

## Über Cycloheptadecaoctaene und [17]Annuleny-Anionen<sup>1,2)</sup>

Peter Hildenbrand, Günter Plinke, Jean F. M. Oth<sup>\*\*) und Gerhard Schröder<sup>\*)\*</sup></sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe<sup>\*)</sup>,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe, und

Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule Zürich<sup>\*\*)\*)</sup>

Eingegangen am 24. Februar 1977

Dimeres Cyclooctatetraen **1** reagiert mit „Methylen“ und Ethoxycarbonylcarben zu verschiedenen Monoaddukten **2** und **7–10**. Aus den Estern **7–10** sind die Säuren **11–13** zugänglich. In den Tetracyclen **2, 8, 11–13** brechen unter der Einwirkung von UV-Licht alle endocyclischen  $\sigma$ -Bindungen auf. Es entstehen die Cycloheptadecaoctaene **15–17**. **17** decarboxyliert in Aceton glatt zum kristallinen Cycloheptadecaoctaen (**18**). Die Kohlenstoffsäuren **15** und **18** bilden in Gegenwart von Basen das [17]Annuleny-Anion (**19**). Analoges Verhalten zeigen **20** und **22**. Man erhält das gleiche Gemisch von Methyl[17]annuleny-Anionen (**21**). Einige Eigenschaften der siebzehngliedrigen höheren Vinylogen des Cyclopentadiens und Cyclopentadieny-Anions werden untersucht.

### Cycloheptadecaoctaenes and [17]Annuleny Anions<sup>1,2)</sup>

The dimer **1** of cyclooctatetraene reacts with “methylene” and ethoxycarbonylcarbene to yield different monoadducts **2** and **7–10**. From the esters **7–10** the acids **11–13** are available. All endocyclic  $\sigma$ -bonds of the tetracyclic compounds **2, 8, 11–13** are cleaved by UV light with formation of the cycloheptadecaoctaenes **15–17**. **17** decarboxylates in acetone cleanly to give crystalline cycloheptadecaoctaene (**18**). In the presence of bases, the carbon acids **15** and **18** are converted into the [17]annuleny anion (**19**). An analogous behaviour is shown by **20** and **22** which yield the same mixture of methyl[17]annuleny anions (**21**). Some properties of the seventeen-membered higher vinylogues of cyclopentadiene and cyclopentadieny anion are investigated.

Die Stammkörper der Annuleny-Ionen wie z. B. das Cyclopentadieny-Anion oder das Tropylium-Ion zeichnen sich insbesondere durch eine reichhaltige und interessante Chemie aus. Bedingt durch wenig ergiebige Darstellungsmethoden beschränkt sich – abgesehen von Ausnahmen<sup>3)</sup> – unsere Kenntnis über höhergliedrige Annulene und damit auch Annuleny-Ionen auf Fragen der  $\pi$ -Bindungsdelokalisation und der Konfigurations- und/oder Konformationsstabilität. Wir berichten hier nun ausführlicher<sup>2)</sup> über Synthese und einige Eigenschaften der Cycloheptadecaoctaene **15–18, 20** und **22** sowie der [17]-Annuleny-Anionen **19** und **21**.

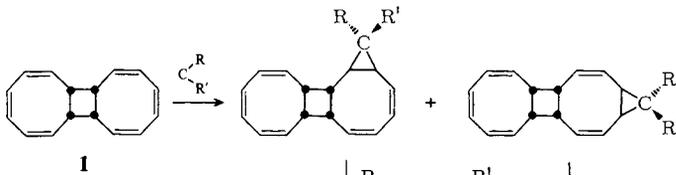
<sup>1)</sup> Annulene, 27. Mittel.; 26. Mittel.: G. Schröder, G. Plinke und J. F. M. Oth, Chem. Ber. 111, 99 (1978), vorstehend.

<sup>2)</sup> Teile dieser Arbeit wurden als Kurzmitteilung publiziert: G. Schröder, G. Plinke, D. M. Smith und J. F. M. Oth, Angew. Chem. 85, 350 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 325 (1973).

<sup>3)</sup> G. Schröder, Pure Appl. Chem. 44, 925 (1975), dort weitere Literaturangaben.

## Darstellung der Cyclopropanderivate 2–14

Die Darstellung dieser Cyclopropanderivate folgte konventionellen Wegen.



	R	R'	
<b>2</b>	H	H	
<b>3</b>	Br	Br	<b>4</b>
<b>5</b>	H	Br	
<b>6</b>	Br	H	
<b>7</b>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>9</b>
<b>8</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>10</b>
<b>11</b>	H	CO <sub>2</sub> H	<b>13</b>
<b>12</b>	CO <sub>2</sub> H	H	<b>14</b>

Bei der Behandlung des tricyclischen Dimeren **1** des Cyclooctatetraens mit Methylendioxid Zn/Cu-Paar<sup>4)</sup> wird **2** in mäßigen Ausbeuten zugänglich, das sich kaum von **1** abtrennen läßt.

Sowohl mit Phenyl(tribrommethyl)quecksilber<sup>5)</sup> als auch mit Bromoform und Natronlauge in Gegenwart von wenig Benzyltriethylammoniumchlorid<sup>6)</sup> entstehen aus **1** in unterschiedlichen Anteilen **3** und **4**. Die im Falle von **3** durchgeführte Reduktion mit Tri-*n*-butylzinnhydrid führt zu **2**, **5** und **6**.

Mit Diazoessigester in Gegenwart von Kupferpulver bilden sich die Addukte **7–10** und daraus durch Verseifung die Säuren **11–14**. Die Stellung des Dreirings und der Estergruppe relativ zur nahe gelegenen Doppelbindung des anderen Achtrings in **7–10** wurde – wo notwendig – durch paramagnetische Verschiebungseffekte einzelner Protonenresonanzsignale in Gegenwart von Europium-tris(tetramethylheptandionat) festgelegt. Doch darauf wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

Die Abtrennung der Komponenten aus den jeweiligen Reaktionsgemischen erfolgte mit Hilfe der Säulenchromatographie. Die Resultate waren in der Regel zufriedenstellend.

## Photolyse von **2–6**, **8**, **11–13**

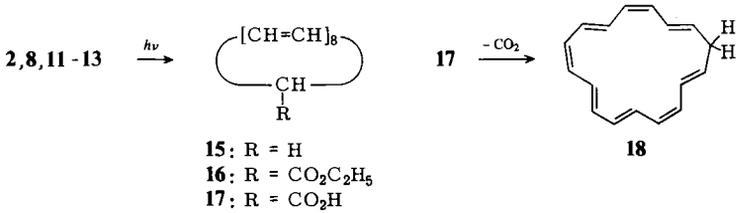
Die Verbindungen wurden in Ether (ca. 10<sup>-3</sup> M Lösung) bei Temperaturen ≤ -40°C mit einer Hg-Niederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. Im Fall von **3–6** beobachtet man bei -80°C die Entstehung von roten Photolyseprodukten, die beim Versuch der Aufarbeitung schon ab ca. -20°C in nicht identifizierbare „Polymere“ übergehen. Bei **2**, **8**,

<sup>4)</sup> H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5323 (1958); **81**, 4256 (1959); R. S. Shank und H. Shechter, J. Org. Chem. **24**, 1825 (1959); E. Le Goff, ebenda **29**, 2048 (1964); R. J. Rawson und J. T. Harrison, ebenda **35**, 2057 (1970).

<sup>5)</sup> D. Seyferth, J. M. Burlich, R. J. Minasz, J. Y. Mui, H. D. Simmons jr., A. J. H. Treiber und S. R. Dowd, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4259 (1965); D. Seyferth und R. L. Lambert jr., J. Organomet. Chem. **16**, 21 (1969).

<sup>6)</sup> E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann. Chem. **744**, 42 (1971).

11–13 gelingt eine Anreicherung bzw. Trennung der Produktgemische durch Säulen-chromatographie.



### Photolyse von 2

Das Schichtchromatogramm des Belichtungsproduktes läßt neben einem roten Hauptprodukt zwei farblose und eine gelbe Substanz erkennen. Sie wurden nicht identifiziert. Das Hauptprodukt ist ein tiefrotes Öl. Die katalytische Hydrierung zum bekannten Cycloheptadecan, die spektroskopischen Daten sowie die Molmasse-Bestimmung beweisen, daß ein Cycloheptadecaoctaen, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> (**15**), vorliegt. Bei der Decarboxylierung von **17** (aus **11**–**13**, s. unten) fällt ein kristallines Cycloheptadecaoctaen (**18**) an, das im Gegensatz zu **15** überwiegend einheitlich ist. Wie ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **15** und **18** lehrt, besteht **15** mindestens aus drei Isomeren, von denen eines mit **18** identisch ist (Abb. 1 und 2). **15** und **18** sind sehr sauerstoffempfindlich, thermisch jedoch von bemerkens-

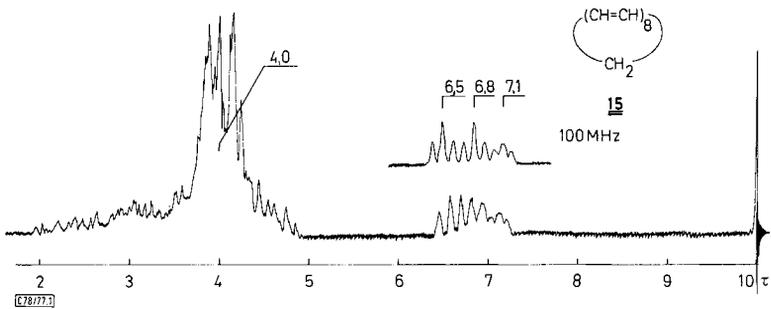


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **15** in CS<sub>2</sub>, 60 MHz, 35°C, TMS innerer Standard

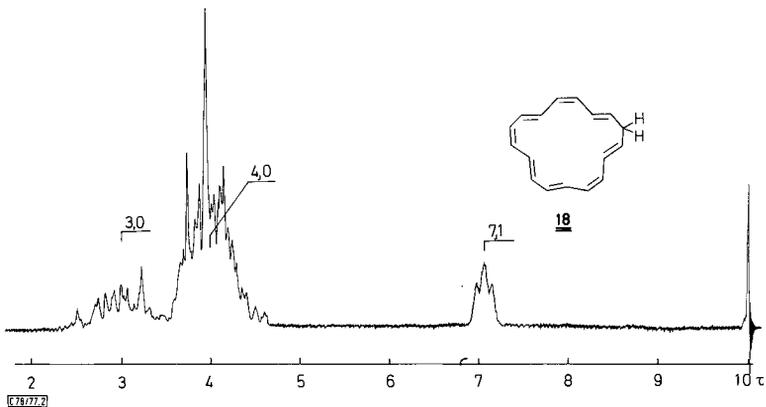


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **18** in CS<sub>2</sub>, 60 MHz, 35°C, TMS innerer Standard

werter Stabilität. Erhitzen in Hexachlorbutadien auf 100°C läßt sie praktisch unverändert. Bei längerem Erhitzen über 100°C bilden sich Benzol und nicht charakterisierte Verbindungen.

