

Cycloheptatriene und Norcaradiene¹⁾: Zusammenhang zwischen Rotationsbehinderung um die C-7 – C-8-Bindung und Struktur

Walter Bauer^a, Jörg Daub^{*a}, Gerhard Maas^{b*)}, Martin Michna^a,
Knut M. Rapp^a und John J. Stezowski^{c**)}

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg^a,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg,

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^b,
Pfaffenbergstr. 95, D-6750 Kaiserslautern, und

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

Eingegangen am 13. April 1981

Cycloheptatrien-7-ylimidazolidin-2-ylum-tetrafluoroborat (**12a**) wurde aus 7-Cyanoheptatrien (**14**) und Aziridinium-tetrafluoroborat synthetisiert. Spirocycloheptatrien **13a** und Norcaradien **13b** entstehen durch cyclisierende Alkylierung des Dilithium-heptafulvendiols **17**. Mit Dienophilen bilden **12** und **13** die Polycyclen **15** und **22**. NMR-Untersuchungen schließen einen nennenswerten Anteil von Norcaradien **12b** im Gleichgewicht mit **12a** aus. Dagegen stehen bei 284 K Cycloheptatrien **13a** und Norcaradien **13b** mit 42:58 im Gleichgewicht [$\Delta\Delta H^0(\text{NCD}-\text{CHT}) = -1 \text{ kcal/mol}$, $\Delta\Delta S^0(\text{NCD}-\text{CHT}) = -3 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol}$]. Nach der Röntgenstrukturanalyse liegt **12a** im Kristall in der Bootform mit *endo*-ständigem 7-Substituenten vor; von **13a** \rightleftharpoons **13b** ist im Kristall nur die Cycloheptatrienstruktur **13a** mit *exo*-ständiger Carbonylgruppe stabil.

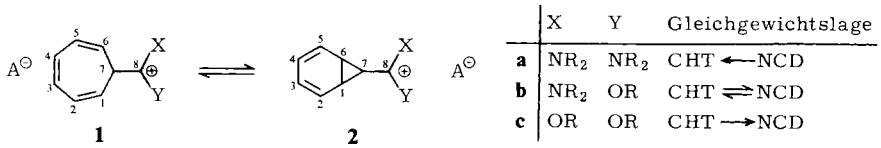
Cycloheptatrienes and Norcaradienes¹⁾: Relation between Hindrance of Rotation about the C-7 – C-8 Bond and Structure

In order to elucidate factors responsible for substituent effects on cycloheptatriene-norcaradiene equilibria, the imidazolidinylium compound **12a** and **b**, and the spiro molecules **13a** and **b** are investigated. The synthesis of **12a** starts from 7-cyanocycloheptatriene (**14**). Bisalkylation of dilithium heptafulvendiolate **17** affords **13**. Compounds **12** and **13** are characterized by cycloadditions (\rightarrow **15**, **22**). Concerning the equilibrium **12a** \rightleftharpoons **12b** no norcaradiene could be traced by NMR. At room temperature **13a** and **b** form a fast and dynamic equilibrium with [**13a**]:[**13b**] = 42:58. Thermodynamic parameters are given. The crystal structures of the compounds were determined by X-ray analysis. Both compounds are cycloheptatrienes with boat stereochemistry. The carbonyl group in **13a** is *exo*, the cation substituent in **12a** is *endo*.

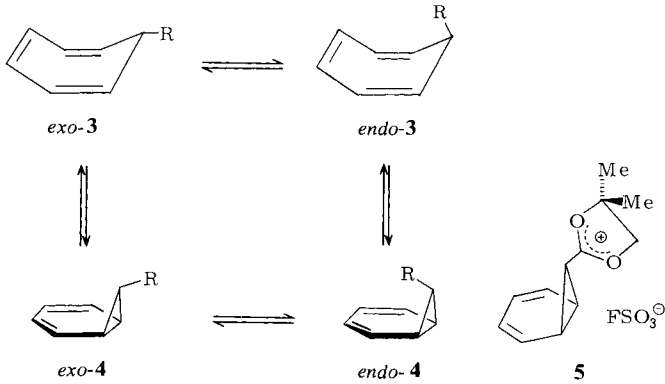
Substituenten an C-7 haben einen bevorrechtigten Einfluß auf die Thermodynamik des Cycloheptatrien(CHT)-Norcaradien (NCD)-Gleichgewichts^{2,3)}. Akzeptorsubstituenten an C-7 begünstigen die Norcaradien-Struktur. Am Beispiel der C-7-carbokation-substituierten Verbindungen **1** \rightleftharpoons **2** konnte dies durch die Verbindungsreihe **a** – **c** eindeutig belegt werden³⁾. Theoretisch können diese Befunde auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zurückgeführt werden⁴⁾.

*) Röntgenstrukturanalyse von **13a**.

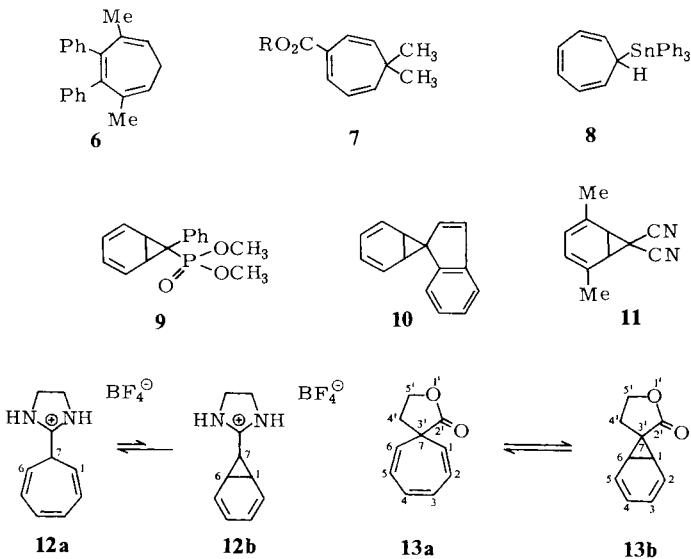
***) Röntgenstrukturanalyse von **12a**.



Substituenten an C-7 ergeben Diastereomere. Die Cycloheptatriene **3** isomerisieren in Lösung rasch zwischen der *exo*- und der *endo*-Struktur⁵⁾. Im Norcaradien **5** ist das *exo*-Isomere stabiler^{4d,6)}.



Einige Molekülstrukturen im Festzustand von Cycloheptatrienen und Norcaradienen wurden bisher untersucht. In Tab. 1 sind bisherige Untersuchungen über Cycloheptatriene und Norcaradiene in Lösung und im Kristall gegenübergestellt.



Die Imidazolidinium-Verbindung **12**¹³⁾ und die Spiroverbindung **13**¹⁴⁾ wurden für eine vergleichende Untersuchung über Konstitution und Stereochemie in Cycloheptatrienen und Norcaradienen ausgewählt: Beide Verbindungspaare haben „schwache“ Akzeptoren an C-7. Unterschiedlich in den Verbindungen ist die freie Drehbarkeit der Akzeptorsubstituenten.

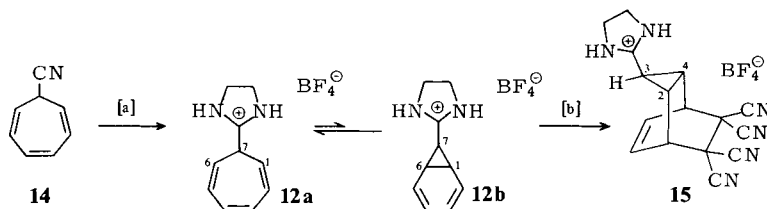
Tab. 1. Valenzisomerie Cycloheptatrien-Norcaradien in Abhängigkeit vom Aggregatzustand

Verbindung	Struktur		Literatur
	in Lösung	im Kristall	
6	CHT	CHT	7)
7	CHT	CHT	8)
8	CHT	CHT	9)
9	CHT \rightleftharpoons NCD	NCD	10)
10	CHT \rightleftharpoons NCD	NCD	11)
11	NCD	NCD	12)

Chemie

12 entsteht aus Cycloheptatrien-7-carbonitril (**14**)¹⁵⁾ mit Aziridinium-tetrafluoroborat (Schema 1)¹⁶⁾. Die Reinigung des Amidinium-tetrafluoroborats **12** erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel mit Acetonitril als Laufmittel. Aus dem chromatographischen Verhalten kann geschlossen werden, daß **12** als inneres Ionenpaar vorliegt¹⁷⁾.

