

ähnliches Maximum bei 250 m μ ($\epsilon = 6100$) und hohe Endabsorption bei 220 m μ . Das NMR-Spektrum (CCl₄; TMS äußerer Stand.) hat die gleiche Symmetrie wie das des Esters **11** und des Alkohols **12**. Die Signale liegen bei 8.34 τ für vier Methylgruppen, bei 8.14 τ für zwei Methylgruppen und bei 8.90 τ als Dublett für b. Das für a zu erwartende Quartett liegt zwischen den Peaks für die allylständigen Protonen der Methylgruppen. Man erkennt nur ein Signal bei 8.20 τ .

Addukt 15

NMR-Spektrum (CDCl₃; TMS äußerer Stand.): a Quartett bei 9.50 τ , b Dublett bei 9.05 τ ($J = 7$ Hz), zwei Methylgruppen am Dreiring bei 8.67 τ , zwei Methylgruppen am Brückenkopf bei 8.08 τ , zwei Methylgruppen an der C=C-Doppelbindung bei 8.22 τ .

Addukt 16

NMR-Spektrum (CDCl₃; TMS äußerer Stand.): a Quartett bei 9.58 τ , b Dublett bei 9.08 τ ($J = 7$ Hz), zwei Methylgruppen am Dreiring bei 9.08 τ , zwei Methylgruppen am Brückenkopf bei 8.65 τ , zwei Methylgruppen an der C=C-Doppelbindung bei 8.34 τ , zwei Wasserstoffatome am Anhydridring bei 6.90 τ .

Heptamethyl-bicyclo[3.2.0]heptadien-(2.6) (17)

Das NMR-Spektrum ist für eine Zuordnung im Einzelnen zu komplex. Man findet aber das für die Struktur **17** geforderte Verhältnis von Allyl- zu aliphatischen Protonen wie 13:9.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK 2, die IR-Spektren mit dem Gerät der Firma Leitz, die NMR-Spektren mit dem Varian A-60 aufgenommen. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

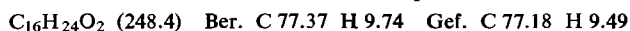
Thermische Zersetzung von Diazoessigester in Hexamethylbenzol: 136 g (0.85 Mol) *Hexamethylbenzol* wurden in einem Vierhalskolben (Stickstoffzuleitung, Rückflußkühler mit Blasenähler, KPG-Rührer und Tropftrichter) bei 170° (Paraffinöl-Bad) unter Stickstoff geschmolzen. 15.3 g (0.13 Mol) *Diazoessigester* wurden innerhalb von 45 Min. unter Rühren zugetropf. Die Stickstoffentwicklung begann sofort und dauerte nur wenig länger als die Zugabe des Esters. Nach Entfernen des Bades wurde der erstarrte gelbe Schmelzkuchen mit Äthanol so lange ausgelaugt, bis das Lösungsmittel farblos blieb (etwa 750 ccm) und dann vom Auszug im Rotationsverdampfer soviel Alkohol abdestilliert, daß die Konsistenz der zurückbleibenden Lösung noch das Abfiltrieren vom ausgefallenen Hexamethylbenzol erlaubte. Insgesamt wurden 125 g (0.77 Mol) Hexamethylbenzol zurückgewonnen. Der Rest des Alkohols wurde dann i. Vak. abgezogen.

Destillation des Produkts der Thermolyse. Pentamethyl-dihydrozimtsäure-äthylester (5): Ein Drittel eines 136-g-Ansatzes wurde in einer Zincke-Apparatur⁶⁾ bei 0.02 Torr destilliert. Zu Beginn der Destillation sublimierte Hexamethylbenzol in geringer Menge an den Kühlfinger und wurde so entfernt.

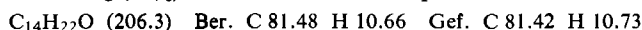
1. Fraktion 80–84°, 4 g
2. Fraktion 84–88°, 3.3 g
3. Fraktion 88–98°, 1 g.

⁶⁾ R. Criegee, G. Blust und G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **583**, 1 (1953).