Sowohl bei **15** als auch bei **18** finden wir im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  16 olefinische und 2 allylische Protonen. Die Spektren (Abb. 1 und 2) sind sehr komplex und für eine Strukturzuordnung unbrauchbar. Im Fall von **18** erscheinen die beiden Methylenprotonen-Signale als Pseudotriplett ( $\tau = 7.1, J = 5 \text{ Hz}$ ). Sie zeigen damit analoges Verhalten wie die Methylenprotonen des Cycloheptatriens<sup>7)</sup> und Cyclononatetraens<sup>8)</sup>. Im Signal der  $\text{CH}_2$ -Protonen von **15** um  $\tau = 6.8$  verbergen sich – wie besonders das 100-MHz-Spektrum lehrt – drei Pseudotriplets ( $\tau = 6.5, J = 7 \text{ Hz}$ ;  $6.8, J = 7 \text{ Hz}$ ;  $7.1, J = 5 \text{ Hz}$ ). Offensichtlich stellt **15** ein Gemisch von wenigstens drei isomeren Cycloheptadecaocänen dar. Eines ist mit **18** identisch (Triplett bei  $\tau = 7.1$ ). Aus später zu erläuternden Gründen schlagen wir nur für **18** eine Konfiguration vor.

#### Photolyse von **8** und **11–13**

Die anfallenden Bestrahlungsprodukte konnten säulenchromatographisch nicht rein erhalten werden. Es hat den Anschein, als ob **16** (aus **8**) und **17** (jeweils aus **11–13**) sowie **15** jeweils wenigstens ein Dreikomponentengemisch darstellen. Im IR-Spektrum erscheint die Carbonylabsorption von **16** bei 1735 und von **17** bei  $1710 \text{ cm}^{-1}$ . Ester- und Carboxylgruppe stehen folglich an einem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atom. Die thermische Stabilität von **16** und **17** wurde nicht untersucht. Wir wissen nur, daß bis 40°C keine H-Verschiebungen sichtbar werden, die die Ester- bzw. Carboxylgruppe in Konjugation zum Doppelbindungssystem bringen. In dieser Hinsicht unterscheiden sich **16** und **17** deutlich von der Cyclopentadien-5-carbonsäure, die bekanntlich leicht eine 1,5-Wasserstoffverschiebung erleidet<sup>9)</sup>.

Im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **16** ( $\text{CCl}_4$ , 60 MHz) hat die Signalgruppe bei  $\tau = 2.0–4.9$  (Schwerpunkt 4.0, mehrere m, 16H) auffallende Ähnlichkeit mit dem Habitus der olefinischen Protonen von **15**. Das Signal bei  $\tau = 5.85$  enthält mindestens drei ineinandergeschobene Quartetts unterschiedlicher Intensität und ein Multiplett im Untergrund (insgesamt 3H), das bei  $\tau = 8.75$  mindestens drei ineinandergeschobene Triplets unterschiedlicher Intensität (3H).

**17** ( $\text{CS}_2$ , 60 MHz)<sup>10)</sup> gibt Signale bei  $\tau = 1.5$  (breites s, 1H) und  $2.0–4.9$  (Schwerpunkt 4.0, mehrere m, 16H). Diese Signalgruppe ist der von **16** und **15** wiederum auffallend ähnlich. Ein Multiplett für allylisches H beginnt ab  $\tau = 5.3$  und wird ab  $\tau = 6.0$  durch Verunreinigungen verdeckt.

#### Decarboxylierung von **17** zu **18**

Bei der Behandlung eines Gemisches der Cycloheptadecaocänen-17-carbonsäuren **17** mit Aceton entsteht unter Decarboxylierung ganz überwiegend kristallines, rotes Cyclo-

<sup>7)</sup> F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc. **86**, 458 (1964); H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 158, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965.

<sup>8)</sup> P. Radlick und G. Alford, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6529 (1969); G. Boche, H. Böhme und D. Martens, Angew. Chem. **81**, 565 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 594 (1969).

<sup>9)</sup> K. Alder, F. H. Flock, A. Hausweiler und R. Reeber, Chem. Ber. **87**, 1752 (1954); D. Peters, J. Chem. Soc. **1959**, 1761.

<sup>10)</sup> Hier liegen nur Spektren von Proben mit angereichertem **17** vor. Die Verunreinigungen stören nur im Bereich von  $\tau = 6–8.5$ .

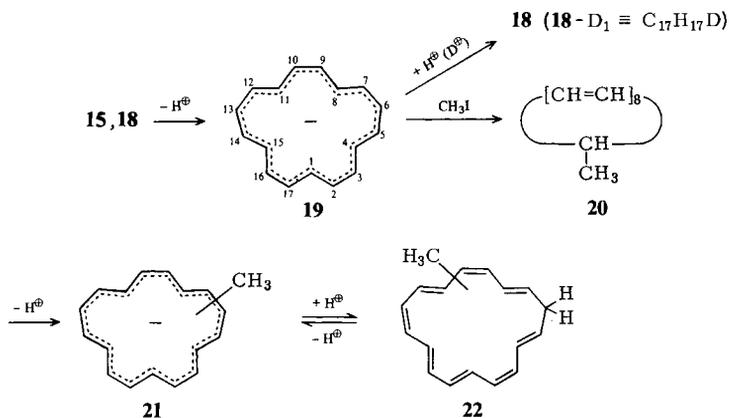
heptadecaoctaen (**18**). Daneben fällt wenig **15** an. **18** wurde durch Säulenchromatographie und Umkristallisation rein erhalten.

Eine qualitative UV-spektroskopische Verfolgung der Decarboxylierung<sup>11)</sup> beweist, daß intermediär in geringer Konzentration ein [17]Annulenyli-Anion (**19**) auftritt. Die intensivste Absorptionsbande von **19** hat ein Maximum bei 447 nm (s. unten). Beim Zusammengeben von wenig **17** (unrein, daher war eine quantitative Untersuchung nicht möglich) und Aceton erscheint im UV-Spektrum eine scharfe Absorptionsbande bei 447 nm, die kurz an Intensität zunimmt, ein Extinktionsmaximum erreicht und schnell wieder zurückgeht. Weder **18** noch **17** zeigen im Bereich von 400–500 nm nennenswerte Absorption.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> (Abb. 2) ist uncharakteristisch. Trotzdem schlagen wir die Konfiguration **18** vor. **18** entsteht übrigens auch bei der Protonierung von **19** (s. unten). Wir gehen davon aus, daß die Protonierung von **19** an externen C-Atomen mit relativ hoher Elektronendichte und mit minimaler Strukturänderung erfolgt. Unter Berücksichtigung der für **19** gewählten Numerierung tritt H<sup>⊕</sup> an C-6 (oder C-13) ein. So gesehen kommen wir zur Konfiguration **18**. **18** vermag ebenfalls die thermische Stabilität von C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> zu erklären. Bis 100°C werden weder 1,5- (oder 1,17-)H-Verschiebungen noch electrocyclische Reaktionen nachweisbar, da **18** die dafür notwendigen stereoelektronischen Voraussetzungen aufgrund seiner Geometrie offensichtlich nicht ohne weiteres erfüllen kann. H-Verschiebungen wären an einer Veränderung der D-Konzentration in der Methylengruppe von C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>D (aus **19** + D<sup>⊕</sup>), electrocyclische Reaktionen an der Entstehung von bi- oder auch polycyclischen Valenzisomeren zu erkennen gewesen.

### Das [17]Annulenyli-Anion (**19**)

Aus **15** und **18** bildet sich – erkennbar auch am Farbumschlag von rot nach blaugrün – mit Basen wie n-Butyllithium, Kalium-*tert*-butylat, Cyclopentadienylnatrium, aber auch mit metallischem Kalium, das [17]Annulenyli-Anion (**19**). Die während der Darstellung von **19** manchmal auftretenden Schwierigkeiten werden im exp. Teil erwähnt.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **19** (Abb. 3) ist charakteristisch und erlaubt eine eindeutige Strukturzuordnung.

<sup>11)</sup> W. Herrmann, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe 1973.