Schema 1. Synthese und Diels-Alder-Reaktion von **12**



[a] Aziridinium-tetrafluoroborat, 100 °C. -[b] Tetracyanethylen, Acetonitril, 25 °C

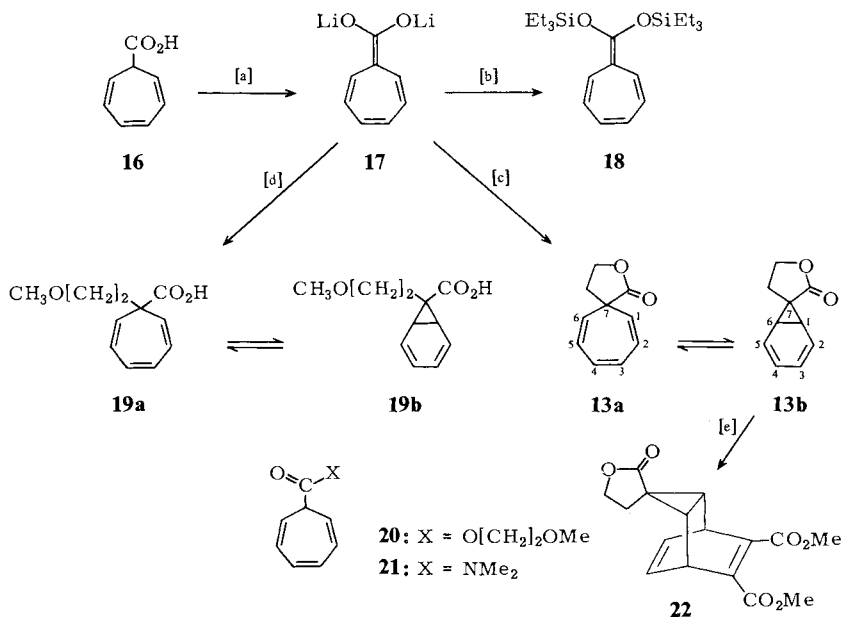
Ausgangsprodukt für die Synthese der Spirolactone **13** ist Cycloheptatrien-7-carbonsäure (**16**)¹⁸⁾. Durch Deprotonierung entsteht aus **16** das Dianion **17**. Dieses gibt mit Ethylenglycol-ditosylat die Spiroverbindung **13** in mäßigen Ausbeuten (Schema 2)¹⁹⁾.

Die niedrige Ausbeute des letzten Reaktionsschrittes (15%) muß u. a. auf die hohe Basizität des Dianions zurückgeführt werden. Eine Abschätzung des pK_a -Wertes für die Deprotonierung von 7-H in **16** mit der Äquilibriumsmethode²⁰⁾ ergab ≈ 35 .

17 hat mehrere Zentren für nucleophile Reaktionen, wobei zu erwarten ist, daß elektrophile Reagentien entweder an den Sauerstoffen oder an C-7 angreifen²¹⁾. Mit Chlortriethylsilan erfolgt die Silylierung ausschließlich an den Sauerstoffen, und es entsteht **18** als Beispiel eines Heptafulvens mit inverser Ringpolarisation¹⁹⁾. Der zeitliche Ablauf

der Synthese von **13** wurde mit der Umsetzung von **17** mit 2-Methoxyethyl-*p*-toluolsulfonat aufgeklärt. Als einzige alkylierte Verbindung wurde **19** isoliert. Der auf unabhängigem Wege über Cycloheptatrien-7-carbonylchlorid synthetisierte Ester **20** konnte nicht nachgewiesen werden²²⁾.

Schema 2. Synthese und Diels-Alder-Reaktion von **13**



[a] Lithium-diisopropylamid (LDA), THF, -60 °C. - [b] ClSiEt₃, -60 °C. -
 [c] Ethylenglycol-ditosylat, -60 °C, 25 °C. [d] MeOCH₂CH₂OTs, -55 °C, 25 °C. -
 [e] Acetylendicarbonsäure-diethylester, 90 - 130 °C, 20,5 h.

Bei Raumtemperatur bilden **19a** und **19b** ein schnelles und dynamisches Gleichgewicht mit $K = p(\text{NCD}):p(\text{CHT}) \approx 70:30$. Die Gleichgewichtskonstante wurde aus den ¹H-NMR-Spektren berechnet, wobei für die einzelnen Valenzisomeren folgende chemische Verschiebungen angenommen wurden: **19a** $\delta(1\text{-H}, 6\text{-H}) = 5.35$; **19b** $\delta(1\text{-H}, 6\text{-H}) = 2.52$ ²ⁿ⁾.

Sowohl das Imidazolidinium-Salz **12**, als auch die Spirolactone **13** reagieren mit Dienophilen zu den Homobarrelen-Abkömmlingen **15** bzw. **22** (Schemata 1 und 2). Die Stereochemie der Substituenten an C-3 wurde über die ¹H-NMR-Spektroskopie abgeleitet. 3-H hat in **15** eine chemische Verschiebung $\delta = 1.83$ und eine Kopplungskonstante von 3.2 Hz mit den Protonen 2- und 4-H. Diese Kopplungskonstante entspricht der Vicinalkopplung *trans*-ständiger Protonen in Cyclopropanen²³⁾. Somit ist in **15** der Kation-Substituent *exo*-ständig. Die Zuordnung der Konfiguration an C-3 von **22** wurde mittels (1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato)europium(III) (Eu(fod)₃) und ¹H-NMR getroffen (siehe exp. Teil).

Strukturen

In Lösung

In Lösung liegt das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht für die Amidinium-Verbindungen **12** vollständig auf der Seite des Cycloheptatriens **12a**. Merkmale dafür sind: 1. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die für Cycloheptatriene zutreffenden Signalgruppen (7-H $\delta \approx 3.5$; 1-, 6-H ≈ 5.5 ; 2-, 5-H ≈ 6.3 und 3-, 4-H ≈ 6.8). 2. Im Vergleich zum Norcaradien **5** und dem CHT \rightleftharpoons NCD-Gleichgewicht **23a \rightleftharpoons **23b** sind die δ -Werte von 7-H und 1-, 6-H in **12a** nach tieferem Feld verschoben (Abb. 1). 3. Die**

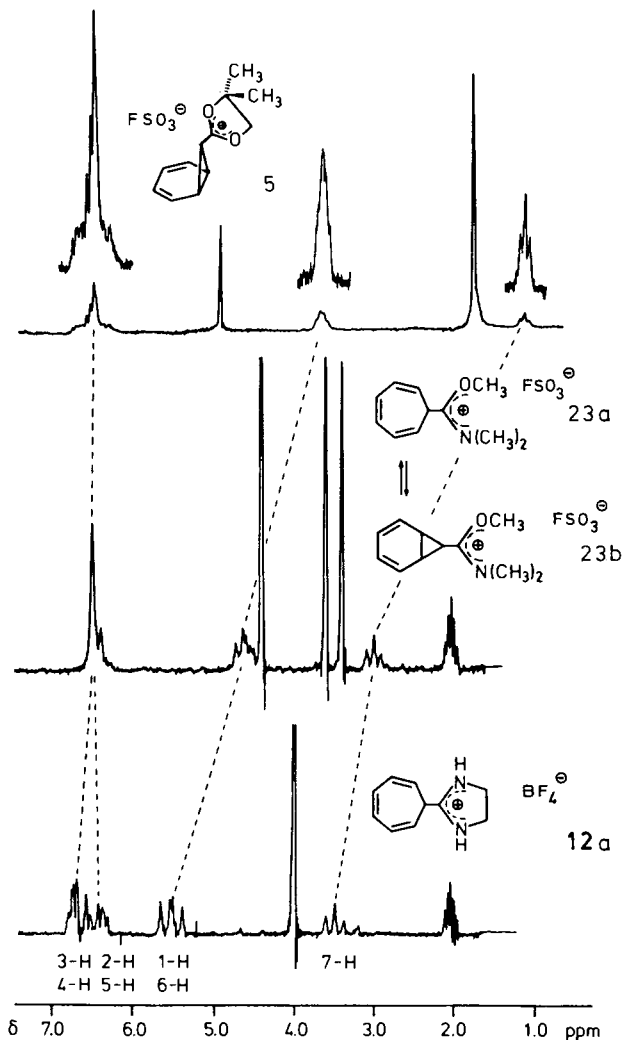


Abb. 1. Vergleichende $^1\text{H-NMR}$ -Spektren C-7-monosubstituierter Cycloheptatriene und Norcaradiene

chemischen Verschiebungen von 7-H und 1-, 6-H in **12a** sind innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig (siehe exp. Teil). 4. Die δ -Werte von C-7 und C-1, -6 in **12a** sind typisch für allylständige und olefinische Kohlenstoffe und vergleichbar mit den chemischen Verschiebungen von **21**. Die in Tab. 2 getroffenen Zuordnungen für die enantiotopen Kohlenstoffe C-2, -5 und C-3, -4 wurden über die Signalstruktur im nicht entkoppelten Spektrum vorgenommen. In Abb. 2 ist das Teilspektrum (gated-decoupling-Technik) für C-2, -5 und C-3, -4 gezeigt. Mit den $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten identifizieren sich die beiden Kohlenstoffpaare. Im Falle von C-3, -4 sind zwei nahezu gleiche Kopplungskonstanten $^3J_{\text{CH}} = 8.5 \text{ Hz}$ (Interplanarwinkel $\approx 180^\circ$) charakteristisch. C-2, -5 haben verschiedene $^3J_{\text{CH}}$ -Werte, wobei die Kopplung zu 7-H aufgrund der kleineren Interplanarwinkel schwächer sein muß, d. h. das Kopplungsmuster muß sich, wie angegeben, komplizieren.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffe von **12a**, **13a** = **13b** und **21a**)

Verbindung	$\delta(\text{TMS})$ in ppm					
	C-7	C-1; C-6	C-2; C-5	C-3; C-4		
12a ^{b)}	37.7 (134.0)	116.3 (166.0)	129.4 (158.0)	132.1 (160.0)	C = $\overset{\oplus}{\text{N}}$ 172.9	NCH ₂ 45.6 (147.1)
21 ^{b)}	43.1 (134.5)	120.2 (166.5)	125.2 (156.0)	131.1 (156.0)	C=O 171.7	NCH ₃ 35.6 (137.7) 39.9 (137.7)
13a = 13b ^{c)}	29.2	70.5	127.2; 125.0		C=O 181.3	OCH ₂ 66.0 [CH ₂] 26.1

a) Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CH}}$ in Hz in Klammern, Aufnahme bei Raumtemperatur. – b) In CD₃CN. – c) In CDCl₃.

