

Tropylium-Ionen und Tropilidene, IV¹⁾

Ambidente Reaktivität von 5- und 7-Methoxybenzocycloheptenylium-Ionen. Ein Beitrag zur Frage thermischer Methoxylverschiebungen in Cycloheptatrienen

Baldur Föhlisch*, Christine Fischer und Wolfgang Rogler²⁾

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 15. März 1977

7-Methoxybenzocycloheptenylium-tetrafluoroborat (**10a**) reagiert mit Lithiumalanat, Methylmagnesiumiodid und dem Natriumsalz des Methylmalononitrils unter Addition des Nucleophils an C-5 zu den 7-Methoxy-5*H*-benzocycloheptenen **11a**–c. 5-Methoxybenzocycloheptenylium-tetrafluoroborat (**8a**) setzt sich mit dem Natriumsalz des Methylmalononitrils zu einem Gemisch der 5-Methoxy-7*H*- und 9-Methoxy-5*H*-benzocycloheptene **17b** und **18b** um. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen beobachtet man bei der Reaktion von **10a** und **8a** mit methanolischem Natriummethanolat bei –78 °C Addition am methoxysubstituierten Kohlenstoff zu den Acetalen **12** und **16a**. Bereits bei 25–40 °C setzt sich das Acetal **12** mit 5,7-Dimethoxy-5*H*-benzocyclohepten (**11d**) ins Gleichgewicht; **16a** steht mit 5,9-Dimethoxy-5*H*-benzocyclohepten (**18a**) im Gleichgewicht. Die Einstellung der Gleichgewichte wird durch Säurespuren katalysiert. Das Verhalten der Methoxybenzocycloheptenylium-Ionen gegenüber Nucleophilen wird mit dem des unsubstituierten Benzocycloheptenylium-Ions verglichen. Letzteres reagiert mit allen bisher untersuchten Nucleophilen zu einem Gemisch etwa gleicher Mengen der 5*H*- und 7*H*-Benzocycloheptene **5** und **6**.

Tropylium Ions and Tropilidenes, IV¹⁾

Ambident Reactivity of 5- and 7-Methoxybenzocycloheptenylium Ions. A Contribution to the Question of Thermal Methoxyl Shifts in Cycloheptatrienes

The reaction of 7-methoxybenzocycloheptenylium tetrafluoroborate (**10a**) with lithium alanate, methylmagnesium iodide, and the sodium salt of methylmalononitrile leads to addition of the nucleophile at C-5 with formation of the 7-methoxy-5*H*-benzocycloheptenes **11a**–c. The reaction between 5-methoxybenzocycloheptenylium tetrafluoroborate (**8a**) and the sodium salt of methylmalononitrile produces a mixture of the 5-methoxy-7*H*- and 9-methoxy-5*H*-benzocycloheptenes **17b** and **18b**. In contrast to these results, addition at the methoxy-substituted carbon is observed in the reaction of **10a** and **8a** with methanolic sodium methanolate at –78 °C; acetals **12** and **16a**, resp., are formed. At a temperature of 25–40 °C the acetal **12** is in equilibrium with 5,7-dimethoxy-5*H*-benzocycloheptene (**11d**); **16a** equilibrates with 5,9-dimethoxy-5*H*-benzocycloheptene (**18a**). The equilibration is catalysed by traces of acid. A comparison of the behaviour

¹⁾ III. Mitteil.: E. Haug und B. Föhlisch, Chem. Ber. **104**, 2670 (1971).

²⁾ Aus der Dissertation Ch. Fischer, Univ. Stuttgart 1975, ergänzt durch Versuche von Dr. W. Rogler (1975–1976).

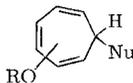
³⁾ S. Hünig, Angew. Chem. **76**, 400 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 548 (1964).

of the methoxybenzocycloheptenylium ions against nucleophiles with that of the unsubstituted benzocycloheptenylium ion is presented. All nucleophiles investigated so far react with the latter ion to yield mixtures of the 5*H*- and 7*H*-benzocycloheptenes **5** and **6** in approximately equal amounts.

Alkoxytropylium-Ionen (**1**) können als ambidente Kationen³⁾ Nucleophile im Prinzip an allen Positionen des Siebenrings anlagern. Während beim Angriff eines Nucleophils (Nu) an C-2, -3 und -4 1-, 2- oder 3-Alkoxytropylium-Ionen (**3**) zu erwarten sind, wird beim Angriff an C-1 ein Tropyloxyether (**2**) entstehen, welcher entweder unter nucleophiler Verdrängung des Alkoxyrestes oder Eliminierung von Alkohol, sofern das nucleophile Zentrum eine Bindung zu Wasserstoff besitzt (Nu = Y-H), weiterreagieren kann.



1



2



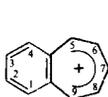
3

Alle diese Reaktionsmöglichkeiten wurden beobachtet. So wird mit Alkoholen und Aminen der Alkoxyrest durch andere Alkoxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminoreste ersetzt⁴⁾. Bei der Untersuchung der Reaktion von Alkoxytropyliumsalzen mit dem Anion des Malononitrils (Malononitril/Triethylamin)⁵⁾ fanden wir, daß unterhalb 0°C ein Gemisch von [2-, 3- und 4-Alkoxytropylium-2,4,6-trienyl]malononitril (**2**, Nu = CH(CN)₂) entsteht, resultierend aus der Addition des Malononitril-Anions an C-2, -3 und -4 des Kations **1**¹⁾. Das unter Bedingungen kinetischer Reaktionssteuerung gebildete Gemisch reagiert in siedendem 1,2-Dichlorethan in Gegenwart von Triethylammoniumchlorid unter Abspaltung von Ethanol zu 8,8-Dicyanheptalen; letztere Reaktion ist als thermodynamisch gesteuert anzusehen¹⁾.

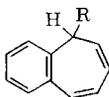
Andererseits erhält man aus Methoxytropylium-tetrafluorborat (1-BF₄, R = CH₃) mit Natriummethanolat bei -78°C - Bedingungen, bei denen ziemlich sicher kinetische Produktsteuerung erwartet werden darf - 7,7-Dimethoxytropylium (Tropindimethylacetal)⁶⁾. Diese Verbindung soll sich ab etwa 80°C unter Methoxyverschiebung nach einem bisher ungeklärten Mechanismus in 1,7-Dimethoxytropylium umlagern⁶⁾.

Das gegensätzliche Verhalten des Methoxytropylium-Ions gegenüber dem Anion des Malononitrils und dem Methanolat-Ion veranlaßte uns, einige Reaktionen von Methoxybenzocycloheptenylium-Ionen (Methoxybenzotropylium-Ionen) mit Nucleophilen zu untersuchen, da die Blockierung zweier C-Atome von **1** durch einen Benzolring die Zahl der Angriffsmöglichkeiten reduziert.

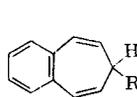
Das unsubstituierte Benzocycloheptenylium-Ion (**4**) wird von Nucleophilen sowohl an C-5 als auch an C-7 angegriffen. So entsteht nach Eschenmoser und Mitarbb.⁷⁾ bei der Reaktion von **4** mit wäßrigem Natriumcarbonat ein Gemisch der Benzocycloheptenole **5a** und **6a**, welches zu einem Gemisch der Ketone **7** und **9** im Verhältnis ca. 1:1 oxidiert wurde.



4



5



6

5, 6	R
a	OH
b	H
c	CH ₃
d	OCH ₃

⁴⁾ E. Haug und B. Föhlisch, Chem. Ber. **104**, 2338 (1971).