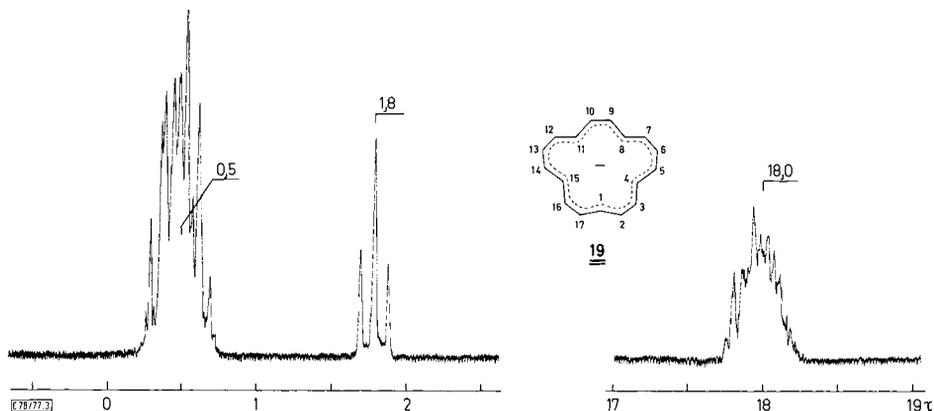


Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** (aus **18** und  $n\text{-BuLi}$ ) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 100 MHz,  $-70^\circ\text{C}$  mit  $[\text{D}_7]\text{THF}$  als innerem Standard

Zehn äußere Protonen ( $\text{H}_o$ ) absorbieren als Multiplett bei  $\tau = 0,5$ , zwei äußere als Triplet um  $\tau = 1,8$  ( $J = 9$  Hz, *cis*-Kopplung, 6- und 13-H) und fünf innere ( $\text{H}_i$ ) als drei ineinander geschobene Pseudotriplets bei  $\tau = 18,0$  ( $J = 13$  Hz, *trans*-Kopplung). Zwei (6- und 13-H) der zwölf äußeren Protonen absorbieren bei höherem Feld. Diese Verschiebung weist – wie wir meinen – auf eine relativ große Elektronendichte an den C-Atomen C-6 und -13 hin. Bei Einstrahlung auf das Signal bei  $\tau = 0,5$  vereinfacht sich das Triplet um 1,8 zu einem Singulett und die Bande um  $\tau = 18$  zu drei Singulets mit den relativen Intensitäten von 2:2:1. Die Konfiguration **19** mit  $C_{2v}$ -Symmetrie steht mit allen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten im Einklang. Die Differenz der chemischen Verschiebungen von inneren und äußeren Protonen beträgt ca. 17 ppm. Das Molekül ist eindeutig diatrop.

Im übrigen scheint die Lage der Absorptionssignale von **19** in geringem Maß (geschätzt bis ca. 0,5 ppm) von der Meßtemperatur, dem Lösungsmittel, dem Gegen-Ion und der Konzentration an **19** abhängig zu sein.

In der Probe, die man durch Reaktion von **18** mit einem Überschuß an  $n\text{-BuLi}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  erhält, kann **19** bis  $100^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein. Thermisch bis über  $140^\circ\text{C}$  beständige Lösungen von **19** gewinnt man durch Umsetzung von **18** mit einem Überschuß an Pentadeuteriocyclopentadienylnatrium in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . Von  $-70$  bis  $+80^\circ\text{C}$  bleibt das Spektrum praktisch unverändert. Um  $100^\circ\text{C}$  geht die Feinstruktur aller Signale deutlich zurück; bei  $120^\circ\text{C}$  ist sie nicht mehr zu erkennen. Das Spektrum bei  $140^\circ\text{C}$  entspricht dem bei  $120^\circ\text{C}$ . Durch Abkühlen der Probe wird die Feinstruktur wieder beobachtbar.

Der Verlust von Feinstruktur geht nicht auf einen H/D-Austausch zurück, sondern beruht auf einer Linienverbreiterung, die als Anzeichen konformativer Beweglichkeit von **19** gewertet werden kann (s. unten).

### Acidität von **18**

Wird **18** mit einem halben Äquivalent Cyclopentadienylnatrium in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  umgesetzt, so kann man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Gleichgewichtsgemisches kein Signal für das Cyclopentadienyl-Anion finden. Sieht man 1% als untere NMR-Nachweisgrenze des

Cyclopentadienyl-Anions an, so ist der  $pK_a$ -Wert von **18** um mindestens zwei Einheiten niedriger als die Säurekonstante des Cyclopentadiens einzuschätzen. Bei einem  $pK_a = 15$  von Cyclopentadien<sup>12)</sup> ergibt sich für **18**  $pK_a \leq 13$ . Diese Abschätzung wird unter der Voraussetzung gemacht, daß die im angegebenen Lösungsmittelgemisch erhaltenen Ergebnisse denen in Wasser analog sind.

### Reaktion von **19** mit Elektrophilen

Protonierung und Deuterierung von **19** ergeben bevorzugt ein Cycloheptadecaoctaen  $C_{17}H_{18}$  bzw.  $C_{17}H_{17}D$ , für das wir die Konfiguration **18** bzw. **18-D<sub>1</sub>** vorschlagen. Wir gehen davon aus, daß das Proton bzw. Deuteron die Position 6 oder 13 von **19** angreift, die die höchste Elektronendichte tragen (s. oben), und daß der Übergangszustand durch die Struktur von **19** bestimmt ist.

Wie reagiert **19** mit den Kohlenstoffelektrophilen Methyljodid, Tropylium-tetrafluoroborat und 2,4,6-Trimethylpyrylium-perchlorat?

*Methyljodid:* **19** wurde mit einem ca. 100fachen Überschuß an Methyljodid in THF umgesetzt. Das Produktgemisch besteht aus mindestens drei isomeren Methylcycloheptadecaoctaenen **20**. Unter den Annahmen des elektrophilen Angriffs auf verschiedene Positionen von **19** und der minimalen strukturellen Änderung entstehen isomere Verbindungen **20** mit dem Perimeter von **19**. Durch mehrfache Säulen- und präp. Dünnschichtchromatographie kann das Produktverhältnis nur geringfügig verändert werden.

Analysenreines **20** wird nach zweimaliger Säulenchromatographie in 43 proz. Ausbeute als rotes Öl erhalten. Das UV-Spektrum (Ether) zeigt  $\lambda_{max}$  224 nm ( $\epsilon = 19\,600$ ), 282 (37 600), 378 (4 300);  $\lambda_{sh}$  260 (31 000) und ist dem von **18** sehr ähnlich. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **20** (Abb. 4) zeigt Absorptionen bei  $\tau = 1.20 - 5.00$  (m mit Schwerpunkt bei  $\tau = 3.97$ , 16H), 7.00 (breites q,  $J = 7$  Hz, 1H), 8.83, 8.87 und 8.91 (je ein d,  $J = 7, 6.5$  und  $6.5$  Hz, insgesamt 3H). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt deutlich, daß ein Produktgemisch von drei Isomeren vorliegt. Die Methylresonanzen von **20** sind durch das vicinale tert. Proton zu Dubletts aufgespalten, deren Zahl der Zahl der Isomeren entspricht. Die chemischen

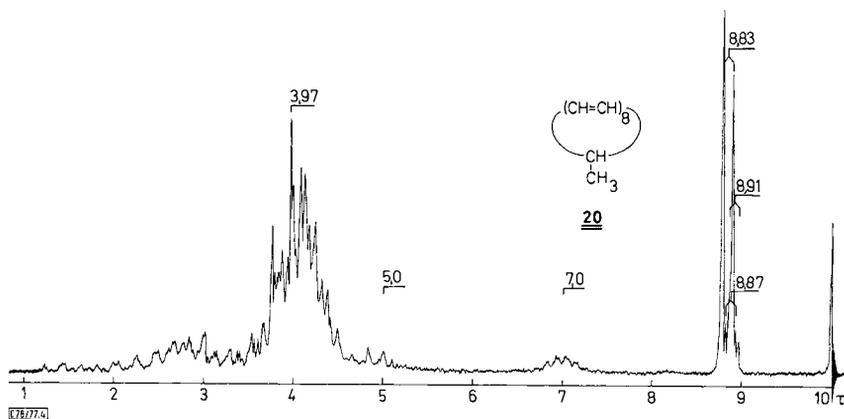


Abb. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **20** in  $CS_2$ , 60 MHz, 36°C, TMS innerer Standard

<sup>12)</sup> D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York 1965.

Verschiebungen der Methylsignale sind geringfügig, aber verschieden abhängig vom Lösungsmittel. Diese Abhängigkeiten erlauben die Bestimmung der Zahl der Komponenten im Gemisch und der Kopplungskonstanten in den Methylsignalen. Im „Quartett“ des allylischen Protons bei  $\tau = 7.00$  ist die Kopplung mit den Methylprotonen angedeutet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylierung von **19** ist wesentlich kleiner als die der Protonierung. Die charakteristische grüne Farbe von **19** verschwindet bei der Reaktion mit einem Überschuß an verd. Essigsäure sofort; mit einem ca. 100fachen Überschuß an Methyljodid tritt der Farbumschlag erst nach 30 Minuten ein. Die Protonierung ist eine Ionenrekombinationsreaktion. **19** reagiert mit Methyljodid in Art einer nucleophilen Substitution am gesättigten C-Atom. Die unterschiedliche Elektronendichte in **19** verliert an Bedeutung.

Mit *Tropylium-tetrafluoroborat* setzt sich **19** in THF zu einem roten Öl um, das auch nach mehrmaliger Säulen- und präp. Dünnschichtchromatographie nicht kristallisiert und nicht analysenrein erhalten werden konnte. Möglicherweise liegt ein Gemisch von positionsisomeren Cycloheptatrienyl-cycloheptadecaocetaenen mit dem Perimeter von **19** vor. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist wiederum wenig charakteristisch (s. exp. Teil).

Der Versuch der Dehydrierung des roten Öls mit Dichlordicyan-*p*-benzochinon (DDQ) zu einem Heptadecaheptafulvalen mißlingt.