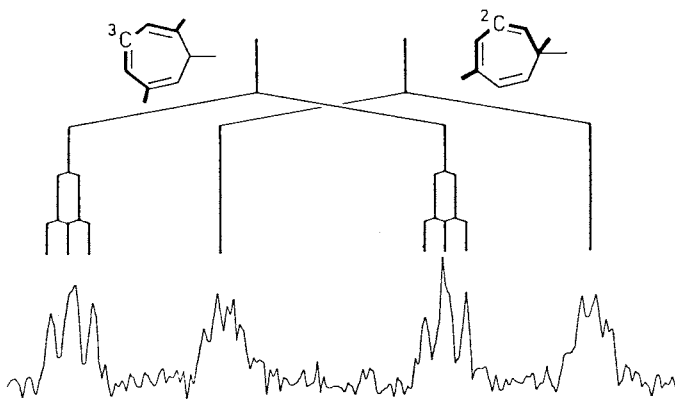


Abb. 2. ¹³C-NMR-Teilspektrum für C-2, -5 und C-3, -4 von **12a** (gated-decoupling-Technik)

Das Spirolacton liegt in Lösung als schnelles und dynamisches Gleichgewicht zwischen **13a** und **13b** vor. Die chemischen Verschiebungen der Protonen sind temperaturabhängig (Tab. 3). Mittels der Gleichungen (1) – (3) wurden die thermodynamischen Daten abgeleitet.

$$K = \frac{p(\text{NCD})}{p(\text{CHT})} = \frac{\delta(\text{CHT}) - \delta(\text{gem.})}{\delta(\text{gem.}) - \delta(\text{NCD})} \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3)$$

$p(\text{CHT})$, $p(\text{NCD})$: Molenbrüche der CHT- und NCD-Verbindungen

$\delta(\text{CHT})$, $\delta(\text{NCD})$: Chemische Verschiebungen der Cycloheptatriene bzw. Norcaradiene

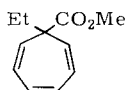
$\delta(\text{gem.})$: Gemessenes Mittelwertsignal

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der 1-H- und 6-H-Signale der Spirolactone **13** und die daraus abgeleiteten thermodynamischen Größen

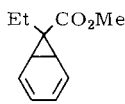
$T(\text{K})$	$\delta(1\text{-H}, 6\text{-H})^{\text{a)}$	$-\Delta G^0{}^{\text{b)}$	$K = \frac{p(\text{NCD})}{p(\text{CHT})}$
309	228	0.12	1.2
284	223	0.18	1.4
264	217	0.24	1.6
245	211	0.29	1.8
221	204	0.36	2.3

a) In Hz. – b) $\Delta G^0 = G^0(\text{NCD}) - G^0(\text{CHT})$ in kcal/mol.

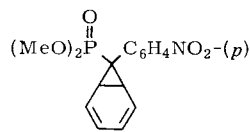
Als Vergleichssubstanzen zur Festlegung der chemischen Verschiebungen der Cycloheptatrienstruktur **13a** bzw. Norcaradienstruktur **13b** wurden **24a** und **b** verwendet, mit $\delta(1-, 6\text{-H}) = 5.35$ für das Cycloheptatrien und $\delta(1-, 6\text{-H}) = 2.52$ für die Norcaradienstruktur²ⁿ⁾.



24a



24b



25

Über Gleichung (3) ergibt sich für das Gleichgewicht **13a** \rightleftharpoons **13b** eine Differenz der Bildungsenthalpien von -1 kcal/mol und eine Differenz der Bildungsentropien von -3 cal/Grad \cdot mol.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls eindeutig die Gleichgewichtsbildung. C-1 und C-6 haben chemische Verschiebungen zwischen den für die Cycloheptatriene **12a** und **21** und dem Norcaradien **25** (C-1, -6: $\delta = 30.7, -120^\circ\text{C}$) gefundenen Werten^{2p)}.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **13a** \rightleftharpoons **13b** zeigt eine Konzentrationsabhängigkeit der δ -Werte von dem Lanthanoiden-Verschiebungsreagenz $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (experimenteller Teil). Die 1-H/6-H-Signale werden mit steigender Konzentration an $\text{Eu}(\text{fod})_3$ am stärksten nach tiefem Feld verschoben. Dies muß mit einer bevorzugten *exo*-Ständigkeit der Carbonylgruppe gedeutet werden.

Strukturen im kristallinen Zustand*)

Die Strukturanalyse der aus den Lösungen von **12** und **13** erhaltenen Kristalle weisen jeweils die Cycloheptatriene **12a** und **13a** als die im Kristall stabileren Valenzisomeren aus. Abb. 3 zeigt ORTEP-Plots²⁴⁾ der Moleküle, Tab. 4 enthält Bindungslängen und Bindungswinkel von **12a**; in Abb. 4 sind entsprechende Daten für **13a** dargestellt. In Tab. 5 und 6 sind die Atomkoordinaten aufgeführt.

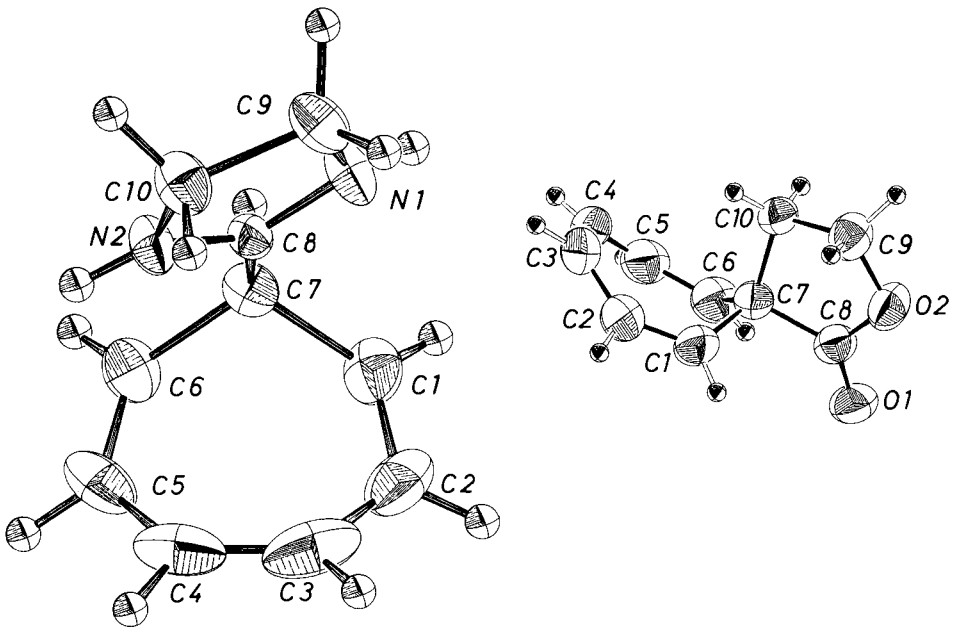
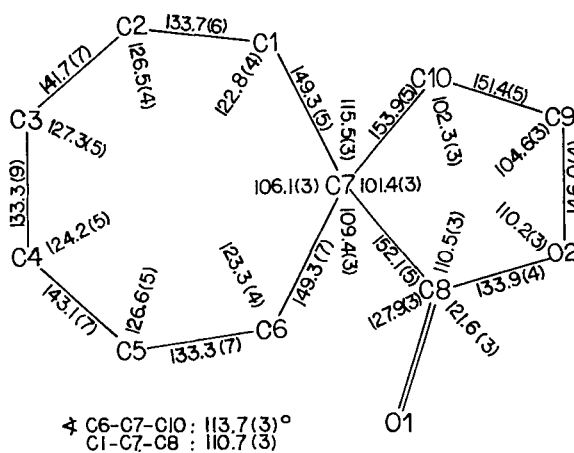


Abb. 3. ORTEP-Plots. Die Schwingungsellipsoide der schweren Atome entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Links: Aufsicht von **12a**. Rechts: Seitensicht von **13a**