⁵⁾ K. Hajner, H. W. Riedel und M. Danielisz, Angew. Chem. **75**, 344 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 215 (1963).

⁶⁾ R. W. Hoffmann, K. R. Eicken, H. J. Luthard und B. Dittrich, Chem. Ber. **103**, 1547 (1970).

⁷⁾ H. H. Rennhard, G. DiModica, W. Simon, E. Heilbronner und A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta **40**, 957 (1957).

Bertelli und Rossiter⁸⁾ untersuchten die Reaktion von 4-BF₄ mit weiteren Nucleophilen. Sowohl mit Lithiumalanat als auch mit Methylmagnesiumiodid erhielten diese Autoren Gemische der 5*H*- und 7*H*-Benzocycloheptene **5b** + **6b** bzw. **5c** + **6c** im Verhältnis 58:42 bzw. 52:41. Bei der Reaktion mit Methylmagnesiumiodid wurden außerdem 5*H*-Benzocyclohepten (**5b**) und 5,7-Dimethyl-5*H*-benzocyclohepten gefunden, Produkte, die offensichtlich aus den primär gebildeten Methylbenzocycloheptenen **5c** und **6c** entstehen, indem diese durch das Carbenium-Ion **4** dehydriert werden und dann mit Methylmagnesiumiodid weiterreagieren. Der Anteil dieser Sekundärprodukte soll in der heterogenen Reaktion von der Rührgeschwindigkeit abhängen. Bei der Reaktion von 4-BF₄ mit Natriummethanolat fanden sie zu ihrer Überraschung, daß ausschließlich der Ether **5d** gebildet wird. In kleineren Mengen wurden auch der Kohlenwasserstoff **5b** sowie die Ketone **7** und **9** nachgewiesen. Die amerikanischen Forscher postulierten, daß **4** auch mit Methanolat zu einem Gemisch der Ether **5d** und **6d** reagiere; der Ether **6d** soll jedoch mit dem Carbenium-Ion **4** unter Austausch der Methoxygruppe zu **5d** weiterreagieren, wodurch letztlich ausschließlich **5d** als Produkt thermodynamischer Steuerung entstehen soll.

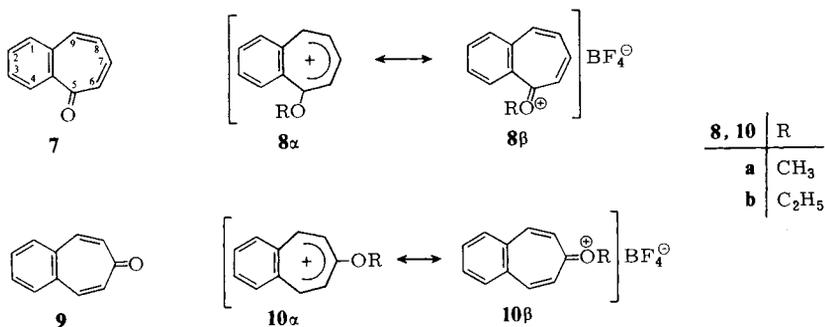
Um das Produktverhältnis **5d**:**6d** unter Bedingungen kinetischer Reaktionssteuerung kennenzulernen, haben wir 4-ClO₄ mit methanolischem Natriummethanolat bei -78°C reagieren lassen und in größerer Verdünnung gearbeitet, um Disproportionierungsreaktionen zurückdrängen. Das ¹H-NMR-Spektrum des bei <5°C aufgearbeiteten Rohproduktes in säurefreiem Tetrachlorkohlenstoff zeigte, daß bei dieser Arbeitsweise die Ether **5d** und **6d** im Verhältnis 50:50 entstehen.

Die Zusammensetzung des Gemisches änderte sich auch nach zwei Wochen bei etwa +5°C praktisch nicht. Bei Raumtemperatur jedoch verschob sich die Zusammensetzung zugunsten des thermodynamisch stabileren **5d**, welches nach 6 Wochen als einziges Produkt vorlag.

Auch nach der Destillation des Rohproduktes **5d** + **6d** im Kugelrohr bei 70°C/0.05 Torr war ein höherer Gehalt an **5d** festzustellen, obwohl auf sorgfältigen Ausschluß von Säurespuren geachtet wurde, indem man das Kugelrohr mit Natronlauge vorbehandelte. Für die von Bertelli und Rossiter⁸⁾ beobachtete Umlagerung **6d** → **5d** ist also die Anwesenheit von Säure oder **4** nicht unbedingt erforderlich. Sie wurde durch Säurespuren lediglich stark beschleunigt (s. u.).

Synthese und Reaktionen von Methoxybenzocycloheptenylium-Salzen

Zur Synthese der 5- und 7-Methoxybenzocycloheptenylium-Salze **8** und **10** wurde der beim Methoxytropylium-tetrafluorborat bewährte Weg⁴⁾ beschritten: Die Ketone **7**



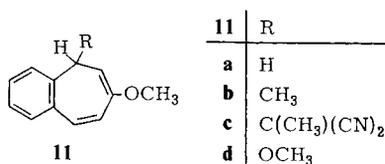
⁸⁾ D. J. Bertelli und W. J. Rossiter, Tetrahedron **24**, 609 (1968).

und **9** wurden mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat am Carbonylsauerstoff ethyliert; die Ethoxybenzocycloheptenylium-Salze **8b** und **10b** wurden nicht isoliert, sondern in situ mit überschüssigem Methanol in die Methoxybenzocycloheptenylium-Salze **8a** und **10a** übergeführt.

Die Konstitution der Salze **8a** und **10a** wurde durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert. Für **10a** in Trideuterioacetonitril erscheint das Singulett der Methoxygruppe bei $\tau = 5.50$. Die Protonen 1- bis 4-H ergeben ein bei $\tau = 1.93$ zentriertes spiegelsymmetrisches Multipllett (AA'BB'-System), die Protonen 5-, 6-, 8- und 9-H ein weiteres spiegelsymmetrisches AA'XX'-Teilspektrum mit $\tau_A = 1.17$, $\tau_X = 2.27$ und $N \approx J_{AB} = J_{5,6} = J_{8,9} = 12$ Hz. Die Resonanz bei tiefster Feldstärke ($\tau = 1.17$) muß den Protonen 5- und 9-H zukommen, wie der Vergleich mit dem Spektrum des 7-Hydroxybenzocycloheptenylium-perchlorats (**10**, R=H)⁹⁾ und des 7-Hydroxy-6,8-dimethylbenzocycloheptenylium-Kations¹⁰⁾ beweist. Im Vergleich zur 5-H (9-H)-Resonanz des unsubstituierten Benzocycloheptenylium-Kations (**4**), die bei $\tau = 0.05$ (in Trifluoressigsäure)⁹⁾ auftritt, ist die entsprechende Resonanz bei **10a** um über 1 ppm nach höheren Feldstärken verschoben, was auf einen Donatoreffekt des Methoxysubstituenten im Sinne der Grenzformel **10 β** hinweist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8a** in Trideuterioacetonitril ist wegen der fehlenden Symmetrie der Verbindung, wie zu erwarten, komplizierter. Die an sp^2 -Kohlenstoffen gebundenen Wasserstoffe weisen ein Multipllett im Bereich von $\tau = 0.8 - 2.0$ auf; das Singulett der Methoxyprotonen erscheint bei $\tau = 5.37$.