*2,4,6-Trimethylpyrylium-perchlorat*: Auch hier gelingt es nicht, einheitliche Reaktionsprodukte zu isolieren. Hinweise auf die Entstehung primärer Addukte mit  $\alpha$ -Pyranstruktur liegen nicht vor. Die erhaltenen roten Öle (nach Säulenchromatographie) waren noch stark verunreinigt. Daher wird auf eine Wiedergabe des UV- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums verzichtet. Bei der Einwirkung von Butyllithium auf das rote Öl färbt sich das Reaktionsgemisch intensiv grün. Entgegen einer früheren Mitteilung<sup>13)</sup> kann dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein eindeutiger Hinweis auf die Struktur des Produktes entnommen werden. Sicher ist auch, daß unter den gewählten Bedingungen kein azulenoides System gebildet wird.

### Methyl[17]annuleny-Anionen **21** und Protonierung zu **22**

Setzt man das Gemisch **20** mit Basen wie *n*-Butyllithium oder Kalium-*tert*-butylat in THF um, so tritt sofort intensive Grünfärbung auf. Es entstehen positionsisomere Methyl-[17]annuleny-Anionen **21** ( $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, Abb. 6). Durch Protonierung von **21** erhält man nicht **20** zurück, sondern ein Gemisch von Methylcycloheptadecaocetaenen **22**, in denen die Methylgruppe an ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes C-Atom gebunden ist.

**22** ist ein rotes Öl. Weder durch Säulen- noch durch präp. Dünnschichtchromatographie wird eine Trennung der Komponenten erreicht. Analytische Hochdruckchromatographie zeigt, daß das Produktgemisch mindestens drei Verbindungen enthält.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 5) zeigt Signale bei  $\tau = 1.25 - 5.03$  (m mit Schwerpunkt um  $\tau = 3.97$ , 15H), 7.12 (pseudo-t,  $J = 5$  Hz, 2H) und 8.14 (breites pseudo-s, 3H). Das Triplet bei  $\tau = 7.12$  entspricht in seiner chemischen Verschiebung und Kopplungskonstanten dem Signal der Methylenprotonen von **18** und gibt damit den Hinweis, daß die Protonierung von **21** ebenso wie die von **19** bevorzugt an C-6 oder C-13 des [17]Annuleny-Anions erfolgt. Die Lage der chemischen Verschiebung der Methylprotonen von **22**

<sup>13)</sup> S. dazu Lit.<sup>3)</sup>, S. 945.

kennzeichnet ihre vinyliche Stellung. **22** ist – wie wir vermuten – ein Gemisch aus positionsisomeren Methylcycloheptadecaoctaenen mit dem gleichen Perimeter wie **21**.

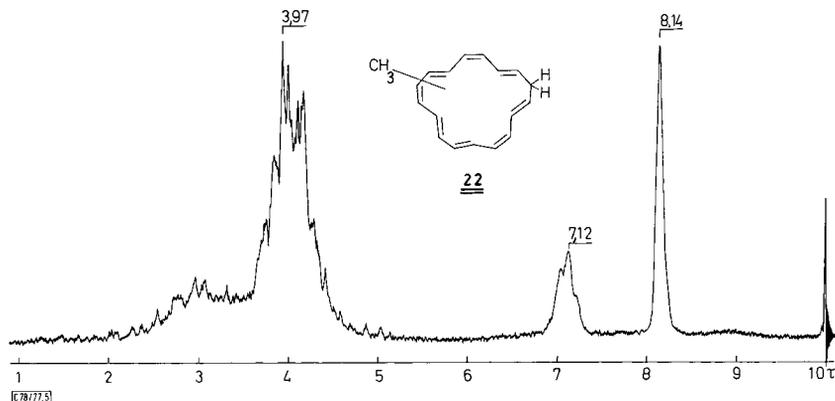


Abb. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **22** in CS<sub>2</sub>, 60 MHz, 36°C, TMS innerer Standard. Die Bande um τ = 9 geht auf eine geringfügige Verunreinigung zurück

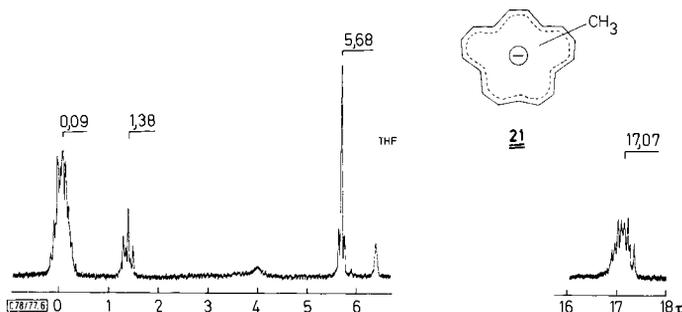


Abb. 6. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **21**, aus **22** mit Kalium-*tert*-butylat in [D<sub>8</sub>]THF, 100 MHz, 27°C. Die Bande um τ = 4.0 geht auf das Proton der OH-Gruppe des *tert*-Butylalkohols zurück

Die Resultate zeigen, daß Protonenabspaltung aus **20** und Reprotonierung von **21** nicht am gleichen C-Atom erfolgen. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung. *Shatenshtein*<sup>14)</sup> hat durch H/D-Austauschversuche an gesättigten C-Atomen gezeigt, daß die kinetischen Aciditäten von C–H-Bindungen bei steigender Alkylsubstitution abnehmen. Das sollte zu einer von uns nicht untersuchten verringerten Acidität von **20** gegenüber **18** (oder auch **22**) führen. Ferner werden Carbanionen durch Alkylgruppen destabilisiert<sup>13)</sup>. Die bevorzugte Protonierung einer Position in **21** (oder **19**) stützt die Annahme, daß sie an der Stelle höchster Elektronendichte abläuft. Am Ort des Methylsubstituenten von **21** befindet sich keine erhöhte Ladungsdichte. Damit steht das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **21** (Abb. 6) in vollem Einklang. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **21**, das ausgehend von **20** oder **22** dargestellt wird, stimmen überein. Ohne Polymerenbildung verläuft jedoch nur die Reaktion von **22** mit Kalium-*tert*-butylat.

<sup>14)</sup> A. I. Shatenshtein, Adv. Phys. Org. Chem. 1, 155 (1963).

Die große Ähnlichkeit der Absorptionen für die vinyllischen Protonen von **21** und **19** spricht eindeutig dafür, daß **21** den gleichen Perimeter wie **19** besitzt. Wir finden für **21**  $\tau = 0.09$  (m,  $9H_o$ ), 1.38 (wenigstens zwei ineinandergeschobene t,  $2H_o$ ,  $J = 9$  Hz), 5.68 (3 s unterschiedlicher Intensität, 3H), 17.07 (m,  $5H_i$ ).

Als Methylsignale bei  $\tau = 5.68$  sind drei Singulets zu erkennen, die von mindestens drei Stellungsisomeren **21** stammen. Das Gemisch scheint eine Hauptkomponente (ca. 70%) zu enthalten. Die Methylgruppen besetzen äußere Ringpositionen.

In der Signalgruppe bei  $\tau = 1.38$  findet man eine Überlagerung von mindestens zwei Triplets, die den Protonen 6- und 13-H zukommen (s. auch  $^1H$ -NMR-Spektrum von **19**). Da seine Intensität  $2H$  entspricht, scheidet die Position C-6 (= C-13) für die Methylgruppe wenigstens für die Hauptkomponente in **21** aus. Die deutlich erkennbare Triplettstruktur eliminiert für die Stellung der  $CH_3$ -Gruppe die Möglichkeiten C-5 und C-7 (= C-14 und -12). Für den Sitz der Methylgruppe in **21** bleiben somit nur noch die Positionen 2, 3 und 9 übrig (Numerierung wie in **19**).

### Zur Frage der Konfigurations- und Konformationsstabilität von **19** und **21**

Eine eingehende Untersuchung über die Konfigurations- und Konformationsstabilität des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulenyli-Anions wurde von Boche<sup>15)</sup> durchgeführt. Die charakteristische, entartete konformative Beweglichkeit dieser Spezies, die zu einem Austausch des inneren Protons mit den äußeren Protonen führt, wird auch Topomerisierung<sup>16)</sup> genannt.

Eine Topomerisierung ist prinzipiell auch in **19** möglich. Drehung z. B. der formalen 4,5-*trans*-Doppelbindung um die Bindungen zu den benachbarten C-Atomen überführt das innere Proton von der Position 4 in ein äußeres der Position 14 und das äußere 5-Proton in ein inneres der Position 15. Entsprechend der  $C_{2v}$ -Symmetrie von **19** besteht eine zweite äquivalente Möglichkeit zur Topomerisierung. Durch Drehungen des beschriebenen Typs kann die Äquilibration einer Markierung auf alle Ringpositionen erreicht werden. Bei 120°C wird im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **19** ein Verlust der Feinstruktur aller Absorptionssignale sichtbar (s. oben). Es ist wahrscheinlich, daß sich hierin eine beginnende, auf der NMR-Zeitskala relativ schnelle Topomerisierung von **19** ankündigt. Höhere Meßtemperaturen als 140°C verbietet die dann einsetzende Zersetzung der Probe.

Der Nachweis einer Topomerisierung von **19** muß über die Äquilibration einer Markierung erbracht werden. Zur Markierung eignen sich Deuterium und die Methylgruppe.

Protonierung und Deuterierung von **19** mit  $CH_3CO_2H$  bzw.  $CH_3CO_2D$  ergeben bevorzugt nur ein Cycloheptadecaoceten, für das wir unter Berücksichtigung verschiedener Annahmen (s. oben) die Konfiguration **18** bzw. **18-D<sub>1</sub>** vorschlagen. Ein in der Methylengruppe monodeutiertes **18** ergibt mit Kalium-*tert*-butylat ein [17]Annulenyli-Anion, dessen  $^1H$ -NMR-Spektrum von dem von **19** (=  $C_{17}H_{17}^{\ominus}$ ) ununterscheidbar ist<sup>11)</sup>. Bei einem starren Anion **19** und einem primären Isotopeneffekt von 2–3 hätte das Triplett

<sup>15)</sup> G. Boche und A. Bieberbach, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1021; G. Boche, A. Bieberbach und H. Weber, *Angew. Chem.* **87**, 550 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 562 (1975), dort weitere Lit.-Angaben.