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50042, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Bindungslängen (in pm), Bindungswinkel und Diederwinkel (in °) in **12a**

Bindung	(in pm)	Bindungs- winkel	(in °)	Diederwinkel	(in °)
C1-C2	134.1(3)	C7C1C2	122.2(2)	C6C7C8N2	-7.2(2)
C5-C6	133.4(3)	C7C6C5	123.8(2)	C6C7C1C2	-63.1(3)
C2-C3	145.4(5)	C1C2C3	126.2(2)	C5C6C7C1	62.1(3)
C4-C5	144.6(4)	C6C5C4	125.7(2)	C7C1C2C3	7.9(4)
C3-C4	134.4(5)	C2C3C4	125.7(2)	C4C5C6C7	-6.0(4)
C7-C1	151.6(3)	C5C4C3	126.2(3)	C1C2C3C4	31.2(4)
C7-C6	150.2(3)	C1C7C6	109.1(2)	C3C4C5C6	-29.8(4)
C7-C8	151.2(2)	C8C7C1	111.1(1)	C2C3C4C5	-1.9(4)
C8-N1	131.5(2)	C8C7C6	113.7(1)	N1C8N2C10	-1.3(2)
C8-N2	131.0(2)	C7C8N1	123.0(1)	N2C8N1C9	-3.2(2)
N1-C9	147.0(3)	C7C8N2	125.3(1)	C8N1C9C10	6.0(2)
N2-C10	147.0(3)	N1C8N2	111.7(1)	C8N2C10C9	4.8(2)
C9-C10	154.1(3)	C8N1C9	115.5(1)	N1C9C10N2	-6.1(2)
B-F1	139.7(3)	C8N2C10	111.7(1)		
B-F2	140.0(3)	N1C9C10	102.3(2)		
8-F3	139.0(3)	N2C10C9	102.3(2)		
B-F4	135.5(4)	F1BF2	108.5(2)		
		F1BF3	107.4(2)		
		F1BF4	111.7(2)		
		F2BF3	108.2(2)		
		F2BF4	110.0(2)		
		F3BF4	110.9(2)		

Abb. 4. Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) in **13a**

Tab. 5. Links: Lagekoordinaten ($\times 10^4$) für **12a**. Standardabweichungen stehen in Klammern. Rechts: Lageparameter ($\times 10^3$) der Wasserstoffatome

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C1	3790(2)	4851(2)	5322(2)	H1	464(3)	529(3)	527(2)
C2	3505(3)	4008(2)	4484(2)	H2	420(3)	391(3)	388(3)
C3	2220(4)	3280(2)	4740(2)	H3	241(4)	252(3)	406(3)
C4	920(3)	3640(2)	4740(2)	H4	10(4)	311(3)	452(3)
C5	560(2)	4795(2)	5290(2)	H5	-37(4)	503(3)	503(3)
C6	1410(2)	5461(2)	5987(2)	H6	112(3)	632(3)	628(3)
C7	2844(2)	5043(2)	6401(2)	H7	325(3)	569(2)	696(2)
C8	2802(2)	3909(1)	7178(2)	HN1	473(3)	366(3)	747(3)
N1	3950(2)	3345(2)	7553(2)	HN2	78(3)	363(3)	743(3)
N2	1650(2)	3386(2)	7584(2)	H9A	402(3)	160(3)	810(3)
C9	3604(2)	2336(2)	8373(2)	H9B	400(3)	248(2)	920(2)
C(10)	1974(2)	2304(2)	8318(2)	H10A	166(4)	159(3)	788(3)
B	7454(2)	6054(2)	3261(2)	H10B	149(3)	239(2)	916(3)
F1	8295(2)	5541(1)	2362(2)				
F2	6244(2)	6557(2)	2729(2)				
F3	8225(2)	6999(2)	3780(1)				
F4	7076(2)	5211(2)	4091(2)				

Tab. 6. Oben: Lagekoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) für **13a**. Standardabweichungen stehen in Klammern. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$. Unten: Lageparameter ($\times 10^3$) und Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	2824(4)	-1676(2)	872(6)	68(2)	45(2)	69(2)	5(2)	-3(2)	-4(2)
C(2)	1494(5)	-2053(2)	299(7)	81(3)	43(2)	81(3)	-7(2)	-21(2)	1(2)
C(3)	54(5)	-1827(3)	1067(9)	62(3)	64(2)	96(4)	-22(2)	-29(3)	22(2)
C(4)	-239(5)	-1479(3)	2947(8)	50(2)	90(3)	93(4)	-10(2)	4(2)	34(3)
C(5)	896(5)	-1287(3)	4562(7)	63(3)	91(3)	64(2)	-10(2)	3(2)	23(2)
C(6)	2344(5)	-1077(3)	4278(7)	52(2)	81(3)	51(2)	-5(2)	-8(2)	10(2)
C(7)	2942(3)	-841(2)	2173(5)	43(2)	43(2)	50(2)	3(1)	0(2)	3(1)
C(8)	4588(4)	-542(2)	2454(5)	46(2)	60(2)	45(2)	1(2)	-1(2)	1(2)
C(9)	3174(4)	749(2)	2108(7)	54(2)	48(2)	83(3)	-1(1)	-1(2)	-5(2)
C(10)	2202(4)	-1(2)	1167(6)	42(2)	44(2)	56(2)	1(1)	-4(2)	3(1)
O(1)	5687(3)	-1101(2)	2687(4)	44(1)	85(2)	69(2)	12(1)	-1(1)	19(1)
O(2)	4685(2)	355(2)	2394(4)	48(1)	62(2)	73(2)	-9(1)	-6(1)	-7(1)

Atom	x	y	z	$B[10^6 \text{ pm}^3]$
H(1)	381(5)	-193(3)	534(8)	5.1(1.1)
H(2)	144(5)	-257(3)	-65(8)	4.7(1.1)
H(3)	-131(5)	-140(3)	334(6)	3.5(0.8)
H(4)	76(5)	-139(3)	592(9)	4.7(1.1)
H(5)	-71(5)	-199(2)	46(7)	3.4(0.9)
H(6)	306(5)	-109(2)	515(7)	2.4(0.8)
H(9.1)	278(5)	94(2)	364(8)	3.9(0.9)
H(9.2)	334(4)	131(3)	121(7)	3.0(0.8)
H(10.1)	116(4)	4(2)	150(5)	1.0(0.6)
H(10.2)	241(5)	-1(2)	-29(8)	2.4(0.9)

Die verschiedenen Atomanordnungen von **13** in Lösung und im Kristall werden auch mit dem IR-Spektrum gezeigt (Abb. 5). In Lösung sind im Bereich der Carbonylgruppen zwei Banden mit den Wellenzahlen 1783 und 1770 cm^{-1} in vergleichbarer Intensität vorhanden. Dabei entspricht die Bande mit der höheren Wellenzahl dem Cycloheptatrien **13a**. Im gleichen Bereich zeigt das Spektrum des KBr-Preßlings nur eine Bande mit 1778 cm^{-1} , die dem Cycloheptatrien zugeordnet werden muß. Unterschiedliche Gruppenfrequenzen werden in anderen Bereichen des Spektrums ebenfalls gefunden (siehe exp. Teil).

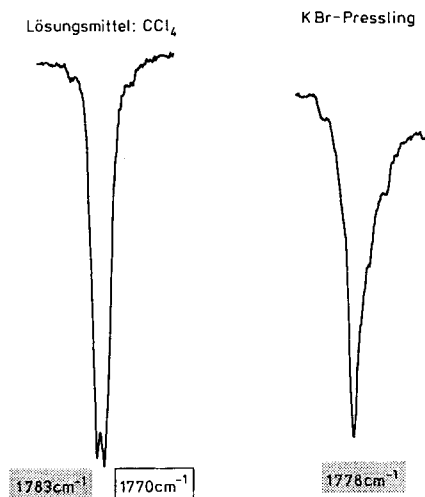


Abb. 5. Carbonylschwingungen der Spirolactone **13** in CCl_4 und KBr-Preßling, Wellenzahlen in cm^{-1}

Die einzelnen Strukturteile in den kristallinen Cycloheptatrienen **12** und **13** haben die erwarteten Bindungslängen und -winkel. Die Delocalisierung der positiven Ladung im Amidinium-Ion von **12a** zeigt sich in den nahezu gleichlangen C–N-Bindungslängen und der gegenüber C–N-Einfachbindungen verringerten mittleren C–N-Bindungslänge. Diese mittlere C–N-Bindungslänge entspricht den mittleren C–N-Bindungslängen der Verbindungen **26** und **27** (Tab. 7). Die Fünfringe in **12a** und **13a** sind im kri-

Tab. 7. Mittlere Bindungslängen in Amidinium- und vergleichbaren Salzen

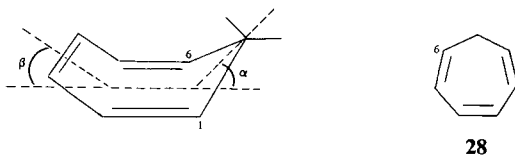
				Mittelwert Bindungslänge C–N [pm]	Lit.
$\text{H}_2\text{C}^{\oplus}\text{C}(\text{NH}_2)_2$	Cl^{\ominus}	$\text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{NMe}_2)_2$	26	130	25)
26		$\text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{NMe}_2)_2$	27	133	26)
			12a	131	diese Arbeit

stallinen Zustand nicht eben. Die Cycloheptatriene weisen alternierende Bindungslängen auf, mit mittleren Bindungslängen von 134/133 pm für die $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen, 145/142 pm für die $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ -Bindungen und 151/149 pm für die $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ -Bindungen von **12a** bzw. **13a**. Bezeichnend für die Cycloheptatrien- und die Norcaradienstruktur sind verschiedene Bereiche in den C-1–C-6-Abständen (Tab. 8). Bei Cycloheptatrienen liegen diese Abstände zwischen 238 und 251 pm, Norcaradiene haben ähnliche Bindungslängen für C-1–C-6 wie Cyclopropane (151,4 pm)²⁸⁾ (Tab. 8).