Reaktionen mit Nucleophilen wurden in erster Linie am symmetrischen Kation **10a** untersucht, da hier der Angriff des Nucleophils an C-5 und C-9 zum selben Produkt führt. Mit Lithiumalanat entsteht aus **10a** bei -78°C in Ether/Dichlormethan ausschließlich 7-Methoxy-5H-benzocyclohepten (**11a**), wie sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des unterhalb $+5^\circ\text{C}$ aufgearbeiteten Rohproduktes eindeutig ergab.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte für die Methoxygruppe nur ein einziges Signal bei $\tau = 6.60$; ein Dublett ($J = 7$ Hz) bei $\tau = 7.10$ kann den beiden Protonen an C-5 zugeordnet werden. 6-H erscheint als verdoppeltes Triplett bei $\tau = 5.32$ mit den Kopplungskonstanten $J_{5,6} = 7$ und $J_{6,8} = 2$ Hz. Während 9-H ein Dublett bei $\tau = 3.10$ mit $J_{8,9} = 12$ Hz liefert, erscheint 8-H als verdoppeltes Dublett bei $\tau = 3.78$ mit $J_{8,9} = 12$ und $J_{6,8} = 2$ Hz. Für die Protonen am Benzolring beobachtet man ein Multipllett bei 2.6–3.1 ppm.

Auch Methylmagnesiumiodid reagiert bei -78°C im selben Solvens laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Exp. Teil) zum 5H-Benzocyclohepten **11b**.

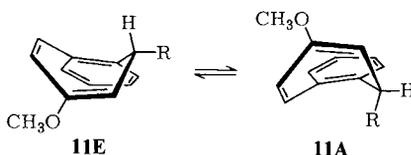
Als carbanionisches Nucleophil wurde das Natriumsalz des Methylmalonitrils gewählt, um die bei der Umsetzung von Malonitril mit Tropylium-Ionen beobachtete

⁹⁾ D. J. Bertelli, J. T. Gerig und J. M. Herbelin, J. Am. Chem. Soc. **90**, 107 (1968).

¹⁰⁾ Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 7-Hydroxy-6,8-dimethylbenzocycloheptenylium-hydrogensulfats (6,8-Dimethyl-7H-benzocyclohepten-7-on in konz. Schwefelsäure, Tetramethylsilan als äußerer Standard) erscheint das Signal von 5- bzw. 9-H als Singulett bei $\tau = 0.92$ neben dem Pseudo-singulett der Phenylenprotonen bei $\tau = 1.72$ und dem Methylsingulett bei 7.65.

Disubstitution^{1,11)} zu vermeiden. Setzte man dieses Natriumsalz in Tetrahydrofuran/Dichlormethan mit **10a** um, so beobachtete man wiederum die Bildung eines 5*H*-Benzocycloheptens (**11c**).

Wie Cycloheptatriene so liegen auch 5*H*-Benzocycloheptene in einer Bootkonformation vor¹²⁾. Ein Substituent an C-5 kann sowohl axial als auch äquatorial angeordnet sein. Die beiden Konformeren **11E** und **11A** wandeln sich durch Ringinversion ineinander um¹²⁾. Die Inversionsbarriere wurde bei 6,7,8-Triphenyl-5*H*-benzocycloheptenen zu etwa 17 kcal/mol ermittelt¹³⁾; die relativ hohe Barriere ist sicher zum Teil auf sterische Wechselwirkungen benachbarter Phenylreste zurückzuführen, welche den Umklappvorgang erschweren. Wir beobachteten, daß auch bei der Verbindung **11c** die Inversionsbarriere höher liegen muß als bei **11a** und **b**, denn man findet bereits bei 40°C im ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) zusammenfließende Resonanzsignale. Bei 100°C (in Hexachlor-1,3-butadien) beobachtet man scharfe Linien (Abb. 1a), die dem Mittelwertspektrum von **11A** ⇌ **11E** zukommen.



Bei dieser Temperatur erscheint das Signal der Methylgruppe an der C-5-Seitenkette als scharfes Singulett bei $\tau = 8.29$; ein zweites Singulett bei $\tau = 6.46$ ist der Methoxygruppe zuzuordnen. 5- und 9-H kommen als Dubletts bei $\tau = 6.64$ ($J_{5,6} = 8$ Hz) und 3.07 ($J_{8,9} = 12$ Hz) zur Resonanz, wohingegen die Protonen 6- und 8-H bei $\tau = 5.17$ und 3.72 doppelte Dubletts liefern. Die Kopplungskonstanten $J_{6,8} = 2$ und $J_{8,9} = 12$ Hz sowie die chemischen Verschiebungen stimmen mit denen der 5*H*-Benzocycloheptene **11a** und **b** gut überein. Die Protonen am Benzolring erzeugen ein Multipllett bei $\tau = 2.4$ –2.8.

Bereits bei 0°C wird der Umklappvorgang **11A** ⇌ **11E** so langsam, daß die beiden Konformeren im ¹H-NMR-Spektrum nebeneinander beobachtet werden können. Bei dieser Temperatur (Abb. 1b) erscheinen jeweils zwei Singulets für die Methyl- und Methoxyprotonen im Intensitätsverhältnis 1.8 : 1. Das bei höchster Feldstärke ($\tau = 8.35$) erscheinende, schwächere Methylsignal ordnen wir dem axial orientierten C-5-Substituenten (**11A**) zu, der durch die gegenüberliegende $\Delta^{8,9}$ -Doppelbindung stärker abgeschirmt sein sollte als der äquatoriale ($\tau = 7.95$)¹²⁻¹⁴⁾. Auch die übrigen Signale lassen sich aufgrund der relativen Intensitäten zuordnen. Das axiale 5-H des Konformeren **11E** ist wiederum stärker abgeschirmt ($\tau = 7.05$, d, $J = 6.5$ Hz) als das äquatoriale 5-H des Konformeren **11A** ($\tau = 5.98$, d, $J = 9.5$ Hz). Beide Signale sind Dubletts durch Kopplung mit 6-H. Die unterschiedliche Größe der Kopplungskonstanten von 6.5 und 9.5 Hz läßt sich aus den verschiedenen Diederwinkeln erklären¹⁴⁾ und untermauert damit sowohl die Zuordnung der Signale als auch die Deutung des Phänomens als Umklappprozeß und nicht etwa als behinderte Rotation der Seitenkette an C-5.

Die Resonanzen der Protonen an C-6 und -8 erscheinen als doppelte Dubletts bei $\tau = 5.03$ ($J_{5,6} = 9.5$, $J_{6,8} = 2$ Hz) und 3.78 ($J_{8,9} = 12.5$, $J_{6,8} = 2$ Hz) für **11A** sowie $\tau = 5.30$ ($J_{5,6} = 6.5$, $J_{6,8} = 1.5$ Hz) und 3.47 ($J_{8,9} = 12$, $J_{6,8} = 1.5$ Hz) für **11E**. 9-H kommt bei $\tau = 3.08$ (**11A**) und

¹¹⁾ T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka und N. Shishido, Bull. Chem. Soc. Jpn. **34**, 1384 (1961).

¹²⁾ Übersicht: W. Tochtermann, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970).

¹³⁾ W. Tochtermann, G. Schnabel und A. Mannschreck, Liebigs Ann. Chem. **711**, 88 (1968).

¹⁴⁾ H. Günther, M. Görlitz und H. H. Hinrichs, Tetrahedron **24**, 5665 (1968); dort weitere Literatur.