Es gab keinen konstanten Siedepunkt. Die Dünnschichtchromatogramme (SiO_2 G, Cyclohexan mit 8% Äthylacetat) aller Fraktionen waren gleich. Die dritte Fraktion kristallisierte zum Teil zu einer von Öl durchtränkten Masse, wurde aus Methanol umkristallisiert und als 5 identifiziert. Farblose Nadeln aus Methanol. Schmp. 58° .



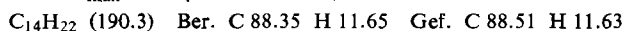
Pentamethyl-[3-hydroxy-propyl]-benzol (6): 1.0 g (4.0 mMol) 5 in 25 ccm absol. Äther wurden bei Raumtemperatur zu 0.5 g (13 mMol) LiAlH_4 in 25 ccm absol. Äther zugetropft und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das überschüss. LiAlH_4 wurde mit Wasser zerstört und das Aluminiumoxydhydrat im Soxhlet mit Äther extrahiert. Nach Trocknen mit MgSO_4 wurde der Äther abgezogen und der Rückstand aus Pentan + einigen Tropfen Äther umkristallisiert. Ausb. an reinem 6 0.7 g (85%). Farblose Nadeln. Schmp. $113-114^\circ$.



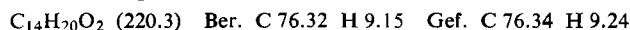
Das Tosylat wurde wie üblich in Pyridin dargestellt und aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Schmp. 86° .

Pentamethyl-n-propylbenzol (7): 300 mg des Tosylats von 6 in 20 ccm absol. THF wurden unter Rühren in eine Suspension von 1 g LiAlH_4 in 20 ccm absol. THF getropft, die in einem Dreihalskolben (Tropftrichter, Stickstoffzuleitung und Rückflußkühler mit Blasenähler) unter Stickstoff vorgelegt war. Nach 3stdg. Sieden unter Rückfluß wurde überschüss. LiAlH_4 mit Wasser zerstört und wie üblich aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Äthanol und Sublimieren bei $70^\circ/30$ Torr Ausb. 100 mg (62%). Aus Äthanol farblose Blättchen. Schmp. 54° .

UV (Cyclohexan): λ_{max} 270 m μ ($\log \epsilon = 2.40$).



Verseifung des Thermolyse-Gemisches: Vier Thermolyseansätze wurden vereinigt und mit 200 ccm 10-proz. methanol. KOH und 50 ccm Wasser durch 6stdg. Kochen unter Rückfluß verseift. Im Rotationsverdampfer wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Der äther. Auszug der alkalischen Lösung enthielt 32 g farbloses Öl, in dem wenig Hexamethylbenzol suspendiert war. Der Auszug der sauren Lösung enthielt 9 g *Pentamethyl-dihydrozimtsäure (5, CO₂H statt CO₂C₂H₅)* (8%, bez. auf Diazoessig-ester). Aus Methanol Schmp. $174-175.5^\circ$.



Das Mengenverhältnis von nichtverseifbaren zu verseifbaren Estern schwankt. Der Quotient ist in diesem Falle 3.5, er war im ungünstigsten Fall 1.5. Die Summe verseifbarer + nichtverseifbarer Ester lag in allen Fällen zwischen 41 und 45 g.

Chromatographische Trennung der nichtverseifbaren Ester: 32 g des Gemisches wurden in n-Pentan gelöst und an 700 g Silicagel, 0.2–0.5 mm, chromatographiert (Säule 55 mm \times 1 m). Die Fraktionen (250 ccm) mit Pentan und Pentan, das 1, 2 und 3% Äther enthielt, waren leer.

250-ccm-Fraktionen mit 95% Pentan + 5% Äther:

Frakt. 1	Hexamethylbenzol	500 mg
2	Hexamethylbenzol	
3	flüssig	420 mg
4	flüssig	8180 mg
5	flüssig	5640 mg
6	flüssig	3090 mg
7	flüssig	1590 mg
8	flüssig	800 mg
	Summe	19720 mg

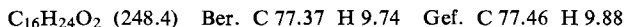
Nur Frakt. 6 ist vollkommen rein (8). Die zweite Substanz liegt jedoch in so geringer Menge vor und hat so ungünstige Adsorptionseigenschaften, daß sie nicht abzutrennen ist.