Tab. 8. C-1 – C-6-Abstand und Interplanarwinkel von Cycloheptatrienen und Norcaradienen (teilweise aus den angegebenen Literaturdaten berechnet)

	$r(\text{C-1} - \text{C-6})$ [pm]	α [°]	β [°]	Lit.
28 ^{a)}	251	36.5	40.5	27b)
8 ^{b)}	247	45.7	28.8	9)
12a ^{b)}	245.9	43.5	34.8	diese Arbeit
7 ^{b)}	242	47.9	24.4	8)
6 ^{b)}	241	52.6	34.3	7)
13a	238	28	23	diese Arbeit
9	153.5	68.9	6.4	10)
10	152.0	68.5	7.0	11)
11	150.1	71.9	4.2	12)

a) Elektronenbeugung. – b) Röntgenstrukturanalyse.



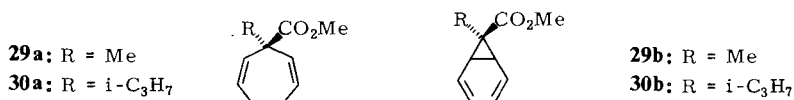
Diskussion

Konstitutionsisomerie

Das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht ist für das Imidazolidinium-Salz **12** sowohl im solvatisierten als auch im kristallisierten Zustand vollkommen zur Seite des Cycloheptatriens verschoben, hingegen oszillieren im Falle des Spirolactons bei Raumtemperatur und in Lösung **13a** und **13b** schnell in der NMR-Zeitskala und, wie zu erwarten, langsam in der IR-Zeitskala, die Zusammensetzung $K = [\mathbf{13b}] : [\mathbf{13a}]$ ist ungefähr 55 : 45. Im kristallinen Zustand ist die Cycloheptatrienstruktur **13a** bevorzugt. Der ebenfalls C-7-disubstituierte Phosphonsäureester **9** verhält sich anders: In Lösung liegt ebenfalls ein dynamisches Gleichgewicht zwischen **9** und dem entsprechenden Cycloheptatrien vor, im Festkörper ist das Norcaradien **9** stabiler (Tab. 1 u. 8)^{2p)}.

Die konstitutionellen Eigenschaften von **13** in Lösung können als Folge spezifischer Substituenteneffekte gedeutet werden: Alkylgruppen „bevorzugen“ Cyclopropan-Kohlenstoffatome stärker als sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome²⁹⁾. Außerdem wird durch Gruppenhäufung bei C-7-disubstituierten Verbindungen die Cycloheptatrienstruktur destabilisiert. Daher ist in C-7-alkylsubstituierten Cycloheptatriencarbonsäurederivaten im Vergleich zu unsubstituierten Carbonsäurederivaten die Norcaradienstruktur stabilisiert^{2m,n)}. Im Falle der Spiroverbindung ist das Norcaradien im Vergleich zu **29b**, **24b** und **30b** bei Raumtemperatur am meisten begünstigt. Tab. 9 enthält eine Zusammenstellung der für das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien charakteristischen Werte. Die hohe Stabilität von **13b** in Lösung muß auf die Fixierung der bisektischen Anordnung durch die Spiroverknüpfung und

die damit erzwungene maximale Wechselwirkung zwischen Carbonyl-Akzeptor und Cyclopropan-Donor zurückgeführt werden.



Tab. 9. ΔG^0 - und K -Werte für die Gleichgewichte CHT \rightleftharpoons NCD^{a,b)}

	ΔG^0	K	
13a \rightleftharpoons 13b	-0.14	1.28	
29a \rightleftharpoons 29b	0.13	0.80	a) $\Delta G^0 = G^0(\text{NCD}) - G^0(\text{CHT})$.
24a \rightleftharpoons 24b	0.44	0.47	b) Bezogen auf Raumtemp.
30a \rightleftharpoons 30b	1.04	0.17	

Stereoisomerie

Der herausragende stereochemische Unterschied zwischen **12a** und **13a** im Kristall ist die Position der Akzeptorstrukturteile. Der Imidazolidinium-Substituent in **12a** ist *endo*-ständig, die Carbonylgruppe in **13a** ist *exo*-ständig. In gleicher Weise unterscheiden sich die Interplanarwinkel zwischen den Ebenen mit den Akzeptorgruppen und der für das Cycloheptatrien charakteristischen Ebene. Der Lactonring in **13a** steht nahezu senkrecht auf der Ebene, gebildet von C-1/C-2/C-5/C-6, zur gleichen Ebene ist der Winkel des Imidazolidinium-Substituenten in **12a** ca. 81°. Die vicinale Kopplung ³J(7-H, 1(6)-H) ist mit 8.5 Hz in **12a** außergewöhnlich groß. In Cycloheptatrien (**28**) wird für die Kopplung von 1(6)-H zu dem *exo*-ständigen Wasserstoff ein Wert von 8 Hz und zu *endo*-H von 3.4 Hz gefunden^{5b)}. Daraus muß geschlossen werden, daß der Interplanarwinkel [(7-H) – (C-7) – (C-1) – (1-H)] im zeitlichen Mittel ungefähr 0° ist und somit in Lösung der Amidiniumsubstituent vorzugsweise *endo*-ständig³⁰⁾. Dagegen ergeben die Shift-Messungen für **13** bevorzugte *exo*-Ständigkeit der C=O-Gruppe in Lösung.

Die hier gefundenen Ergebnisse lassen sich über *innermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und deren Richtungsspezifität* erklären³¹⁾. Die Strukturvielfalt der Cycloheptatriene und Norcaradiene wird dabei durch ein Zusammenspiel von „through-bond“- und „through-space“-Wechselwirkung bestimmt. Dabei hat die „through-bond“-Wechselwirkung insbesondere bei den Norcaradienen mit Akzeptorsubstituenten an C-7 Bedeutung⁹⁾. Für die Stereochemie sind „through-space“-Wechselwirkungen mitverantwortlich. Die freie Drehbarkeit um die C-7 – C-8-Bindung hat offensichtlich auf die Art der Wechselwirkung einen strukturmitbestimmenden Einfluß: In **12a** mit frei drehbarer Substituentengruppe an C-7 liegt das Energieminimum bei *endo*-ständigem Substituenten und einer Verdrillung des C-7-Substituenten um die C-7 – C-8-Achse. Dies hat zudem eine Vergrößerung des Faltungswinkels β zur Folge. Dabei sollten bei diesem Vergleich nur die Verbindungen **8**, **12a** und **13a** aufgrund des ähnlichen Substitutionsmusters und damit ähnlicher sterischer Effekte verglichen werden. In **13a**

muß die Carbonylgruppe *exo*-ständig werden, da im Falle der *endo*-Ständigkeit anti-bindende Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren am Carbonyl-Sauerstoff und der C-3 – C-4 Doppelbindung zu erwarten sind.

Bei der Diskussion der Stereochemie von **12a** im kristallinen Zustand bietet sich ein weiterer Vergleich an. An einer Serie von Verbindungen mit der Carbonylgruppe als Akzeptor und einer NR₃- oder R₂O-Gruppe als Donor konnte gezeigt werden, daß Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen im kristallinen Zustand ein ordnendes Prinzip sind. So wurde der Reaktionsweg der nucleophilen Substitutionsreaktion an Verbindungen mit innermolekularen Wechselwirkungen zwischen der Carbonylgruppe und N- bzw. O-Nucleophilen nachvollzogen³². Die Erhöhung des Diederwinkels β in **12a**, im Vergleich zum unsubstituierten Cycloheptatrien, und die Position des Carbokation-substituenten kann in einen ähnlichen Bezug gesetzt werden. Als Abstand zwischen dem carbokationischen C-8 und der Doppelbindung C-3 – C-4 werden ≈ 300 pm gemessen.

Die für **12a** durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesene energieärmste Stereochemie wird auch durch Berechnungen mit dem Extended-Hückel-Verfahren bestätigt. Dabei wurden die Energien der verschiedenen Rotameren von *exo*- und *endo*-Isomeren berechnet und miteinander verglichen¹³.