<sup>16)</sup> G. Binsch, E. L. Eliel und H. Kessler, *Angew. Chem.* **83**, 618 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 570 (1971).

bei  $\tau = 1.8$  verminderte Intensität zeigen müssen. Möglicherweise wird Deuterium in einer bestimmten Position durch die dem Molekül innewohnende Dynamik der Topomerisierung schnell auf alle anderen Positionen verteilt.

Da die Verteilung des Deuteriums in einem aus  $C_{17}H_{17}D$  (**18-D<sub>1</sub>**) dargestellten Anion mit Hilfe der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann, wurden höher deuterierte [17]Annulenyli-Anionen untersucht. Eine Mehrfachdeuterierung ist über einen basenkatalysierten H/D-Austausch möglich.

Setzt man **18** mit Pentadeuteriocyclopentadienylkalium oder -natrium in THF um, so findet H/D-Austausch statt. Der Deuteriumeinbau in **19** verläuft selbst bei  $60^\circ C$  so langsam, daß nach mehreren Stunden das  $^1H$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches unverändert ist. Nach mehrstündigem Erhitzen bei  $60^\circ C$  wurde das Reaktionsgemisch mit verd. Essigsäure versetzt und der Deuterierungsgrad des Cycloheptadecaoctaens nach Säulenchromatographie massenspektrometrisch bestimmt<sup>17)</sup>. Er betrug  $1.6 (\pm 0.5)\%$ . Erwärmen des Reaktionsgemisches auf  $100^\circ C$  bewirkt im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $36^\circ C$ ) eine Intensitätsabnahme aller Signale im gleichen Verhältnis bei gleichzeitiger Intensitätszunahme der Resonanz des Cyclopentadienyl-Anions. Nach Aufarbeitung wurde für das erhaltene Cycloheptadecaoctaen ein Deuterierungsgrad von  $15.6 (\pm 0.5)\%$  ermittelt. Die gleiche Reaktion wurde in [ $D_6$ ]DMSO ausgeführt. Nach mehrstündigem Erhitzen bei  $100^\circ C$  beträgt der Deuterierungsgrad  $33.5 (\pm 0.5)\%$ . Das massenspektroskopisch bestimmte Isotopenverhältnis beider Experimente zeigt eine Verteilung, die statistischer Wahrscheinlichkeit von Mehrfachdeuterierung entspricht. Isotopenverhältnis und  $^1H$ -NMR-Spektrum der deuterierten [17]Annulenyli-Anionen beweisen, daß alle Positionen des [17]Annulenyli-Anions mit gleicher Wahrscheinlichkeit deuteriert worden sind.

*Mechanismus des H/D-Austausches:* Die Gleichverteilung der Deuteriummarkierungen auf alle Ringpositionen während des basenkatalysierten H/D-Austausches läßt sich wie folgt deuten: Wir gehen davon aus, daß das [17]Annulenyli-Anion ein Deuteron spezifisch addiert. In Analogie zur Protonierung von **19** mit verd. Essigsäure wären es die Positionen C-6 und -13. Sowohl für **18** als auch **19** ist eine konformative Beweglichkeit unter Beibehaltung des Perimeters denkbar, und zwar z. B. durch Drehung der C-4/C-5-Einheit um die benachbarten Bindungen. Nur bei **19**, nicht aber bei **18**, ist ein solcher Prozeß entartet. Da die  $^1H$ -NMR-Spektren, mit denen die H/D-Austauschexperimente verfolgt wurden, in jedem Stadium für eine Gleichverteilung sprechen, erklären wir die Ergebnisse mit einer Topomerisierung von **19**. Ein solcher Mechanismus beinhaltet, daß die Geschwindigkeit des basenkatalysierten H/D-Austausches kleiner ist als die Geschwindigkeit, mit der Drehungen um Bindungen in **19** ablaufen. Ein langsamer H/D-Austausch an **19** entspricht den Untersuchungen am System Cyclopentadien/Cyclopentadienyl-Anion<sup>18)</sup>.

Mit der Vorstellung einer Topomerisierung von **19** können wir verstehen – jedoch nicht beweisen –, warum bei der Deprotonierung von **20** und **22** jeweils das gleiche Gemisch an Methyl[17]annulenyli-Anionen **21** anfällt. Über eine konformative Beweglichkeit setzen sich die sechs möglichen Methyl[17]annulenyli-Anionen mit dem Perimeter **19** und mit externer Position der Methylgruppe ins Gleichgewicht. Drei werden bei unterschied-

<sup>17)</sup> W. Benz, Massenspektrometrie organischer Verbindungen, Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1969.

<sup>18)</sup> G. Fraenkel, R. F. Carter, A. McLachlan und J. H. Richards, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5846 (1960).

lichen individuellen Anteilen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar. Wie weiter oben gezeigt wurde, kommen für die Methylgruppe in **21** nur die Stellungen 2, 3 und 9 in Frage.

**19** und **21** zeigen den gleichen Perimeter. Wir meinen, daß von allen denkbaren Konfigurationen für ein [17]Annulenyli-Anion (und für ein Aza[17]annulenyli-Anion<sup>1)</sup>) die Konfiguration mit dem Perimeter **19** die thermodynamisch stabilste ist. Möglicherweise entstehen bei der Decarboxylierung von **17** und bei der Deprotonierung von **15** mit Basen primär [17]Annulenyli-Anionen anderer Konfiguration, die sich zu **19** isomerisieren. [17]Annulenyli-Anionen zeichnen sich nicht nur durch konformative Beweglichkeit, sondern wahrscheinlich auch durch Konfigurationslabilität aus.

Für großzügige Unterstützung danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und insbesondere der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR 8-Spektrometer. — UV-Spektren: Beckman DK-2 oder Cary 14-Spektrometer. — Massenspektren: Varian MAT CH 5-Gerät. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60, AH 100- oder Jeol Minimar 100-Gerät.

### Cyclopropanderivate 2–14

*Tetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen* (**2**): 8.5 g (0.13 mol) aktivierter Zinkstaub (Essigsäure) und 1.29 g (0.013 mol) Kupfer(I)-chlorid werden unter Argon mit 20 ml Ether vermischt und 30 min unter Rückfluß gekocht. 10.4 g (0.05 mol) **1** in 10 ml Ether und nachfolgend 5.5 ml (0.65 mol) Methyleniodid werden zugegeben. Man kocht 120 h unter Rückfluß, gibt 250 ml Ether zu, filtriert und zieht den Ether im Rotationsverdampfer ab. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält das Rohprodukt 10–15% **2**. Es wird mehrmals an Kieselgel (0.05–0.20 mm) der Firma Woelm mit Fluoreszenzindikator in einer Quarzsäule (100 cm  $\times$  3 cm) chromatographiert (Pentan). 600 mg ( $\approx$  7%) **2**, farblose Flüssigkeit, durch wenig **1** verunreinigt. — UV (Ether):  $\lambda_{\text{sh}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 227 (7000), 213 (2050). — NMR s. Reduktion von **3**.  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$  (222.3)<sup>19)</sup> Molmasse 222 (MS).

**3–6 und 2**: 16 g (0.07 mol) **1** und 38 g (0.07 mol) Phenyl(tribrommethyl)quecksilber<sup>5)</sup> in 70 ml Benzol werden bei 80°C 4 h kräftig gerührt. Man filtriert, zieht Benzol ab, löst den Kristallbrei in 150 ml Ether und läßt über Nacht im Kühlschrank kristallisieren; ca. 5 g durch Verunreinigungen braun gefärbte Kristalle. Zur Reinigung wird eine Ether-Lösung über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert; 3.5 g **3**, farblose Nadeln. Die Mutterlaugen werden an Aktivkohle vorgereinigt, der Ether wird abgezogen und der Rückstand an vier Trockensäulen ( $\text{SiO}_2$ , 90 cm  $\times$  3 cm) getrennt (Pentan). Am schnellsten wandert **1**, es folgen **3**, dann **4** und geringe Anteile weiterer nicht charakterisierter Substanzen.

*4,4-Dibromtetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen* (**3**): Ca. 5.8 g ( $\approx$  20%) farblose Kristalle, Schmp. 84–85°C (aus Ether). — UV (Ether):  $\lambda_{\text{sh}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 226 (7300), 254 (2100). — NMR ( $\text{CS}_2$ , TMS intern):  $\tau$  = 3.9–4.9 (mehrere m, 10H), 6.6 (m, 3H), 7.75 (m, 3H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Br}_2$  (380.1) Ber. C 53.70 H 4.24

**3** Gef. C 53.81 H 4.55 Molmasse 380 (MS)

**4** Gef. C 53.35 H 4.31 Molmasse 380 (MS)

*6,6-Dibromtetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>5,7</sup>]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen* (**4**): Ca. 1.8 g ( $\approx$  6%) farblose Kristalle, Schmp. 139°C (aus Ether). — UV (Ether):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 248 (2400). — NMR ( $\text{CS}_2$ , TMS intern):  $\tau$  = 4.0–4.66 (mehrere m, 10H), 6.50 u. 6.65 (zwei zueinander symm. m, 4H), 7.6 (schmales m, 2H).

<sup>19)</sup> Auf eine C,H-Analyse wurde verzichtet. Sie liegt bei Folgeprodukten vor.