Dann wurde der Äthergehalt auf 10% gesteigert:

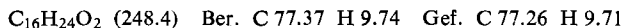
Frakt. 1	fester Ester	860 mg
2	fester Ester	1800 mg
3	fester Ester	3620 mg
4	fester Ester	2300 mg
	Summe	<u>8580 mg</u>
Ausb. flüss. Ester		15%,
fester Ester		7%, zusammen 22%, bez. auf Diaoessigester

Mit höherem Gehalt an Äther konnte nichts mehr eluiert werden.

1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(7)-äthylester (8): Die Frakt. 6 (5% Äther) bestand aus vollkommen reinem 8. Bei einem Destillationsversuch bei 120° trat Isomerisierung zum Ausgangsgemisch ein.



1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(7)-äthylester (11): Die Fraktionen 1–4 mit 10% Äther lieferten derbe Prismen aus Äther/Pentan. Schmp. 44°.



Thermische Isomerisierung der Ester: Eine kleine Menge der Ester 8 und 11 wurde in getrennten Ampullen unter Stickstoff eingeschmolzen und 1 Stde. auf 170° erhitzt. Aus beiden Estern entstand wieder ein Gemisch mit dem gleichen Gehalt an Ester 8 und 11 wie das ungetrennte, nicht verseifbare Gemisch.

Ozonisierung des Esters 11: 2.0 g (8.0 mMol) 11 wurden in 70 ccm Methanol bei –78° bis zur Blaufärbung ozonisiert. (28 Min. waren berechnet, nach 20 Min. wurde in der nachgeschalteten KJ-Lösung J₂ frei, und erst nach 45 Min. entstand die blaue Farbe.) Während die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht wurde, vertrieb man das Ozon mit Stickstoff. Die Lösung war gelb und roch stark nach *Diacetyl*. Ein kleiner Teil wurde mit acetatgepufferter *Hydroxylaminhydrochlorid*-Lösung versetzt und das *Diacetyldioxim* als schwerlöslicher roter Nickelkomplex nachgewiesen. Der größere Teil der Lösung wurde bei Anwesenheit von 1 g Pd/C hydriert. Das Methanol wurde abgezogen und das zurückbleibende Öl destilliert. Sdp._{0.1} 36°. Das Destillat ist farblos. Ausb. 1 g. Seine Eigenschaften sind gleich der einer nach bekannter Vorschrift dargestellten Probe von *Diacetylessigsäure-äthylester*. Die IR-Spektren stimmen überein.

1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-7-hydroxymethyl-cycloheptatrien-(1.3.5) (12): Im 250-ccm-Dreihalskolben (Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffzuleitung) wurden 5 g (0.13 Mol) *LiAlH₄* in 50 ccm absol. Äther unter Stickstoff gerührt und bei Raumtemperatur 8.03 g (0.039 Mol) Ester 11 in 50 ccm absol. Äther zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann das überschüss. *LiAlH₄* mit Wasser zerstört, das Aluminiumoxydhydrat im Soxhlet mit Äther extrahiert und nach Trocknen mit *MgSO₄* der Äther abgezogen. Zurück blieb ein farbloses Öl, das im Kühlschrank nach 2 Tagen erstarrte. Bei dieser Arbeitsweise ist die Ausb. quantitativ. Roh-Schmp. 74–78°. Nach Abpressen auf dem Tonteller aus Pentan Schmp. 78–80°.



p-Nitro-benzoat: Schmp. 113°.

$C_{21}H_{25}NO_4$ (355.4) Ber. N 3.94 Gef. N 4.09

Analog dieser Vorschrift wurde der flüssige Ester **8** zum flüssigen Alkohol **9** reduziert, der als Addukt mit Tetracyanäthylen (s. u.) charakterisiert wurde.