Diese Untersuchungen wurden durch finanzielle Förderung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und durch eine Chemikalienspende der *Deutschen Shell AG* ermöglicht. M. M. dankt der Universität Regensburg für ein Graduierten-Stipendium, W. B. dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Stipendium für Lehramtskandidaten. An den präparativen Arbeiten war Frau A. *Hasenhündl* beteiligt, die spektroskopischen Messungen wurden durch Dr. K. *Mayer* und E. *Fischer* (MS) und Dr. Th. *Burgemeister* (NMR) durchgeführt. Prof. P. *Luger* danken wir für nicht veröffentlichte Strukturdaten für die Verbindung **10**.

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp.: unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – ¹H-NMR-Spektren: T-60 Firma Varian, WH-90 der Firma Bruker-Physik. – ¹³C-NMR-Spektren: WH-90 Spektromer der Firma Bruker-Physik A 9; chemische Verschiebungen (ppm) gegen TMS = 0.

Zur Temperaturmessung bei dem T-60 Spektromer bzw. zur Überprüfung der Temperaturkonstanz während der Messungen dienten die eingebauten Temperaturmeßeinrichtungen. Zur eigentlichen Temperaturmessung wurden diese mit Methanol-Meßröhrchen der Firma Varian und einem NTC-Widerstand der Firma Valvo geeicht. – Massenspektren: CH-5 Spektromer der Firma Varian. – Säulenchromatographie: Kieselgel (Korngröße 0.05 – 0.20 mm) der Firma Macherey, Nagel und Co., Düren, bei 120 °C getrocknet. – Die Atomkoordinaten für die MO-Berechnungen wurden mit dem Programm COORD (QCPE 136) berechnet. Für die MO-Berechnungen nach der Extended-Hückel-Methode diente eine Programmversion nach *Hoffmann* und R. *Piccioni*³³.

Die Berechnungen erfolgten auf den Rechenanlagen der Rechenzentren der Universitäten Regensburg, Kaiserslautern, Saarbrücken und Stuttgart.

Die experimentellen Arbeiten zur Röntgenstrukturanalyse von **13a** wurden in der Fachrichtung 17.3. Kristallographie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. K. *Fischer* für die Möglichkeit hierzu.

Röntgenstrukturanalyse von 12a

Kristalldaten: Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 944.3(2)$, $b = 1091.8(1)$, $c = 1117.2(2)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (bei ca. 120 K); berechnete Dichte $D_x = 1.42$ g cm $^{-3}$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.42$ cm $^{-1}$.

Datensammlung: Beugungsintensitäten wurden auf einem Syntex P $\bar{1}$ -Diffraktometer mit Tieftemperaturzusatz bei ca. 120 K bestimmt. Im Bereich $0 < 2\Theta \leq 80^\circ$ wurden 3963 unabhängige Reflexe vermessen (monochromatisierte Mo-K α -Strahlung, ω -Scan, Scanbereich 0.75° , Scangeschwindigkeit 2.0–24.0 Grad pro min, in Abhängigkeit von der maximalen Reflexintensität); 2690 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ wurden als beobachtet eingestuft. Keine Absorptionskorrektur.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit Least-Squares-Verfahren verfeinert, wobei die „schweren“ Atome anisotrop und die Wasserstoffe isotrop behandelt wurden. Das Gewichtssystem war $w = (\sigma^2(F) + 0.0125|F| + 0.01|F|^2)^{-1}$. Mit 2690 Reflexen und 206 Variablen konvergierte die Verfeinerung bei $R = 0.056$, $R_w = 0.074$ und $\sigma = 1.07$.

Die abschließenden Lage- und thermischen Parameter stehen in Tab. 5.

Röntgenstrukturanalyse von 13a

Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$ aus systematischen Auslöschungen; $a = 881.0(6)$, $b = 1489.4(6)$, $c = 633.1(8)$ pm, $\alpha = 90$, $\beta = 92.21(2)$, $\gamma = 90^\circ$; mit $Z = 4$ ist die röntgenographische Dichte $D_x = 1.30$ g cm $^{-3}$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.97$ cm $^{-1}$.

Datensammlung: Ein Kristall wurde in eine Glaskapillare eingeschlossen. Die Reflexintensitäten wurden auf einem Siemens-AED bestimmt (1064 Reflexe mit $0 < \Theta \leq 22.30^\circ$, $\Theta/2\Theta$ -Scan, 5-Wert-Messung, 0.24 s/ 0.01° , Mo-K α -Strahlung). 3 Achsenreflexe, die nach jeweils 60 Reflexen vermessen wurden, zeigten eine kontinuierliche Intensitätsabnahme auf schließlich 86% des Anfangswertes, die linear korrigiert wurde. Es wurde keine Absorptionskorrektur vorgenommen.

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Phasenproblem wurde mit MULTAN 74³⁴) gelöst (160 E's > 140, 1300 Phasenbeziehungen). Die Verfeinerung erfolgte in einem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren mit den 832 Reflexen, für die $F_o > 4\sigma(F_o)$ war. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffe isotrop verfeinert. Das Gewichtssystem der letzten Zyklen war $\sqrt{w} = 1$ für $F_o < 5$ und $\sqrt{w} = 5/F_o$ für $F \geq 5$. Konvergenz war erreicht bei $R = 0.053$ und $R_w = (\sum w\Delta^2F / \sum wF_o^2)^{1/2} = 0.080$.

Die abschließenden Lage- und thermischen Parameter stehen in Tab. 6.

2-(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)imidazolidin-2-ylum-tetrafluoroborat (12a): 1.1 g Aziridinium-tetrafluoroborat^{16,35}) (8.4 mmol) werden in 2.65 g (22.6 mmol) 7-Cyan-1,3,5-cycloheptatrien (14)¹⁵) gelöst. Es wird 20 h auf 100°C erhitzt, das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 25 ml Diethylether versetzt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und in absol. Nitromethan gelöst. Aus dieser Lösung wird wiederum durch Zugabe von 25 ml absol. Diethylether gefällt. Das so erhaltene Produkt wird in einer 10 cm langen Säule mit entwässertem Kieselgel und wasserfreiem Acetonitril chromatographiert. Aus dem Eluat wird 12a mit Diethylether gefällt, abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.62 g (30%), Schmp. 150°C . – IR (KBr): 3340 (NH); 3065, 3005, 2965, 2955 (CH); 1603 (C=N $^+$); 1050, 733, 695 cm $^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 10, Abb. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 2. – MS (Felddesorption): $m/e = 249$ (M + H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{N}_2$ (248.2) Ber. C 48.40 H 5.28 N 11.33 Gef. C 48.61 H 4.92 N 11.22

Spiro[1,3,5-cycloheptatrien-7,3'-tetrahydrofuran]-2'-on (13a), Spiro[bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-7,3'-tetrahydrofuran]-2'-on (13b): Im ausgeheizten 500-ml-Dreihalskolben werden 8.6 g (85.2 mmol) Diisopropylamin in 200 ml wasserfreiem THF vorgelegt. Nach Abkühlen auf

Tab. 10. $^1\text{H-NMR}$ von **12a** bei verschiedenen Temperaturen^{a)}

Temp. [°C]	7-H	$\delta(\text{TMS})$ in ppm		NCH_2
		1-H; 6-H	2-H; 5-H ^{b)}	
+ 38	3.50 ^{c)}	5.56	6.56	4.00
- 36	3.46	5.56	6.59	4.02
- 104	3.49	5.60	6.61	4.05

a) In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. – b) Intensivste Linie. – c) Kopplung $^3J_{(7\text{-H}, 1(6)\text{-H})} = 8.0$ Hz.

– 50 °C (Aceton/Trockeneis) werden unter Rühren 56 ml (92.0 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan) zugespritzt. Anschließend werden 5.44 g (80.0 mmol) 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäure (**16**), gelöst in 32 ml absol. THF, mit der Spritze zugegeben; die Reaktionslösung verfärbt sich dunkelblau. Nach 3 h Rühren bei – 60 bis – 50 °C werden 14.8 g (40.0 mmol) 1,2-Bis(*p*-tolylsulfonyloxy)ethan innerhalb 5 min portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht gerührt. Die blaue Farbe schlägt dabei von dunkelblau nach dunkelrot um. Man säuert mit 130 ml 1 N HCl an und extrahiert mit 3×250 ml Petrolether (40–70 °C). Anschließend wird mit 2×50 ml 10proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung (pH \approx 8) geschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene, intensiv gelb gefärbte Rohprodukt wird aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 880 mg (15%) **13** mit Schmp. 66 °C. – IR: Tab. 11. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 206 (4.1), 266 nm (3.5); das UV-Spektrum in Ethanol ist temperaturabhängig (Abb. 7); (in Cyclohexan): 214 (3.9), 266 (3.9). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.60$ (t, $J = 7.5$ Hz; 2H, CH_2), 3.80 (d, m, $J \approx 5.4$ Hz; 2H, 1-, 6-H), 4.20 (t, $J = 7.5$ Hz; 2H, OCH_2), ≈ 6.20 (m; 4H, 2-, 5-H) (Tab. 3). – Verschiebungs-Messungen (Abb. 6). – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2. – MS (70 eV): $m/e = 162$ (10%, M^+), 144 (6, M – H_2O), 117 (100, M – CHO_2), 116 (13, M – CH_2O_2), 115 (20, M – CH_3O_2), 104 (15, M – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$), 103 (14, M – $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), 91 (26, M – $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$), 90 (22, M – $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), 89 (19, M – $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$), 78 (25, M – $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$).