Zu 8.0 g (0.038 mol) **1**, 63 g (0.53 mol) Bromoform und ca. 50 mg Benzyltriethylammoniumchlorid<sup>6)</sup> werden 13 g 50proz. Natronlauge bei kräftigem Rühren gegeben. Man läßt die Temp. durch Kühlung nicht über 25°C ansteigen. Nach 70 h wird die dunkle Lösung in Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige noch zweimal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Lösungen werden getrocknet, im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl wie oben beschrieben getrennt; 2.2 g **3** ( $\approx 15\%$ ), 0.7 g **4** ( $\approx 5\%$ ).

Zu 1.52 g (0.004 mol) **3** und ca. 0.1 g Azoisobutyronitril (AIBN) werden in 10 ml Benzol bei 70°C unter Rühren 2.5 ml (0.008 mol) Tri-*n*-butylzinnhydrid getropft. Man rührt insgesamt 36 h und gibt ca. alle 2–3 h wenig AIBN zu. Nach Entfernen des Benzols im Rotationsverdampfer werden 5 ml gesättigte ethanolische Kaliumfluoridlösung zugegeben. Es wird vom ausgefallenen Tri-*n*-butylzinnfluorid abfiltriert und der Rest an Tri-*n*-butylzinnfluorid säulenchromatographisch abgetrennt. Die **2** sowie **5/6** enthaltende Lösung wird im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und säulenchromatographiert (SiO<sub>2</sub>, Pentan). Praktisch mit der Lösungsmittelfront wandert Tri-*n*-butylzinnhydrid, es folgen **2** und die nicht getrennten Monobromverbindungen **5** und **6**. **3** ist nicht mehr nachweisbar. **2**<sup>19)</sup>: ca. 680 mg ( $\approx 76\%$ ) farblose Flüssigkeit, UV wie oben. – NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS extern):  $\tau = 3.95\text{--}4.85$  (mehrere m, 10H), 6.7 (m, 3H), 7.95–9.32 (mehrere m, 4H), 10.1 (pseudo-q, 4H).

*4-Bromtetracyclo[9.6.0.0.2<sup>·10</sup>.0<sup>3·5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (5/6)*: Ca. 90 mg ( $\approx 7.5\%$ ) farblose Flüssigkeit. – UV (Ether):  $\lambda_{sh}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 227 (7100), 254 (2050). – NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS intern):  $\tau = 3.9\text{--}4.9$  (mehrere m, 10H), 6.4–6.7 (m, 4H), 7.3–8.7 (mehrere m, 3H).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>Br (301.2) Ber. C 67.78 H 5.69 Gef. C 67.60 H 5.93 Molmasse 301 (MS)

**7–10**: 9.8 g (0.047 mol) **1** und 0.6 g Kupferpulver werden unter Argon auf 100°C erhitzt. Unter kräftigem Rühren werden während 3 h 9.5 g (0.083 mol) Diazoessigsäure-ethylester gleichmäßig zugegetropft. Man rührt bei 100°C noch 2 h weiter; eine N<sub>2</sub>-Entwicklung tritt nicht mehr auf. Man nimmt in Ether auf, filtriert, zieht das Lösungsmittel ab und entfernt niedrig siedende Anteile bei 70°C/0.01 Torr. Das rötliche Öl wird an zwei Trockensäulen (SiO<sub>2</sub>, Fluoreszenzindikator, 120 cm × 3 cm) getrennt. Die Kieselgelfüllung ist vorher zweckmäßigerweise mit 100 ml Pentan/Ether (1:1) zu schütteln. **1** wird mit Pentan abgetrennt; die Elution wird mit Pentan/Ether (20:1) zur Abtrennung der Monoaddukte von höheren Addukten fortgesetzt. Der den Monoaddukten zugehörige Säulenabschnitt wird herausgeschnitten, mit Ether extrahiert und das Lösungsmittel abgezogen; ca. 2.1 g eines schwach gelben, flüssigen Gemisches von **7–10**. Nur durch mehrmalige Säulenchromatographie [SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether (20:1)] können **7** und **8** abgetrennt werden, **9/10** liegen als Gemisch vor.

*Tetracyclo[9.6.0.0.2<sup>·10</sup>.0<sup>3·5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-exo-carbonsäure-ethylester (7)*: 0.2 g ( $\approx 1.5\%$ ) farblose Flüssigkeit. – UV (Ether):  $\lambda_{sh}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 228 (6700), 258 (3500). – NMR (CS<sub>2</sub>, TMS intern):  $\tau = 3.95\text{--}4.70$  (mehrere m, 10H), 5.95 (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 6.65 (m, 3H), 7.15 bis 7.65 (m, 1H), 8.15 (m, 3H), 8.8 (t,  $J = 7$  Hz, 3H). – C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (294.4)<sup>19)</sup> Molmasse 294 (MS).

*Tetracyclo[9.6.0.0.2<sup>·10</sup>.0<sup>3·5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-endo-carbonsäure-ethylester (8)*: Ca. 1.0 g ( $\approx 7\%$ ) farblose Flüssigkeit. – UV (Ether):  $\lambda_{sh}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 228 (6650), 258 (3500). – NMR (CS<sub>2</sub>, TMS intern):  $\tau = 3.9\text{--}4.8$  (mehrere m, 10H), 5.95 (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 6.65 (m, 3H), 8.1 (m, 3H), 8.8 (t,  $J = 7$  Hz, m im Untergrund, 4H). – C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (294.4)<sup>19)</sup> Molmasse 294 (MS).

*Tetracyclo[9.6.0.0.2<sup>·10</sup>.0<sup>5·7</sup>]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen-6-carbonsäure-ethylester (9/10)*: Ca. 0.4 g ( $\approx 3\%$ ) farblose Flüssigkeit. – UV (Ether):  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 258 (2000). – NMR (CS<sub>2</sub>, TMS intern):  $\tau = 3.9\text{--}4.8$  (mehrere m, 10H), 5.95 (2q unterschiedlicher Intensität,  $J = 7$  Hz, 2H), 6.45 und 6.66 (je ein m, zueinander symmetrisch, je 2H), 8.05 (m, 2H), 8.8 (2t,  $J = 7$  Hz, m im Untergrund, 4H). – C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (294.4)<sup>19)</sup> Molmasse 294 (MS).

**11–14:** Jeweils 1 g (3.4 mmol) der Ester **7**, **8** sowie **9/10** werden mit 0.3 g NaOH in Ethanol/Wasser (1 ml/0.5 ml) ca. 3 h bei 40°C gerührt. Die braune Lösung wird eingedampft und das zurückbleibende Natriumsalz der Carbonsäure in Wasser gelöst. Es wird mit wenig konz. Salzsäure angesäuert, dreimal ausgeethert, getrocknet und der Ether im Rotationsverdampfer entfernt. Ca. 800 mg kristalline Carbonsäuren bleiben zurück, die aus 5 ml Methanol umkristallisiert werden. Aus **7** wird **11**, aus **8** **12** und aus **9/10** nur **13** isoliert. Die Mutterlauge von **13** enthält auch **14**. Eine Trennung gelingt nicht. Ein Gemisch der Säuren **11–13** läßt sich weder durch Umkristallisation noch durch Chromatographie glatt trennen.

*Tetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-exo-carbonsäure (11):* Farblose Kristalle, Schmp. 199°C (Zers.) (aus Methanol). – UV (Ether):  $\lambda_{sh}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 228 (7 500), 259 (2 000). – NMR (CS<sub>2</sub>, TMS intern):  $\tau$  = –0.5 (breites s, 1H), 3.95–4.70 (mehrere m, 10H), 6.65 (m, 3H), 7.15–7.65 (m, 1H), 8.15 (m, 3H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81

**11** Gef. C 80.89 H 7.03 Molmasse 266 (MS)

**12** Gef. C 81.43 H 7.10 Molmasse 266 (MS)

*Tetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-endo-carbonsäure (12):* Farblose Kristalle, Schmp. 195–196°C (Zers.) (aus Methanol). – UV (Ether):  $\lambda_{sh}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 228 (8 000), 259 (2 000). – NMR (CS<sub>2</sub>, TMS intern):  $\tau$  = –1.95 (breites s, 1H), 3.95–4.82 (mehrere m, 10H), 6.65 (m, 3H), 8.05 (m, 3H), 8.95 (dd, 1H).

*Tetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>5,7</sup>]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen-6-exo-carbonsäure (13):* Farblose Kristalle, Schmp. 205°C (Zers.) (aus Methanol). – UV (Ether):  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 250 (2 000). – NMR (CS<sub>2</sub>, TMS intern):  $\tau$  = –0.5 (breites s, 1H), 4.3 (m, 10H), 6.4 und 6.6 (je ein m, zueinander symmetrisch, je 2H), 7.85 (pseudo-d,  $J$  = 5 Hz, 2H), 8.65 (t,  $J$  = 5 Hz, 1H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 80.84 H 6.70 Molmasse 266 (MS)

*Photolyse von 2–6, 8, 11–13* (allgemeine Bemerkungen s. Hauptteil)

*Photolyse von 2:* 300 mg **2** werden in 2 l Ether 60 min bestrahlt. Die Lösung färbt sich orange. Der Ether wird bei  $\leq 10^\circ\text{C}$  abgezogen, das anfallende rote Öl sofort in 5 ml Pentan aufgenommen und an einer Säule (SiO<sub>2</sub>, 10 cm  $\times$  2 cm, Pentan) chromatographiert. Das DC (SiO<sub>2</sub>, Pentan) deutet die Entstehung von einer gelben und zwei farblosen Verbindungen an, die der roten Fraktion (**15**) vorauslaufen. Sie liegen in sehr geringen Anteilen vor, auf eine Identifizierung wird verzichtet. Ca. 20% **2** werden zurückgehalten. Eine Verlängerung der Bestrahlungszeit führt zur Zunahme polymerer Produkte.