1.2.3.4.5-Pentamethyl-5-vinyl-6-methylen-cyclohexadien-(1.3) (**14**): 1.89 g (9.2 mMol) Alkohol **12** und 2.55 g (13 mMol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurden in 15 ccm absol. Pyridin unter Rühren bei 0° gelöst, über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und dann auf Eis gegossen. Das Wasser wurde ausgeäthert, der Äther mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen und nach Trocknen mit $MgSO_4$ zusammen mit restlichem Pyridin soweit wie möglich abgezogen. Der Rückstand wurde an 20 g Silicagel mit Pentan chromatographiert. Ausb. 1.2 g (6.4 mMol = 70%), Farblose Flüssigkeit, n_D^{20} 1.5483.

$C_{14}H_{20}$ (188.2) Ber. C 89.32 H 10.68 Gef. C 90.13 H 9.93

Addukt 13 aus Alkohol 12 und Tetracyanäthylen: Zu der Lösung von 128 mg (1.0 mMol) Tetracyanäthylen in 10 ccm Benzol wurden 206 mg **12** in 2 ccm Benzol gegeben. Es entstand sofort eine braungrüne Lösung, die langsam wieder gelb wurde. Nach 15 Min. kristallisierten die ersten Nadelchen. Nach Stehenlassen über Nacht Ausb. 70%. Aus CCl_4 + einigen Tropfen $CHCl_3$ Schmp. 156–157°, Braunfärbung bei 154°.

$C_{20}H_{22}N_4O$ (334.4) Ber. C 71.83 H 6.63 N 16.76 Gef. C 71.61 H 6.72 N 16.63

Addukt 10 aus Alkohol 9 und Tetracyanäthylen: Schmp. 143°. Braunfärbung bei 136°.

$C_{20}H_{22}N_4O$ (334.4) Ber. C 71.83 H 6.63 N 16.76 Gef. C 71.24 H 6.78 N 16.56

1.2.3.4.5.6.7-Heptamethyl-cycloheptatrien-(1.3.5) (**3**): In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Tropftrichter, Innenthermometer, Gasabgang mit Hahn und Trockenrohr) wurden 9.27 g (45 mMol) Alkoholgemisch **9** + **12** und 8.4 g (45 mMol) Tributylamin in 100 ccm absol. Äther gelöst und auf –20° abgekühlt. Unter starkem magnetischen Rühren wurden 5.35 g (45 mMol) $SOCl_2$, verdünnt mit 8 ccm absol. Äther, zugepfropft. Etwa nach Zugabe eines Drittels fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich bei weiterem Zugeben zum Teil wieder auflöste. Nach Zutropfen des zweiten Drittels wurde die Lösung leicht gelb. Nach beendeter Zugabe brachte man die Reaktionsmischung innerhalb 3 Stdn. auf 0°. Die Flüssigkeit war dann hellbraun. Der Äther wurde zu zwei Dritteln bei einer Innentemperatur von –10° abgezogen. Eine Kühlfalle und ein Trockenrohr verhinderten das Eindringen von Feuchtigkeit. Der Hahn am Gasabgang wurde geschlossen, 100 ccm absol. Pentan zugegeben und das Pentan wieder zu zwei Dritteln abgezogen. Diese Operation wurde wiederholt und so der Äther vertrieben. Dann gab man noch einmal 100 ccm absol. Pentan zu. Im Scheidetrichter bildeten sich zwei Schichten, eine schwere, dunkelbraune, viskose und die gelbe Pentanlösung, aus der das Pentan in einem Zweihalskolben bis auf etwa 10 ccm in eine Kühlfalle abgezogen wurde. Der Rückstand wurde mit 100 ccm absol. Äther aufgenommen und sofort unter Stickstoff zu 3 g (0.08 Mol) $LiAlH_4$, das in 30 ccm Äther suspendiert war, bei 0° getropft. (Dreihalskolben mit Stickstoffzuleitung, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Blasenähler). Es wurde magnetisch gerührt und mit Eis gekühlt. Nach der Zugabe wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht weiter gerührt, anschließend noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann das überschüss. $LiAlH_4$ mit Wasser zerstört, das Aluminiumoxydhydrat im Soxhlet mit Äther extrahiert, der Äther getrocknet und abgezogen. Es hinterblieben 7.47 g eines Öls, das nach Schwefelverbindungen roch und noch etwas nicht umgesetzten Alkohol enthielt.