Tab. 11. Ausgewählte und intensive Banden in den IR-Spektren (cm^{-1}) von **13** im Festzustand und in Lösung

in CCl_4	in KBr
3060, 3045, 3025	3015, 3005
2995, 2975, 2940, 2915, 2880	2995, 2970, 2945, 2920, 2910, 2870
1783, 1770	1778
1485, 1450, 1430	1478, 1440
1395, 1380, 1370	1375
1195, 1175, 1100	1183
1030	1022

7-(2-Methoxyethyl)-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure (**19a**), 7-(2-Methoxyethyl)bicyclo-[4.1.0]hepta-2,4-dien-7-carbonsäure (**19b**): Zu 4.3 g (42.6 mmol) Diisopropylamin in 100 ml absol. THF werden unter Stickstoff und Rühren und unter Aceton/Trockeneis-Kühlung zunächst 28 ml (45.9 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan) und anschließend 2.72 g (20.0 mmol) 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäure (**16**), gelöst in ca. 16 ml wasserfreiem THF, gespritzt. Nach 2 h Rühren bei – 60 bis – 50 °C tropft man 4.6 g (20.0 mmol) 2-Methoxyethyl-*p*-toluolsulfonat, ge-

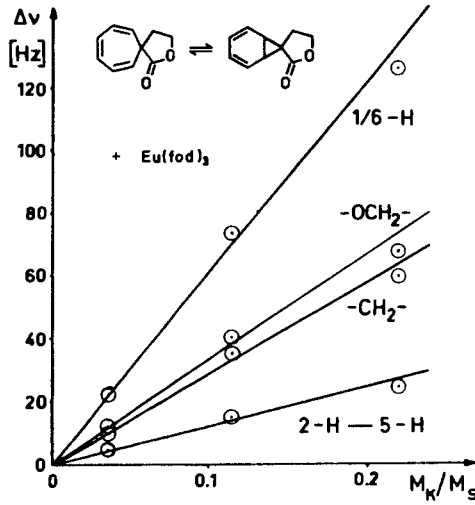


Abb. 6. Abhängigkeit der Pseudokontaktverschiebung der Protonenresonanzen in **13** vom Verhältnis M_K/M_S (M_K = Molzahl Komplexor, M_S = Molzahl Substrat)

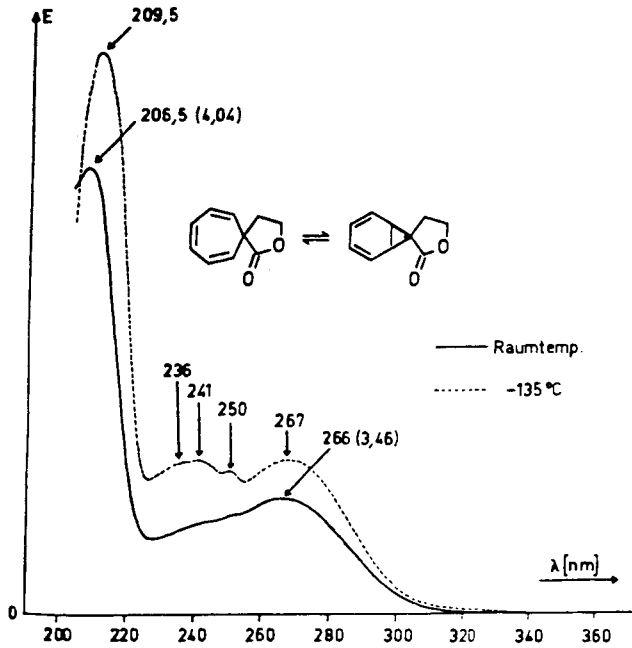


Abb. 7. UV-Spektrum des Spirolactons **13** in Ethanol bei verschiedenen Temperaturen, Volumenkontraktion nicht korrigiert

löst in ca. 20 ml wasserfreiem THF, innerhalb 10 min zu, läßt auf Raumtemp. kommen und rührt über Nacht weiter. Nach Zugabe von 1 ml Wasser verfärbt sich die Reaktionslösung von dunkelgrün nach gelb. Mit ca. 50 ml 2 N HCl wird angesäuert und dreimal mit insgesamt 300 ml Petroläther (40–60°C) extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 3.35 g hellorangefarbenes Öl, das auch in Trockeneis nicht kristallisiert. Durch Destillation von 2.3 g des Öls mit einer Spaltrohrkolonne werden 720 mg (31%) analysenreines **19** mit Sdp. 118°C/0.001 Torr abgetrennt. – IR (CHCl₃): 1694 cm⁻¹ (C=O). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 267 nm (3.52). – ¹H-NMR (CDCl₃): Tab. 12. – MS (70 eV): *m/e* = 194 (1%, M⁺), 149 (40), 135 (61), 117 (81), 103 (100), 92 (47), 91 (82), 77 (39).

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 68.03 H 7.26 Gef. C 67.94 H 7.16

Tab. 12. ¹H-NMR-Spektren von **19** und 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäure-2-methoxyethyl-ester (**20**)

	20 a,b)	19 a)
OCH ₃	3.33	3.28
CH ₂ OCH ₃	3.59 (<i>J</i> = 5.0 Hz)	3.45 (<i>J</i> = 7.0 Hz)
CH ₂ CH ₂ OCH ₃	4.31 (<i>J</i> = 5.0 Hz)	1.58 (<i>J</i> = 7.0 Hz)
CO ₂ H	–	12.0
7-H	2.55	–
1,6-H	5.41	3.62
2,5-H	6.22	
3,4-H	6.60	6.50–5.97

a) In CDCl₃. – b) Lit.²²⁾

2-(8,8,9,9-Tetracyantricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-3-yl)imidazolidin-2-ylum-tetrafluorborat (**15**): 400 mg (1.60 mmol) **12a** und 205 mg (1.60 mmol) Tetracyanäthylen in 15 ml wasserfreiem Acetonitril werden über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen; Rohausbeute 590 mg (97%); der Feststoff wird zur Reinigung mit 10 ml Acetonitril unter Rückfluß erhitzt, Schmp. 240°C. – IR (KBr): 3370 (NH); 3080, 3000 (CH); 1625, 1610 (C=N), ≈ 1050 cm⁻¹ (BF₄⁻). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/[D₆]Aceton 1:1): δ = 1.83 (t, *J* = 3.2 Hz; 1H, 3-H), ≈ 2.5 (von Lösungsmittel teilweise verdeckt) (m; 2-, 4-H), 3.85 (s; 4H, NCH₂), 4.6 (m; 2H, 1-, 6-H), 6.5 (sext; 2H, 6-, 7-H), 10.1 (br. s, 2H, NH).

C₁₆H₁₃BF₄N₆ (376.1) Ber. C 51.09 H 3.48 Gef. C 51.07 H 3.48

2-Oxospiro[tetrahydrofuran-3,3'-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6',8'-dien]-6',7'-dicarbonsäure-dimethylester (**22**): 2.40 g (14.8 mmol) **13** und 2.70 g (19.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in 25 ml Toluol 16.5 h auf 92°C erhitzt. NMR-spektroskopisch haben ca. 60% des Lactons reagiert. Deshalb werden weitere 1.55 g (10.9 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester zugegeben, und 4 h wird erhitzt (Ölbad 130°C). Das Rohprodukt ist ein zähes, gelbliches Öl. Aus Ether kristallisiert das Cycloaddukt in farblosen Kristallen, Ausb. 3.0 g (66%), Schmp. 95°C. – IR (KBr): 3005, 2960, 2930, 2860 (CH); 1750, 1715 (C=O); 1632, 1605 (C=C); 1280, 1198 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (t, *J* = 2.4 Hz; 2H, 2', 4'-H), 2.38 (t, *J* = 7.7 Hz; 2H, CH₂), 4.31 (t, *J* = 7.7 Hz; 2H, OCH₂), ≈ 4.4 (m; 2H, 1', 5'-H), ≈ 6.4 (m; 2H, 8', 9'-H). – Verschiebungsmessungen (Abb. 8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.49 (d, ¹*J*(CH) = 176.7 Hz; C-2', 4'), 38.67 (s; C-3'), 41.53 (d, ¹*J*(CH) = 146.3 Hz; C-1', 5'), 52.19 (q, ¹*J*(CH) = 147.4 Hz; OCH₃), 66.81 (t, ¹*J*(CH) = 151.8 Hz; OCH₂), 151.8 Hz; OCH₂), 135.57 (d, ¹*J*(CH) = 172.7 Hz;

C-8', -9'), 148.6 (s; C-6', -7'), 166.05, 177.05 (s, C=O). – MS (70 eV): $m/e = 304$ (0%, M^+), 273 (68, $M - OCH_3$), 272 (57, $M - OCH_4$), 141 (100).