2.72 (**11E**) als Dublett mit $J_{8,9} = 12.5$ bzw. 12 Hz zur Resonanz. Die Phenylprotonen liefern ein Multiplett bei $\tau = 2.2 - 2.7$.

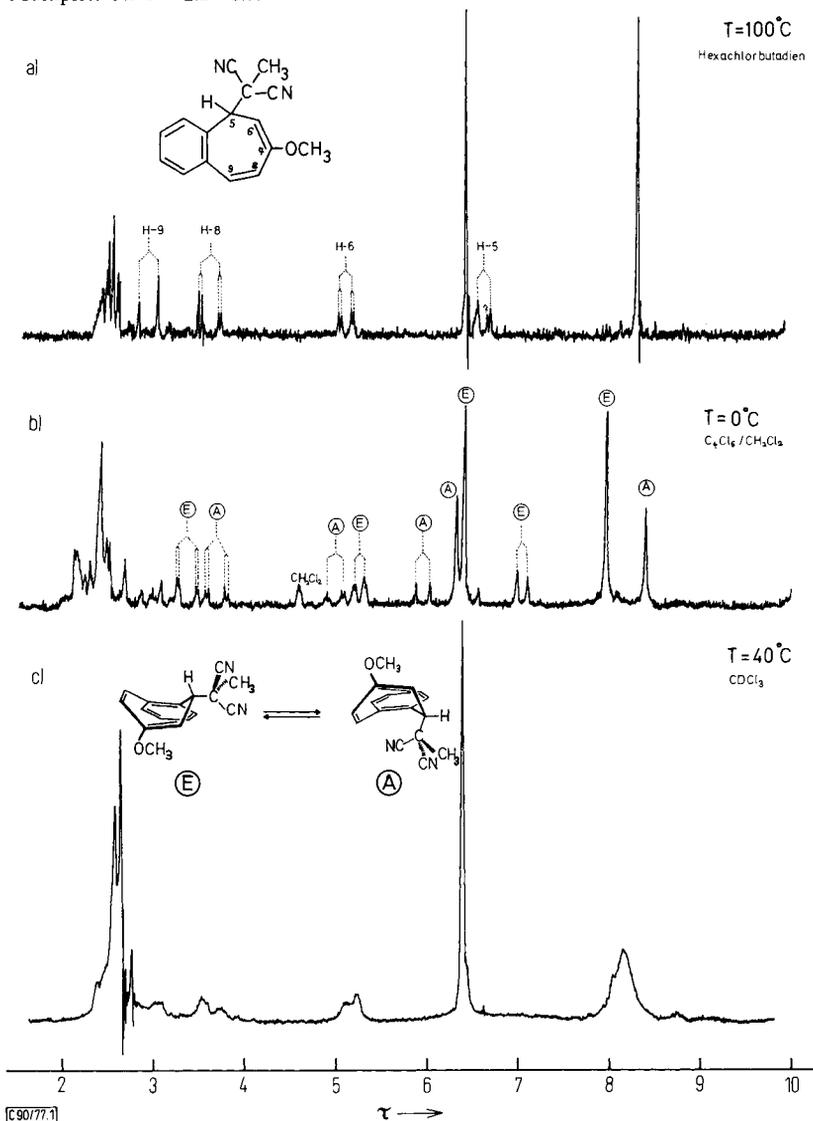


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) von **11c** bei verschiedenen Temperaturen. Oben: In Hexachlor-1,3-butadien bei 100°C . Mitte: In Hexachlor-1,3-butadien/Dichlordideuteriomethan bei 0°C . Unten: In Deuteriochloroform bei 40°C

Die bisher untersuchten Nucleophile werden also bevorzugt an C-5 des 7-Methoxybenzocycloheptenylum-Kations addiert. Jedoch beobachtet man mit Natriummethanolat in Methanol bei -78°C ausschließlich das Acetal **12** (Schema 1), also einen Angriff an C-7.

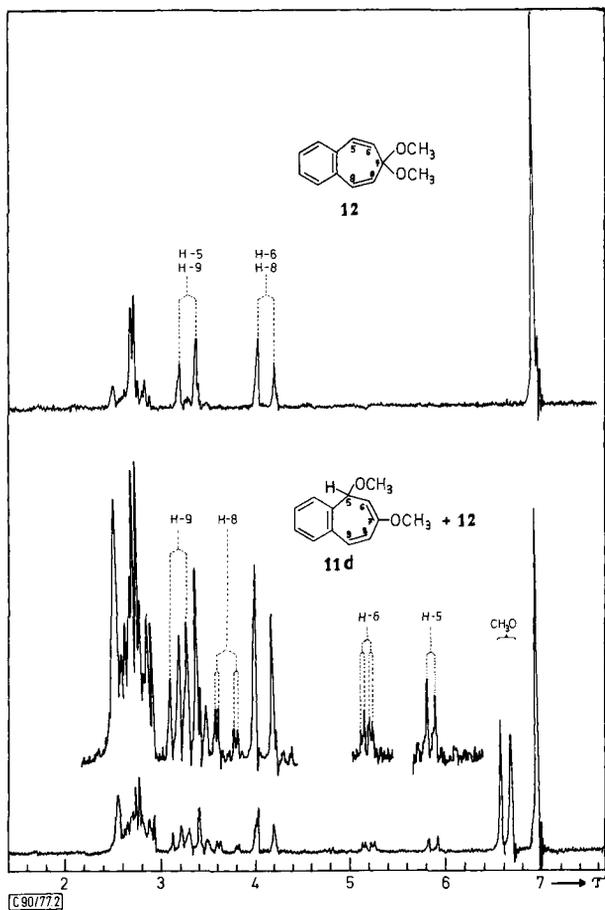


Abb. 2. Oben: ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) von **12** in Tetrachlorkohlenstoff. Unten: Spektrum des äquilibrierten Gemisches $\mathbf{12} \rightleftharpoons \mathbf{11d}$ (siehe Text)

Das sehr einfache ¹H-NMR-Spektrum des Acetals **12** (Abb. 2a) beginnt sich nach einiger Zeit zu verändern: Es tauchen zwei neue Methoxysingulets im Verhältnis 3 : 3 bei $\tau = 6.67$ und 6.78 auf, daneben ein Dublett bei 5.89 ($J = 5$ Hz) und ein doppeltes Dublett bei 5.20 ($J = 5$ und 2 Hz) im Verhältnis 1 : 1. Diese Signale müssen dem 5,7-Dimethoxy-5H-benzocyclohepten **11d** zugeordnet werden (vgl. auch das Spektrum von **5d**⁸⁾ und **11a**). Wir haben diese Umlagerung in säurefreiem CCl₄ durch das ¹H-NMR-Spektrum zeitlich verfolgt und fanden, daß sich ein Gleichgewicht $\mathbf{12} \rightleftharpoons \mathbf{11d}$ einstellt; die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 40°C $K = 1.1$ (53% **12**, 47% **11d**). Unsere Meßdaten (Abb. 3) fügen sich jedoch nicht dem für eine intramolekulare Methoxyverschiebung⁶⁾ erwarteten Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 1. Ordnung.

Die Gleichgewichtseinstellung, die in säurefreiem CCl₄ bei 40°C in etwa 48 h erfolgt, läßt sich durch eine Spur Trifluoressigsäure so stark beschleunigen, daß sie in maximal 2 min beendet ist.