Chromatographische Trennung der Reduktionsprodukte: Das Öl wurde mit Pentan an 120 g Silicagel, 0.05–0.2 mm, chromatographiert (100-ccm-Fractionen).

Fraktionen	Menge	Befund
Vorlauf		
1	0.85 g	3 + Verbindung mit exocyclischer Methylengruppe
2	1.06 g	etwa 80% 3
3	0.7 g	3
4	0.6 g	80% von 3

Die Fraktionen 2 und 4 wurden nochmals chromatographiert. Insgesamt konnten 1.5 g (8 mMol) (18%, bez. auf die Alkohole; 3.8%, bez. auf Diazoessigester) reines *Heptamethyl-cycloheptatrien* **3** isoliert werden. Die Alkohole **9** und **12** konnten auch getrennt auf die gleiche Weise in **3** übergeführt werden. Farblose Flüssigkeit, Sdp._{0.05} 50°, n_D^{20} 1.5382.

$C_{14}H_{22}$ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.22 H 11.61

Mikrohydrierung von 3: Weder in Äthanol oder Essigester mit Pd/C noch mit Pt (nach Adams) in Äthanol ließ sich **3** hydrieren. Nach der Isomerisierung mit einer Mischung von 30% Eisessig, 20% Methanol und 50% Wasser nahmen in Äthanol mit Pt als Katalysator 72 mg bei 23° und 755 Torr 27 ccm H_2 (Normalbedingungen = 24.8 ccm) auf. Ber. für drei Doppelbindungen 25.5 ccm.

Addukt 16 mit Maleinsäureanhydrid: 380 mg (2.0 mMol) **3** und 196 mg (2.0 mMol) *Maleinsäureanhydrid* wurden in 3 ccm Äther gelöst. Die hellgelbe Lösung entfärbte sich in einer Stde. Über Nacht kristallisierten farblose Prismen, 338 mg (58%). Durch Abdampfen des Äthers konnte auch der Rest isoliert werden. Aus Äther/Hexan Schmp. 210–212° (Block).

$C_{18}H_{24}O_3$ (288.4) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.75 H 8.44

Addukt 15 mit Tetracyanäthylen: Darstellung in Benzollösung. Nadeln aus CCl_4 . Schmp. 170°. Braunfärbung bei 163°.

$C_{20}H_{22}N_4$ (318.4) Ber. C 75.44 H 6.96 N 17.60 Gef. C 75.28 H 7.19 N 17.75

Umsetzung von Heptamethyl-cycloheptatrien 3 mit Triphenylmethyl-perchlorat: Zu der orangefarbenen Lösung von 686 mg (2.0 mMol) *Triphenylmethyl-perchlorat* in 3 ccm Acetonitril wurden 380 mg (2.0 mMol) **3** in 2 ccm Acetonitril gegeben. Es entstand sofort eine dunkelviolette Farbe. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der Rückstand der äther. Lösung chromatographiert. Es konnte nur *Triphenylmethan* isoliert werden.

Die Versuche mit *Triphenylmethyl-hexachloroantimonat* und *Tropylium-hexachloroantimonat* verliefen ebenfalls ergebnislos.

Isomerisierung von 3 durch UV-Bestrahlung: Eine 1-proz. äther. Lösung von 400 mg **3** wurde in einem Quarzkolben von außen mit einer Hg-Hochdrucklampe Philips HPK 125 bestrahlt (Kühlung in einem Wasserbad). Nach 6 Stdn. war die Ausgangsverbindung verbraucht. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand mit Pentan an 20 g Silicagel chromatographiert. Bei Fraktionen von 50 ccm enthielt die 3. Fraktion eine kleine Menge *1.2.3.4.5.6.7-Heptamethyl-bicyclo[3.2.0]heptadien-(2.6)* (**17**), identifiziert durch UV- und NMR-Spektrum.

[439/65]