$C_{16}H_{16}O_6$ (304.3) Ber. C 63.14 H 5.30 Gef. C 63.19 H 5.23

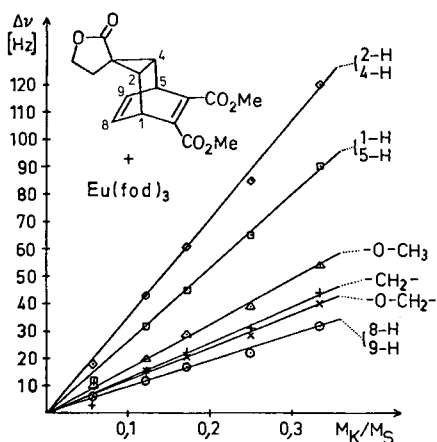


Abb. 8. Abhängigkeit der Pseudokontaktverschiebung der Protonenresonanzen in **22** vom Verhältnis M_K/M_S (M_K = Molzahl Komplexor, M_S = Molzahl Substrat)

- 1) 9. Mitteilung in dieser Reihe; 8. Mitteilung: *J. Daub, J. Kappler, K.-P. Krenkler, S. Schreiner und V. Trautz*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1730.
- 2) 2a) Sammelartikel: *G. Maier*, Angew. Chem. **77**, 446 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 402 (1967). – 2b) *E. Ciganek*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 652, 1149 (1965). – 2c) *E. Ciganek*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1454 (1967). – 2d) *T. Mukai, H. Kubota und T. Toda*, Tetrahedron Lett. **1967**, 3581. – 2e) *M. Görlitz und H. Günther*, Tetrahedron **25**, 4467 (1969). – 2f) *T. Tsuji, S. Teratake und H. Tanida*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 2033 (1969). – 2g) *H. J. Reich, E. Ciganek und J. D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5166 (1970). – 2h) *G. E. Hall und J. D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5166 (1970). – 2i) *E. Ciganek*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2207 (1971). – 2j) *H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther*, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972). – 2k) *H. Günther, W. Peters und R. Wehner*, Chem. Ber. **106**, 3683 (1973). – 2l) *H. Dürr und H. Kober*, Chem. Ber. **106**, 1565 (1973). – 2m) *F.-G. Klärner*, Tetrahedron Lett. **1974**, 19. – 2n) *H. Tsuruta, S. Mori und T. Mukai*, Chem. Lett. **1974**, 1127. – 2o) *R. Wehner und H. Günther*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 923 (1975). – 2p) *G. Maas und M. Regitz*, Chem. Ber. **109**, 2039 (1976). – 2q) *G. Mukherjee-Müller, T. Winkler, J. Zsindely und H. Schmid*, Helv. Chim. Acta **59**, 1763 (1976). – 2r) *F.-G. Klärner, S. Yaslak und M. Wette*, Chem. Ber. **110**, 107 (1977). – 2s) *S. W. Staley, M. A. Fox und A. Cairncross*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4524 (1977). – 2t) *M. Kausch und H. Dürr*, Chem. Ber. **111**, 1 (1978). – 2u) *M. Balci, H. Fischer und H. Günther*, Angew. Chem. **92**, 316 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 301 (1980). – 2v) *C. D. Bedford, E. M. Bruckmann und P. A. S. Smith*, J. Org. Chem. **46**, 679 (1981).
- 3) 3a) *W. Betz und J. Daub*, Chem. Ber. **107**, 2097 (1974). – 3b) *W. Betz, J. Daub und K. M. Rapp*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 2098. – 3c) *I. Pikulik und R. F. Childs*, Can. J. Chem. **53**, 1818 (1975).
- 4) 4a) *C. K. Ingold*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca N. Y. **1969**. – 4b) *R. Hoffmann*, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907. – 4c) *H. Günther*, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173. – 4d) *W.-D. Stohrer und J. Daub*, Angew. Chem. **86**, 54 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 86 (1974). – 4e) *M. J. S. Dewar*, Pure Appl. Chem. **44**, 767 (1975). – 4f) *C. A. Ramsden*, Chem. Br. **1978**, 396. – 4g) *D. M. Hayes, S. D. Nelson, W. A. Garland und P. A. Kollman*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1255 (1980).

- ⁵⁾ Sammelartikel: W. Tochtermann, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970). — ^{5a)} A. P. Ter Borg und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 741 (1963). — ^{5b)} F. R. Jensen und L. A. Smith, J. Am. Chem. Soc. **86**, 956 (1964). — ^{5c)} R. W. Murray und M. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3527 (1966). — ^{5d)} H. Kessler und E. Müller, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 283 (1967). — ^{5e)} H. Günther, M. Görlitz und H.-H. Hinrichs, Tetrahedron **24**, 5665 (1968). — ^{5f)} C. H. Bushweller, M. Sharpe und S. J. Weininger, Tetrahedron Lett. **1970**, 453. — ^{5g)} W. W. Heyd und Ch. A. Cupas, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6086 (1971).
- ⁶⁾ ^{6a)} J. Daub und W. Betz, Tetrahedron Lett. **1972**, 3451. — ^{6b)} P. M. Warner und Shih-Lai Lu, J. Am. Chem. Soc. **102**, 331 (1980).
- ⁷⁾ J. Stegemann und H. J. Lindner, Acta Crystallogr., Sect. B **35**, 2161 (1979).
- ⁸⁾ R. E. Davis und A. Tulinsky, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4583 (1966).
- ⁹⁾ J. E. Weidenborner, R. B. Larrabee und A. L. Bednowitz, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4140 (1972).
- ¹⁰⁾ G. Maas, K. Fischer und M. Regitz, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 1140 (1974).
- ¹¹⁾ W. Dreissig, P. Luger, D. Rewicki und Ch. Tuchscherer, Cryst. Struct. Comm. **2**, 197 (1973).
- ¹²⁾ C. J. Fritchie jr., Acta Crystallogr. **20**, 27 (1966).
- ¹³⁾ M. Michna, Dissertation, Universität Regensburg 1978.
- ¹⁴⁾ K. M. Rapp, Dissertation, Universität Regensburg 1977; W. Bauer, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg 1978.
- ¹⁵⁾ W. von E. Doering und L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **79**, 352 (1957). — Zitat¹⁸⁾.
- ¹⁶⁾ E. Pfeil und U. Harder, Angew. Chem. **77**, 505 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 518 (1965); E. Pfeil, Chem. Ber. **97**, 5162 (1964).
- ¹⁷⁾ Vgl. E. Tomlinson, J. Chromatogr. **159**, 315 (1978).
- ¹⁸⁾ W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. **105**, 1778 (1972).
- ¹⁹⁾ Vorläufige Mitteilung: K. M. Rapp und J. Daub, Tetrahedron Lett. **1977**, 227.
- ²⁰⁾ ^{20a)} J. B. Conant und G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1212 (1932). — ^{20b)} W. K. McEwen, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1124 (1936).
- ²¹⁾ Über Ambidenz von anionoiden Verbindungen siehe z. B. R. Gompper und H.-K. Wagner, Angew. Chem. **88**, 389 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 321 (1976).
- ²²⁾ W. Betz, Dissertation, Universität Stuttgart 1972.
- ²³⁾ K. B. Wiberg, D. E. Barth und P. H. Schertler, J. Org. Chem. **38**, 378 (1973).
- ²⁴⁾ C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1965.
- ²⁵⁾ J. R. Cannon, A. H. White und A. C. Willis, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1976**, 271.
- ²⁶⁾ J. J. Daly, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1048.
- ²⁷⁾ ^{27a)} S. S. Butcher, J. Chem. Phys. **42**, 1833 (1965). — ^{27b)} M. Traetteberg, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4265 (1964).
- ²⁸⁾ Vgl. G. Bernardinelli, J.-J. Combremont und R. Gerdil, Helv. Chim. Acta **59**, 1395 (1976).
- ²⁹⁾ J. C. Barborak, S. Chari und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5275 (1971).
- ³⁰⁾ M. Karplus, J. Chem. Phys. **30**, 11 (1959).
- ³¹⁾ Die Kristallstruktur von **12a** weist keine besonderen Packungseffekte auf, die für die Stereochemie verantwortlich sein könnten.
- ³²⁾ H. A. Bent, Chem. Rev. **68**, 587 (1968); J. D. Dunitz, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B **272**, 99 (1975).
- ³³⁾ R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963).
- ³⁴⁾ P. Main, M. M. Woolfson, G. Germain und J.-P. Declercq, MULTAN 74, University of York (England) 1974.
- ³⁵⁾ Wegen der Toxizität (vgl. W. C. J. Ross, Biological Alkylating Agents, S. 14, Butterworths, London 1962) müssen besondere Vorsichtsmaßnahmen beim Arbeiten mit Aziridin beachtet werden.

[146/81]