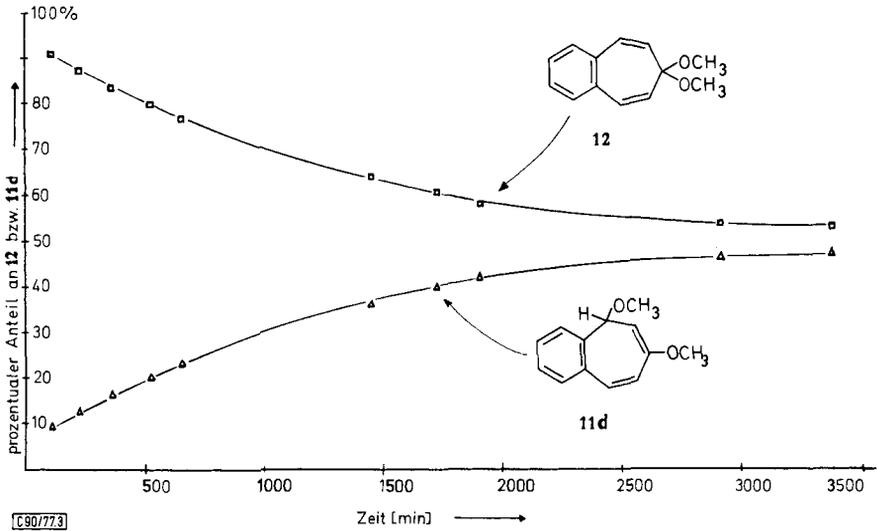
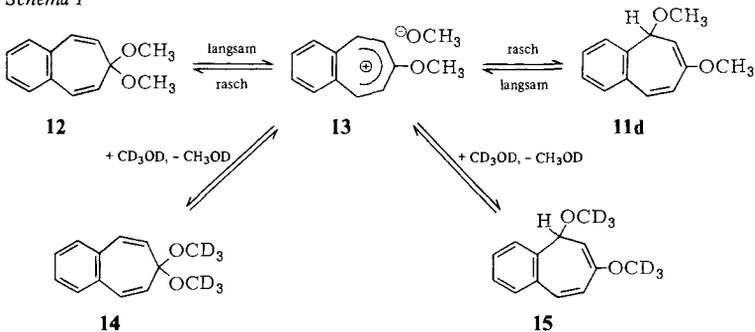


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der unkatalysierten Äquilibration $12 \rightleftharpoons 11d$ in Tetrachlorkohlenstoff

Das bei -78°C als – zumindest in den Nachweisgrenzen der NMR-Spektroskopie – einziges Produkt gebildete Acetal **12** kann als Ergebnis einer kinetischen Reaktionssteuerung angesehen werden. Wir halten es für unwahrscheinlich, daß die Äquilibration $12 \rightleftharpoons 11d$ als thermische sigmatrope Methoxyverschiebung, wie sie für 7,7-Dimethoxycycloheptatrien diskutiert wurde⁶⁾, abläuft, sondern bevorzugen einen ionischen Mechanismus. In Gegenwart von Säure wird das Acetal **12** am Sauerstoff protoniert; die Dissoziation des protonierten Acetals führt zum 7-Methoxybenzocycloheptenylum-Ion und Methanol. Letzteres kann sich sowohl an C-5 als auch an C-7 des Carbenium-Ions addieren. Alle Reaktionsschritte sind reversibel.

Die unkatalysierte Äquilibration könnte durch eine reversible Dissoziation des Acetals **12** zum Methoxybenzocycloheptenylum-methanolat (**13**) eingeleitet werden, der sich die ebenfalls reversible Addition des Methanolat-Ions an C-5 und C-7 anschließt. In unpolaren Solventien wie CCl_4 wird man **13** als Ionenpaar formulieren müssen.

Schema 1

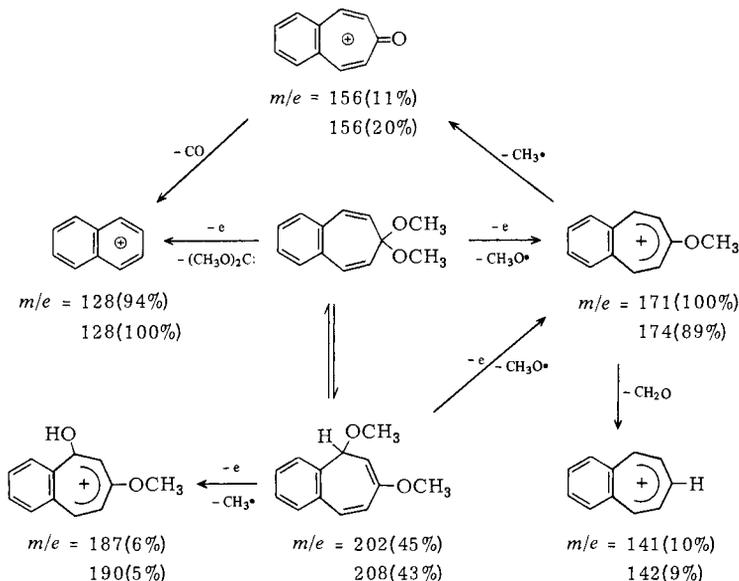


Es ist jedoch sehr schwierig sicherzustellen, daß die beobachtete „unkatalysierte“ Äquilibrierung wirklich ohne Beteiligung von Katalysatoren erfolgt, denn ein absoluter Ausschluß von Säurespuren dürfte trotz aller Vorsichtsmaßnahmen, die wir getroffen haben, schwer zu erreichen sein. Auch Katalyse an der Oberfläche von Glasgeräten muß diskutiert werden. Solche Effekte könnten erklären, warum wir keine Reaktion 1. Ordnung für die Äquilibrierung finden konnten.

Zur Stützung des ionischen Mechanismus haben wir die Äquilibrierung $12 \rightleftharpoons 11d$ in Tetradeuteriomethanol untersucht, weil sich in diesem Reaktionsmedium eine Dissoziation zu **13** (oder seinem protonierten Äquivalent) durch den Einbau von CD_3O -Gruppen zu erkennen geben sollte. In der Tat setzte sich **12** in CD_3OD bei Raumtemperatur in etwa 15 min zur Gleichgewichtsmischung $14 \rightleftharpoons 15$ um (Schema 1)¹⁵⁾, wie das 1H -NMR-Spektrum und das Massenspektrum zeigte.

Das Massenspektrum des reinen Acetals **12** unterscheidet sich nur geringfügig in der relativen Intensität vom Massenspektrum des Gleichgewichtsgemisches $12 \rightleftharpoons 11d$. Wir können daher nicht ausschließen, daß bereits unter den Bedingungen der Aufnahme eine teilweise Umlagerung von **12** in **11d** stattfand.

Die Abspaltung des Methoxyl-Radikals ($M - OCH_3$, $m/e = 171$, relative Intensität 100%) aus dem Molekül-Ion ($m/e = 202$, 45%) ist die vorherrschende Fragmentierung (Schema 2), die von Hoffmann und Mitarbb.⁶⁾ auch beim 7,7-Dimethoxycycloheptatrien beobachtet wurde.