*Cycloheptadecaoctaene 15:* 120 mg (40%), tiefrotes, viskoses Öl. – UV (Ether):  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 225 (14 000), 276 (27 000), 362 (3 500),  $\lambda_{sh}$  = 260 (26 000). – NMR: s. Abb. 1. – C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> (222.3)<sup>19)</sup>, Molmasse 222 (MS).

*Katalytische Hydrierung von 15:* 40 mg (0.18 mmol) **15** werden in 5 ml Ethanol über Pd/C (5%) während 15 h hydriert. H<sub>2</sub>-Aufnahme 1.48 mmol. 35 mg farblose Kristalle von *Cycloheptadecan*, Schmp. 63–65°C<sup>20)</sup> (aus Methanol). – NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS intern):  $\tau$  = 8.7 (s).

C<sub>17</sub>H<sub>34</sub> (238.4) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.93 H 14.21 Molmasse 238 (MS)

*Erhitzen von 15:* Ca. 30 mg **15** werden in ca. 0.3 ml CS<sub>2</sub> im entgasten und abgeschmolzenen NMR-Probenrohr 3 h auf 80°C erhitzt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist unverändert.

*Photolyse von 3–6:* **3** und **4** werden einzeln, **5** und **6** gemeinsam bei –80°C bestrahlt. Der Ether wird i. Vak. bei –20°C abgezogen. Das zurückbleibende rote Öl zersetzt sich schon ab –20°C nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung und Abscheidung „polymerer“ Verbindungen. Bromcycloheptadecaoctaene können nicht nachgewiesen werden.

*Photolyse von 8:* Ca. 300 mg **8** in 2 l Ether werden bei  $-60^{\circ}\text{C}$  2.5 h bestrahlt. Die Lösung färbt sich orange. Das nach Abziehen des Ethers zurückbleibende rote Öl wird chromatographiert ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/Ether 10:1). Man erhält ca. 130 mg (43%) *2,4,6,8,10,12,14,16-Cycloheptaoctaen-1-carbonsäure-ethylester* (**16**), rotes luftempfindliches Öl. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Hauptteil. Das DC von **16** ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) zeigt nur einen tiefgelben Fleck.

*Photolyse von 11 – 13:* Je ca. 300 mg **11 – 13** werden in je 2 l Ether bei  $-60^{\circ}\text{C}$  2.5 h bestrahlt. Die Lösung färbt sich orange. Eine säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/Ether, 1:1) von **17** — ein rotes, luftempfindliches Öl — gelingt nicht. Die Ausbeuten an vorgereinigtem **17** liegen jeweils um 40%.

*Decarboxylierung von 17 zu 18:* Die bei der Photolyse eines Gemisches von 412 mg **11 – 13** nach Abziehen des Ethers anfallenden Carbonsäuren **17** werden sofort in ca. 100 ml sauerstofffreiem Aceton gelöst und bei ca.  $25^{\circ}\text{C}$  stengelassen. Nach 3 h zeigt das DC ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) nur **18** an. Nach Abziehen des Acetons wird das zurückbleibende dunkelrote Öl, in dem bereits Kristalle erscheinen, mit wenig Ether an Kieselgel adsorbiert. Kieselgel mit Adsorbat werden auf eine 10-cm- $\text{SiO}_2$ -Naßsäule aufgeschichtet und **18** mit Pentan eluiert. Das  $\text{SiO}_2$  wird wegen der hohen Sauerstoffempfindlichkeit von **18** vorher evakuiert und mit Argon belüftet. **18**, das als orange-farbene bis rote Zone wandert, bildet nach Abziehen des Pentans rote Kristalle, denen nur geringfügig flüssige Anteile von Isomeren anhaften.

*Cycloheptadecaoctaen (18):* 180 mg dunkelrote Nadeln, Schmp.  $126^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (aus Pentan). — UV (Ether):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 225 (16000), 276 (30000), 362 (3500),  $\lambda_{\text{sh}}$  = 260 (28500). —  $^1\text{H-NMR}$ : s. Abb. 2.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}$  (222.3) Ber. C 91.84 H 8.16 Gef. C 92.11 H 8.30 Molmasse 222 (MS)

Aus der Mutterlauge der Umkristallisation von **18** werden ca. 10–15 mg eines Öls isoliert, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dem von **15** ähnlich ist. Die katalytische Hydrierung von **18** entspricht der von **15**. Es entsteht Cycloheptadecan, Schmp.  $63-65^{\circ}\text{C}^{20}$  (aus Methanol).

#### [17]Annulenyli-Anion (**19**)

a) *Aus 15 und n-Butyllithium:* 30 mg (0.135 mmol) **15** werden in über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknetem  $[\text{D}_8]$ THF gelöst und unter Argon in ein NMR-Probenrohr mit angesetztem Schliff (NS 14.5) gefüllt. Dann gibt man in das mit einer Serumkappe verschlossene Probenrohr bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.12 ml n-Butyllithium (20proz. in Hexan, 0.27 mmol). Die Bildung des Anions **19** macht sich sofort an einem Farbumschlag von orangefarben nach tief dunkelgrün bemerkbar. Die Probe wird bei Raumtemp.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Es ist nur die Bildung von **19** erkennbar, das um  $30^{\circ}\text{C}$  wochenlang haltbar ist. — UV ( $\text{Li}^{\oplus}$  Gegen-Ion,  $-70^{\circ}\text{C}$ , Ether):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 295 (53000), 426 (36000), 447 (210000), 580 (2400), 616 (2500), 673 (7700).

b) *Aus 18 und n-Butyllithium:* 30 mg **18** werden wie vorstehend behandelt.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Abb. 3.

c) *Aus 18 und Methyllithium:* 30 mg **18** in  $[\text{D}_8]$ THF werden mit Methyllithium schnell in **19** übergeführt. **19** ist jetzt jedoch nur bis ca.  $0^{\circ}\text{C}$  haltbar. Es treten ab  $0^{\circ}\text{C}$  Zersetzungen ein, die Ether-spaltungen mit einschließen können.

d) *Aus 18 und Kalium-tert-butylat:* Zu 18 mg Kalium-tert-butylat werden 30 mg **18** in  $[\text{D}_8]$ THF gegeben. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** entspricht dem in Abb. 3.

e) *Aus 18 und Cyclopentadienyli-Anion:* Cyclopentadienylnatrium oder -kalium erhält man aus dem Alkalimetall und Cyclopentadien, Hexadeuteriocyclopentadien durch Deuterierung von Cyclopentadien mit  $\text{D}_2\text{O}$  am  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt<sup>21</sup>. Das Alkalimetall wird zusammen mit wenig Lösungs-

<sup>20</sup>) L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz und M. Stoll, Helv. Chim. Acta **9**, 499. (1926).

<sup>21</sup>) W. Grimme und W. v. E. Doering, Chem. Ber. **106**, 1765 (1973).

mittel in einer speziellen Apparatur<sup>22)</sup> vorgelegt, dann wird Cyclopentadien einkondensiert. Man läßt das Alkalimetall bei Raumtemp. vollständig abreagieren, kühlt auf  $-78^{\circ}\text{C}$  ab und spritzt durch eine Serumkappe eine Lösung von **18** ein. Das Reaktionsgemisch wird über eine Glasfritte in ein NMR-Probenrohr filtriert. Nach Abkühlen mit flüssigem Stickstoff wird das NMR-Rohr entgast und i. Vak. abgeschmolzen.

f) *Aus 18 und Kalium*: 32 mg **18** in 0,3 ml  $[\text{D}_8]$ THF werden in ein NMR-Probenrohr gegeben. Anschließend wird im oberen Teil des Rohres ein Kaliumspiegel niedergeschlagen und nach Entgasen i. Vak. abgeschmolzen. Man läßt die Reaktionspartner miteinander reagieren. Nach 30 min hat sich laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wenig (ca. 5%), nach 3 Tagen viel (ca. 90%) **19** gebildet.

*Schwierigkeiten bei der Darstellung von 19*: Bei der Darstellung von **19** aus **18** traten bisweilen unerwünschte Effekte auf. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **19** waren dann nicht beobachtbar, obwohl die für die Anionenbildung charakteristische Farbänderung von orangerot nach tief dunkelgrün stattgefunden hatte. Wasserspuren im  $[\text{D}_8]$ THF führen bei Verwendung von Kalium-*tert*-butylat zur Gelbildung.

*Abschätzung der Acidität von 18*: 8 mg (0,12 mmol) Cyclopentadien reagieren mit 2,5 mg (0,11 mmol) Natrium in 0,2 ml  $[\text{D}_8]$ THF. Zu dem entstandenen Cyclopentadienylnatrium wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  die Lösung von 54 mg (0,24 mmol) **18** in 0,3 ml  $[\text{D}_8]$ THF gespritzt. Diskussion des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums s. Hauptteil. Weitere Beispiele für Reaktionen von **18** mit dem Cyclopentadienyl-Anion s. unten.