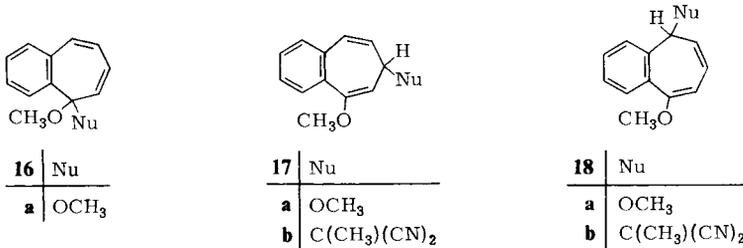
Schema 2. Fragmentierung des Acetals **12** und des deuterierten Gleichgewichtsgemisches $14 \rightleftharpoons 15$. Die oberen m/e -Werte und relativen Intensitäten gelten für **12**, die unteren für $14 \rightleftharpoons 15$

Das vom Dimethoxycarben abgeleitete Ion bei $m/e = 74$ (8%) und sein Folgeprodukt $m/e = 59$ (17%) tritt dagegen nur schwach auf. Der zweitintensivste Peak im Massenspektrum liegt bei $m/e = 128$ (94%); wir ordnen ihn dem Ion des Naphthalins zu, das möglicherweise durch Ab-

¹⁵⁾ Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß das verwendete CD_3OD Spuren von Säure enthält, doch ist dies für die Beweisführung unerheblich.

spaltung von Dimethoxycarben aus **12** entstanden sein könnte. Von schwacher Intensität ist der Peak bei $m/e = 187$ ($M - \text{CH}_3$). Im Massenspektrum des Reaktionsproduktes von **12** mit CD_3OD tritt der Peak des Molekül-Ions 6 Masseneinheiten höher auf, wodurch der Einbau von zwei CD_3O -Resten bewiesen wird. Auch die Fragment-Ionen zeigen die nach dem Fragmentierungsschema (Schema 2) geforderten Isotopenpeaks, wodurch dieses gleichzeitig bestätigt wird.

Als Ergebnis des Angriffs von Nucleophilen auf das 5-Methoxybenzocycloheptenylkation (**8a**) lassen sich die Verbindungen **16–18** vorhersehen.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aus **8a** mit Natriummethanolat in Methanol bei -78°C erhaltenen Reaktionsproduktes zeigt nur *ein* Methoxysignal bei $\tau = 7.02$ (Singulett); im Bereich der für das zur Methoxygruppe geminale Proton ($\text{CH}_3\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{|}{\text{C}}}$) zu erwartenden Resonanzen treten keine Signale auf. Es muß also Angriff an C-5, d. h. Bildung des Acetals **16a** erfolgt sein.

Auch das Acetal **16a** lagert sich bei Raumtemperatur in wenigen Tagen, auf Zusatz einer Spur Trifluoressigsäure in wenigen Minuten, zu einem Gleichgewichtsgemisch um. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) zeigt neben dem Methoxysignal von **16a** bei $\tau = 7.02$ zwei weitere Methoxysignale bei $\tau = 6.60$ und 6.27 , letztere im Verhältnis 1 : 1. Da bei $\tau = 6.10$ ein Dublett ($J = 4$ Hz) auftritt, muß das Isomere **18a** entstanden sein, denn beim Vorliegen von **17a** müßte 7-H als Tripletts erscheinen (vgl. auch das Spektrum von **6d**⁸⁾). Ein doppeltes Dublett bei $\tau = 4.52$ ordnen wir dem 6-H von **18a** zu ($J_{5,6} = 4$, $J_{6,7} = 11$ Hz). Aus dem Integral der Methoxysignale läßt sich errechnen, daß im Gleichgewicht bei 40°C (der Meßtemperatur der NMR-Probe) 66% **16a** neben 34% **18a** vorliegen ($K = 1.94$).

Das kristalline Reaktionsprodukt aus dem Natriumsalz des Methylmalononitrils und **8a** in Tetrahydrofuran/Dichlormethan lieferte zwar eine für das erwartete Addukt korrekte Elementaranalyse, zeigte jedoch im Dünnschichtchromatogramm zwei Flecken. Eine präparative Trennung der beiden Substanzen gelang uns jedoch nicht.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches findet man jeweils zwei Methyl- ($\tau = 8.02$ und 8.20) und Methoxysignale (6.17 und 6.27), jeweils mit dem Flächenverhältnis 1 : 2.7. Ein Dublett bei $\tau = 5.10$ ($J = 6$ Hz), dessen Intensität ein Drittel des bei höherem Feld gelegenen, intensiveren Methyl- und Methoxysignals beträgt, kann 6-H von **17b** zugeordnet werden. Das Proton an C-7 von **17b** erscheint als weiter aufgespaltenes Tripletts bei $\tau = 7.42$ ($J_{6,7} \approx J_{7,8} = 6$, $J_{7,9} = 1.5$ Hz). Dem Proton an C-9 von **17b** läßt sich ein verdoppeltes Dublett bei $\tau = 3.25$ ($J_{8,9} = 10$, $J_{7,9} = 1.5$ Hz) zuordnen.

Der größere Anteil (73%) am Produktgemisch ist somit **17b**. Das zu 27% vorliegende zweite Produkt kann nur **18b** sein. Zwar läßt die Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums im

Bereich der olefinischen Protonen keine Entscheidung zu, aber das Dublett im Bereich der sp^3 -CH-Bindung bei $\tau = 7.17$ ($J = 6$ Hz) ist nur mit dem Proton an C-5 von **18b** zu erklären.

Alle bisher bekannten, kinetisch gesteuerten Reaktionen des unsubstituierten Benzocycloheptenylionens (**4**) mit Nucleophilen führen zu einem Gemisch etwa gleicher Mengen der 5*H*- und 7*H*-Benzocycloheptene **5** und **6**, in Einklang mit Berechnungen der π -Elektronendichten und Atomlokalisierungsenergien^{7,16}). Im Kation **10a** besitzt C-5 die geringste π -Elektronendichte¹⁷); Lithiumalanat, Methylmagnesiumiodid und das Anion des Methylmalonitrils greifen dort an. Die Addition des Methanolat-Ions an den methoxysubstituierten Kohlenstoff von **10a** und **8a** gehorcht diesem Prinzip nicht.

Finanzielle Unterstützung aus dem *Fonds der Chemischen Industrie* förderte diese Arbeit, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Herrn Dr. *W. Rozdzinski* danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian A 60 und T 60, Tetramethylsilan als innerer Standard. CCl₄ für die NMR-Spektren wurde zur Entfernung von Säurespuren mit wäßrigem NaHCO₃ gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und destilliert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 221 und 457. — Massenspektren: Gerät MAT 711 in Verbindung mit dem Datensystem SS 100 der Firma Varian. — Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert.

Die Versuche mit Benzocycloheptenylionensalzen wurden in sorgfältig getrockneten Apparaturen, die gegen die Atmosphäre durch KOH-Trockenrohre abgesichert waren, durchgeführt. Apparaturen, in denen Methoxybenzocycloheptene destilliert oder erwärmt werden mußten, wurden zur Vermeidung von säurekatalysierten Umlagerungen der Substanzen mit wäßriger Natronlauge gespült und mit dest. Wasser gewaschen; nach Waschen mit Aceton wurde bei 120–150°C im Trockenschrank getrocknet.

*Umsetzung von Benzocycloheptenylionensalzen (4-ClO₄) mit Natriummethanolat. 5-Methoxy-5*H*-benzocyclohepten (**5d**) und 7-Methoxy-7*H*-benzocyclohepten (**6d**):* Eine Lösung von 115 mg (5.00 mmol) Natrium in 35 ml absol. Methanol wurde auf –78°C gekühlt. Man fügte in 10 min 600 mg (2.49 mmol) 4-ClO₄⁷⁾ zu und rührte noch 40 min bei –78°C. Man engte i. Vak. im Eisbad auf ein Drittel ein, verdünnte mit Eiswasser und extrahierte dreimal mit insgesamt 40 ml säurefreiem Tetrachlorkohlenstoff. Die organische Phase wurde mit 200 ml Eiswasser gewaschen und im Kühlschrank über Nacht über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Eisbad blieb ein gelbstichiges Öl zurück, das zur Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums mit etwas säurefreiem CCl₄ verdünnt wurde. Es wurde durch Vergleich mit den ¹H-NMR-Daten als Mischung der Ether **5d** und **6d**⁸⁾ identifiziert. Aus dem Flächenverhältnis der Methoxy-signale bei $\tau = 6.59$ bzw. 6.72 errechnet man ein Verhältnis von 50:50. Ausb. 366 mg (85%). Zur Analyse wurde im Kugelrohr bei 70°C/0.05 Torr destilliert. Das farblose Öl bestand laut ¹H-NMR aus **5d** und **6d** im Verhältnis 68:32.

C₁₂H₁₂O (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.57 H 6.97

¹⁶⁾ E. Heilbronner und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **36**, 1101 (1953).

¹⁷⁾ B. Föhlich, *Ch. Fischer* und P. Fischer, unveröffentlicht. Dissertation *Ch. Fischer*, Univ. Stuttgart 1975.

5-Methoxybenzocycloheptenylum-tetrafluoroborat (8a): Zur Lösung von 610 mg (3.2 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat¹⁸⁾ in 15 ml absol. Dichlormethan tropfte man im Eisbad unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 499 mg (3.20 mmol) 5*H*-Benzocyclohepten-5-on (7)¹⁹⁾ in 5 ml Dichlormethan und erhitzte anschließend 30 min unter Rückfluß, wobei sich das 5-Ethoxybenzocycloheptenylum-Salz **8b** als gelber Feststoff abschied. Man ließ auf Raumtemp. abkühlen, fügte 2 ml Methanol zu und rührte 20 min; dabei löste sich **8b** wieder auf. Das 5-Methoxy-Salz **8a** wurde ausgefällt, indem man im Eisbad 20 ml absol. Ether zutropfte, das überstehende Lösungsmittel mit einer Pipette abnahm, zweimal mit eisgekühltem Ether und dann mit absol. Ethylacetat wusch. Ausb. 552 mg (67%) zitronengelbe hydrolyseempfindliche Mikrokristalle vom Schmp. 145–151°C. — ¹H-NMR siehe allg. Teil.

C₁₂H₁₁BF₄O (258.0) Ber. C 55.86 H 4.30 Gef. C 56.01 H 4.16

7-Methoxybenzocycloheptenylum-tetrafluoroborat (10a): Zur Lösung von 665 mg (3.5 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 20 ml absol. Dichlormethan tropfte man im Eisbad 546 mg (3.50 mmol) 7*H*-Benzocyclohepten-7-on (9)²⁰⁾ in 5 ml Dichlormethan, rührte 1 h bei 0°C und dann noch 90 min bei Raumtemperatur. Man engte i. Vak. ein, fügte 5 ml absol. Methanol zu, rührte 15 min und fällte das Salz im Eisbad mit absol. Ether aus. Der feinkristalline, blaßgelbe Niederschlag wurde mit eisgekühltem absol. Ether zweimal gewaschen. Ausb. 743 mg (90%). Eine Analysenprobe wurde aus Dichlormethan/Ether umgefällt. Schmp. 145–150°C (Zers.). — ¹H-NMR siehe allg. Teil.

C₁₂H₁₁BF₄O (258.0) Ber. C 55.86 H 4.30 Gef. C 55.96 H 4.59

7-Methoxy-5*H*-benzocyclohepten (11a): Eine Suspension von 121 mg (3.19 mmol) Lithiumalanat in 25 ml absol. Ether wurde unter Feuchtigkeitsausschluß auf –78°C gekühlt. Man tropfte in 2 h eine Lösung von 742 mg (2.88 mmol) **10a** in 50 ml absol. Dichlormethan zu, rührte 2.5 h bei –78°C, zersetzte dann überschüssiges Lithiumalanat durch Zugabe von 10 ml Methanol in 30 ml Ether, wusch mit eisgekühlter gesättigter Natriumchloridlösung dreimal und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit eiskaltem Ether und zweimal mit eiskaltem Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Kaliumcarbonat im Tiefkühlfach getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Eisbad i. Vak. verdampft und das zurückbleibende farblose Öl (480 mg, 97%) mittels ¹H-NMR-Spektrum (s. allg. Teil) als reines **11a** identifiziert. Zur Analyse wurde im Kugelrohr bei 65–76°C/10^{–2} Torr destilliert. Das farblose Öl von eigentümlichem Geruch färbt sich rasch braungelb.

IR (Film): 3060, 3020, 2960, 2900 (C–H), 2830 (OCH₃), 1635 (C=C), 1260, 1110, 1040 (C–O–C), 795 cm^{–1}. — ¹H-NMR siehe allg. Teil.

C₁₂H₁₂O (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.59 H 6.91

7-Methoxy-5-methyl-5*H*-benzocyclohepten (11b): Aus 223 mg (9.18 mmol) Magnesiumspänen, 1.321 g (9.31 mmol) Methyljodid und 15 ml absol. Ether wurde unter trockenem Stickstoff eine Grignardlösung bereitet. Man kühlte auf –78°C, tropfte in 90 min 780 mg (3.02 mmol) **10a** in 45 ml absol. Dichlormethan zu und rührte noch 3.5 h. Überschüssiges Grignard-Reagens wurde mit gesättigter, eisgekühlter Ammoniumchloridlösung zersetzt. Die organische Phase wurde zweimal mit eisgekühlter gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, die wäßrige Phase mit eiskaltem Dichlormethan/Ether (1 : 1) extrahiert. Man trocknete die vereinigten organischen Phasen über Nacht mit Kaliumcarbonat im Tiefkühlfach und destillierte das Lösungsmittel

¹⁸⁾ H. Meerwein in *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 6/3, S. 336, G. Thieme, Stuttgart 1965.

¹⁹⁾ E. W. Collington und G. Jones, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2656.

²⁰⁾ J. Thiele und E. Weitz, *Liebigs Ann. Chem.* **377**, 7 (1910). Die Vorschrift wurde von uns modifiziert: B. Föhlisch, Ch. Fischer und E. Wolf, *Tetrahedron*, im Druck.

im Eisbad i. Vak. ab. Der Rückstand (425 mg, 79%) bestand laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus **11b**. Zur Analyse wurde das blaßgelbe viskose Öl im Kugelrohr bei $65^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr destilliert.