#### **19** und Elektrophile

a)  *$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{D})$* : Eine Lösung von **19** (aus 34 mg **18** und *n*-BuLi) in THF wird bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit ca. 0,3 ml  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D})$  in 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) und wenig Natriumacetat versetzt. Der Farbumschlag von dunkelgrün nach rot tritt sofort ein. Es wird mit Ether extrahiert, getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und an  $\text{SiO}_2$  (Pentan) chromatographiert. Ca. 20–30 mg  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ , **18** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{D}$ , **18-D**), rote Kristalle, Schmp.  $123^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$  übereinstimmend mit Abb. 2; von  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{D}$  s. Hauptteil. —  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{D}$  (223,3) Molmasse 223 (MS).

b) *Methyliodid*: **19** — aus 177 mg (0,80 mmol) **18** und 259 mg (2,3 mmol) Kalium-*tert*-butylat — in 15 ml THF wird mit Hilfe einer Teflonkapillare zu einer Lösung von 11 g (77,5 mmol) Methyliodid in 20 ml THF getropft. Etwa 30 min nach dem Zutropfen wechselt die Farbe der Reaktionsmischung von grün nach rot. Man setzt Wasser zu, extrahiert mit Ether, trocknet und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Es bleiben 199 mg Rohprodukt als rotes Öl zurück. Im DC ( $\text{SiO}_2/\text{Pentan}$ ) erkennt man eine Zone. Eine willkürliche Fraktionierung dieser Zone durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pentan}$ ) oder präp. DC führt nicht zu kristallinem **20**; es wird dabei auch bei  $-30^{\circ}\text{C}$  teilweise zersetzt. Nach zweimaliger Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2/\text{Pentan}$ ) werden 81 mg (43%) *17-Methyl-1,3,5,7,9,11,13,15-cycloheptadecaoctaen* (**20**) als analysenreines rotes Öl isoliert. Das analytische Hochdruckchromatogramm ( $\text{SiO}_2$  Merck LiChrosorb.<sup>®</sup> SI 60, 5  $\mu$ ; 50 cm  $\times$  6 mm; Isooctan; 380 nm) zeigt mindestens drei Isomere an. **20** ist luftempfindlich; beim Erwärmen auf ca.  $100^{\circ}\text{C}$  beginnt es sich zu zersetzen. UV-Spektrum s. Hauptteil. —  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum Abb. 4.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$  (236,3) Ber. C 91,47 H 8,53 Gef. C 91,36 H 8,60 Molmasse 236 (MS)

c) *Tropylium-tetrafluoroborat*: **19** — aus 110 mg (0,50 mmol) **18** in 2 ml THF und 0,4 ml (0,88 mmol) *n*-BuLi (20proz. in *n*-Hexan) — wird unter Rühren mit 180 mg (1,0 mmol) Tropylium-tetrafluoroborat<sup>23)</sup> schnell vereinigt. Der Farbumschlag von grün nach rot erfolgt sofort. Man gibt Wasser zu, ethert aus, trocknet und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Durch präp. DC ( $\text{SiO}_2/\text{Pentan}$ )

<sup>22)</sup> P. Hildenbrand, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1976.

<sup>23)</sup> K. Conrow, Org. Synth. **43**, 101 (1963).

werden 84 mg *Cycloheptatrienyl-cycloheptadecaoctaene* als rotes, nicht analysenreines Öl isoliert. Wiederholte Säulenchromatographie und präp. DC führen zu keiner Optimierung. UV (Ether):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 229 (21 100), 281 (36 100), 360 (3 400),  $\lambda_{\text{sh}}$  = 267 (34 000). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CS}_2$ ):  $\tau$  = 2.5–5.1 (mehrere m, Schwerpunkt um 4.0, 22 H), 6.5–7.5 (m, br., unstrukturiert, 1 H), 8.1 bis 8.7 (m, br., unstrukturiert, 1 H). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$  (312.4) Molmasse 312 (MS).

*Reaktion mit DDQ*: 64 mg Cycloheptatrienyl-cycloheptadecaoctaene werden mit 50 mg DDQ in 20 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch färbt sich schwarz. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand säulenchromatographiert ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/Ether 10:1). Ein Oxidationsprodukt wird nicht isoliert.

d) *2,4,6-Trimethylpyrylium-perchlorat*: **19** – aus 100 mg (0.45 mmol) **18** in 2 ml THF und 0.22 ml (0.5 mmol) *n*-BuLi (20proz. in *n*-Hexan) – wird mit 110 mg (0.5 mmol) 2,4,6-Trimethylpyrylium-perchlorat 1 h unter Rühren und Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch bleibt grün. Man gibt Wasser zu, ethert aus, trocknet und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Durch präp. DC ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/Ether 10:1) werden drei Produkte angereichert. Sie liegen als rote Öle vor und sind durch ihre IR-Spektren charakterisiert. Die stärksten Carbonylabsorptionen liegen jeweils bei 1685, 1690 und 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Zur erneuten Umsetzung wird das jeweilige Produkt in 0.5 ml [ $\text{D}_8$ ]THF in einer speziellen Apparatur<sup>22)</sup> bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi versetzt. In jedem Fall färbt sich das Reaktionsgemisch grün. Beim Auftauen bzw. beim Filtrieren in ein NMR-Probenrohr tritt teilweise Zersetzung unter Schwarzfärbung auf. Beispiel für ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: charakteristische Signale bei  $\tau$  = 0.35, 1.74, 17.3.

*Methyl[17]annulenyli-Anion (21) und Protonierung zu 22*: Proben von **21** werden aus **20** und **22** auf die gleiche Weise hergestellt. Beispiel: In einer speziellen Apparatur<sup>22)</sup> spritzt man zu einer Suspension aus 122 mg (1.09 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 0.2 ml [ $\text{D}_8$ ]THF bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren durch die Serumkappe die Lösung von 88 mg (0.37 mmol) **22** in 0.3 ml [ $\text{D}_8$ ]THF. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort grün. Man läßt auftauen und filtriert es in ein NMR-Probenrohr.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Abb. 6.

**22**: 146 mg (0.62 mmol) **20** in 5 ml THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren zu einer Suspension aus 314 mg (2.80 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 15 ml THF getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort intensiv grün. Man läßt auftauen, rührt  $1/2$  h bei Raumtemp. und drückt dann die Reaktionsmischung durch eine Teflonkapillare in 50 ml 5proz. wäßrige Essigsäure. Es wird mit Ether extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Im DC ( $\text{SiO}_2$ /Pentan) läuft **22** als eine Zone. Durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ /Pentan) isoliert man 108 mg eines roten luftempfindlichen Öls. Das analytische Hochdruckchromatogramm ( $\text{SiO}_2$  LiChrosorb.<sup>®</sup> SI 60, 5  $\mu$ ; 50 cm  $\times$  6 mm; Isooctan; 380 nm) zeigt mindestens drei Isomere an. – UV (Ether):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 229 (18 300), 262 (31 300), 290 (35 600), 380 (4 700). –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Abb. 5.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$  (236.3) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.60 H 8.35 Molmasse 236 (MS)

#### *H/D-Austauschversuche*

a) *In [ $\text{D}_8$ ]THF*: Zu Pentadeuteriocyclopentadienylnatrium, das aus 33 mg (0.46 mmol) Hexadeuteriocyclopentadien (Deuterierungsgrad 94.5%, MS-Bestimmung) und 10 mg (0.45 mmol) Natrium in 0.2 ml [ $\text{D}_8$ ]THF entstanden ist, wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 50 mg (0.23 mmol) **18** in 0.3 ml [ $\text{D}_8$ ]THF gespritzt. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort intensiv grün. Die Proben werden bei verschiedenen Temperaturen (s. Hauptteil) untersucht.

b) *In [ $\text{D}_6$ ]DMSO*: Pentadeuteriocyclopentadienylnatrium wird aus 43 mg (0.6 mmol) Hexadeuteriocyclopentadien (Deuterierungsgrad 94.5%) und 12 mg (0.5 mmol) Natrium in 0.2 ml [ $\text{D}_6$ ]DMSO hergestellt und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 59 mg (0.27 mmol) **18** in 0.3 ml [ $\text{D}_6$ ]DMSO umgesetzt. Es tritt sofort Grünfärbung auf. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca.  $60^\circ\text{C}$  nehmen die Intensitäten der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Reaktionspartner außer denen von

DMSO ab. Seine Signalintensität nimmt stark zu. Die Probe wird auch bei 100°C untersucht (s. dazu auch Hauptteil).

*Abfangreaktion von deuteriertem 19*: Nach einem H/D-Austausch (Reaktionstemperaturen s. oben und Hauptteil) an **19** wird die Probe im NMR-Rohr mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Man öffnet das Rohr i. Vak., begast mit Stickstoff und läßt die auftauende Probe in 5proz. wäßrige Essigsäure tropfen. Die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert, der Extrakt getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Nach Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>/Pentan) liegt deuteriertes Cycloheptadecaocetaen in Form roter Kristalle vor. Die Kristalle schmelzen in einem weiten Bereich unterhalb des Schmp. von **18**. Isotopenverhältnis und Deuterierungsgrad werden massenspektrometrisch bestimmt. Das IR-Spektrum des Gemisches deuterierter Cycloheptadecaocetaene zeigt bei 2220 cm<sup>-1</sup> die für C–D-Valenzschwingungen charakteristischen Absorptionen.

Isotopenverhältnis bei einem Deuterierungsgrad von 15.6 (±0.5)%: C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> 5.7%, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>D 15.7%, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>D<sub>2</sub> 24.0%, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>D<sub>3</sub> 23.3%, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>D<sub>4</sub> 16.6%, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>D<sub>5</sub> 9.0%, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>D<sub>6</sub> 3.9%, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>D<sub>7</sub> 1.5%, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>D<sub>8</sub> 0.3%.

Isotopenverhältnis bei einem Deuterierungsgrad von 33.5 (±0.5)%: C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> 0.4%, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>D 0.8%, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>D<sub>2</sub> 2.9%, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>D<sub>3</sub> 6.5%, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>D<sub>4</sub> 12.4%, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>D<sub>5</sub> 17.4%, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>D<sub>6</sub> 19.4%, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>D<sub>7</sub> 16.9%, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>D<sub>8</sub> 11.9%, C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>D<sub>9</sub> 6.6%, C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>D<sub>10</sub> 3.2%, C<sub>17</sub>H<sub>7</sub>D<sub>11</sub> 1.1%, C<sub>17</sub>H<sub>6</sub>D<sub>12</sub> 0.5%, C<sub>17</sub>H<sub>5</sub>D<sub>13</sub> 0.2%.

[78/77]