IR (Film): 3060, 3020, 2960, 2910 (C–H), 2880, 2830 (OCH₃), 1635 (C=C), 1260, 1095, 1015 (C–O–C), 910 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): $\tau = 2.80$ (m, 4H, 1- bis 4-H), 3.05 (d, $J_{8,9} = 12$ Hz, 9-H), 3.73 (dd, $J_{8,9} = 12$, $J_{6,8} = 2$ Hz, 8-H), 5.53 (dd, $J_{5,6} = 6$, $J_{6,8} = 2$ Hz, 6-H), 6.57 (s, OCH₃), 7.20 (quintuplett, „J“ = 7 Hz, 5-H), 8.54 (d, $J = 7.5$ Hz, CH₃).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ (186.2) Ber. C 83.83 H 7.58 Gef. C 84.12 H 7.53

2-(7-Methoxy-5H-benzocyclohepten-5-yl)-2-methylpropandinitril (**11c**): 115 mg (4.8 mmol) 50proz. Natriumhydrid-Mineralölsuspension wurden mit etwas absol. THF gewaschen. Zur Suspension in 15 ml THF fügte man 184 mg (2.4 mmol) Methylmalononitril und kühlte nach beendeter Wasserstoffentwicklung auf -78°C . Innerhalb 30 min tropfte man 573 mg (2.22 mmol) **10a** in 35 ml Dichlormethan zu und rührte 30 min bei -78°C . Man verdünnte die farblose, trübe Lösung mit eiskaltem Pentan und extrahierte zweimal mit Eiswasser. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit eisgekühltem Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat im Tiefkühlfach wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei 0°C abdestilliert. Der Rückstand wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (s. allg. Teil) als reines **11c** identifiziert. Das gelbe Öl (540 mg, 98%) kristallisierte im Kühlschrank. Es wurde in wenigen ml Methanol gelöst und auf -10°C gekühlt. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gewaschen. Schmp. $88-89^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3030, 3000, 2960, 2930 (CH), 2830 (OCH₃), 2250 (CN), 1650, 1620 (C=C), 1455 (CH₃) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ siehe allg. Teil.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19 Gef. C 76.90 H 5.57 N 11.43

7,7-Dimethoxy-7H-benzocyclohepten (**12**): In trockener N_2 -Atmosphäre wurde zur Natriummethanolat-Lösung aus 0.40 g (17.5 mmol) Natrium und 15 ml absol. Methanol bei -78°C in 30 min eine Suspension von 2.17 g (8.41 mmol) **10a** in 20 ml absol. Dichlormethan getropft. Man rührte 1 h bei -78°C , ließ auf etwa 0°C kommen, versetzte mit Eiswasser, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit eisgekühltem Dichlormethan und trocknete die vereinigten organischen Phasen im Kühlschrank über Kaliumcarbonat. Das Lösungsmittel wurde in einem Kolben, der zuvor mit Natronlauge vorbehandelt worden war, im Rotationsverdampfer unter Verwendung eines Eiswasser-Bades abdestilliert. Der zurückbleibende kristalline Rückstand, welcher laut $^1\text{H-NMR}$ aus reinem **12** bestand, wurde bei $50^\circ\text{C}/0.01$ Torr sublimiert; der Kühlfinger der Sublimationsapparatur war zuvor ebenfalls mit Natronlauge behandelt worden. Ausb. 1.18 g (69%) farblose Kristalle vom Schmp. $59-63^\circ\text{C}$. MS (70 eV, Direkteinlaß, 30°C , Ionenquelle 116°C): $m/e = 202$ (45%, M^+), 201 (4%), 187 (6%), 172 (20%), 171 (100%), 157 (4%), 156 (11%), 155 (5%), 144 (4%), 143 (6%), 142 (3%), 141 (10%), 139 (4%), 129 (12%), 128 (94%), 127 (16%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.47 H 6.90

Umlagerung von **12** in 5,7-Dimethoxy-5H-benzocyclohepten (**11d**): 100 mg **12** wurden in einem mit Natronlauge vorbehandelten NMR-Röhrchen in 0.5 ml säurefreiem CCl₄ (Merck UVASOL), das als inneren Standard etwas Cyclohexan enthielt, gelöst und im Ultrathermostaten auf 40°C erwärmt. Die Umlagerung zu **11d** wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt, wobei die Signale der Methoxyprotonen bei $\tau = 6.93$ (**12**) sowie 6.67 und 6.78 (**11d**) integriert wurden. Den zeitlichen Ablauf der Umlagerung in zwei Messungen zeigt Abb. 3.

Einer weiteren Probe von **12** in CCl₄ wurde eine Spur Trifluoressigsäure zugefügt. Die Methoxysignale wurden sofort integriert. Dabei zeigte sich, daß während dieser Zeit (maximal 2 min) Umlagerung zum Gleichgewichtsgemisch eingetreten war.

Umsetzung von **12** mit Tetradeuteriomethanol, 7,7-Bis(trideuteriomethoxy)-7H-benzocyclohepten (**14**) und 5,7-Bis(trideuteriomethoxy)-5H-benzocyclohepten (**15**): 100 mg **12** wurden in 0.5 ml

Tetradeteriomethanol (Merck UVASOL, Deuterierungsgrad 99%) gelöst. Im $^1\text{H-NMR}$ tritt das Singulett der Methoxyprotonen von **12** bei $\tau = 7.25$ nur noch sehr schwach auf, während das freigesetzte CH_3OD ein intensives Singulett bei $\tau = 7.00$ zeigt. Die übrigen Resonanzen sind mit denen des Gleichgewichtsgemisches $\mathbf{12} \rightleftharpoons \mathbf{11d}$ (Abb. 2) identisch. Nach Aufnahme des NMR-Spektrums wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand im Kugelrohr bei $50^\circ\text{C}/0.01$ Torr destilliert. MS siehe Schema 2.

5,5-Dimethoxy-5H-benzocyclohepten (16a): Zur Lösung von 97 mg (4.2 mmol) Natrium in 15 ml absol. Methanol tropfte man bei -78°C in 30 min 552 mg (2.14 mmol) **8a** in 4 ml Dichlormethan, wobei die orange Farbe der Lösung von **8a** verschwand, und rührte weitere 30 min bei -78°C . Man verdünnte mit 10 ml eisgekühltem Dichlormethan, wusch zweimal mit Eiswasser und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden bei -78°C über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel bei 0°C i. Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende hellgelbe Öl bestand laut $^1\text{H-NMR}$ aus **16a**. Ausb. 280 mg (65%). Durch Destillation bei $35-40^\circ\text{C}/0.01$ Torr konnte die Verbindung analysenrein erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.02$ (s, 6H, OCH_3), 2.0–4.3 (linienreiches m, 1- bis 9-H). – IR (Film): 3060, 3030, 2900, 2940 (CH), 2830 (OCH_3), 1645, 1610 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 76.92 H 6.88

2-(5-Methoxy-7H-benzocyclohepten-7-yl)-2-methylpropandinitril (17b) und 2-(9-Methoxy-5H-benzocyclohepten-5-yl)-2-methylpropandinitril (18b): Aus 82 mg (3.4 mmol) 50proz. Natriumhydrid-Mineralölsuspension und 144 mg (1.8 mmol) Methylmalononitril wurde in 15 ml THF das Natriumsalz hergestellt (vgl. **11c**). Man kühlte auf -78°C , tropfte in 30 min 412 mg (1.60 mmol) **8a** in 30 ml absol. Dichlormethan zu und rührte weitere 30 min bei -78°C . Die hellgelbe Lösung wurde bei 0°C i. Vak. eingeengt und mit eiskaltem Pentan versetzt. Man wusch die organische Phase zweimal mit Eiswasser; die wäßrige Phase wurde mit eisgekühltem Pentan und Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über Kaliumcarbonat im Kühlschrank wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand durch DC (Kieselgel; Benzol/Ethylacetat 4:1) und $^1\text{H-NMR}$ als Mischung von **17b** und **18b** identifiziert. Eine chromatographische Trennung in präparativem Maßstab gelang jedoch nicht. Ausb. 352 mg (88%) eines blaßgelben Öls, das beim Versetzen mit etwas Methanol kristallisierte (Kühlschrank). Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. $130-131^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): 3070, 3010, 2960, 2940, 2910 (CH), 2840 (OCH_3), 2250 (CN), 1630, 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1455 cm^{-1} (CH_3). – $^1\text{H-NMR}$ siehe allg. Teil.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19 Gef. C 76.87 H 5.85 N 11.28

[90/77]