

Fulvene mit inverser Ringpolarisation, 10<sup>1)</sup>

## Elektronenreiche Heptafulvene

Walter Bauer, Ingrid Betz, Jörg Daub\*, Lothar Jakob, Wolfgang Pickl und Knut M. Rapp

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

Eingegangen am 12. Juli 1982

Synthesen und Struktureigenschaften der elektronenreichen Heptafulvene **3a–f** werden beschrieben. Die Verbindungen **3** haben Donorsubstituenten an C-8. Am Beispiel des Bis(dimethylamino)-heptafulvens **3f** wurde mit <sup>1</sup>H-NMR gezeigt, daß die Bootkonformation vorliegt und die C–C-Bindungen Bindungsalternanz zeigen. Zur weiteren Charakterisierung des  $\pi$ -Systems wurde das HMO-Modell verwendet: Charakteristisch ist insbesondere die Verringerung der Energielücke zwischen den Grenzorbitalen durch die Donorsubstituenten an C-8. – Die Verbindungen **3a–f** wurden entweder aus Derivaten des 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carboxaldehyds oder der Cycloheptatrien-7-carbonsäure synthetisiert.

**Fulvenes with Inverse Ring Polarization, 10<sup>1)</sup>**

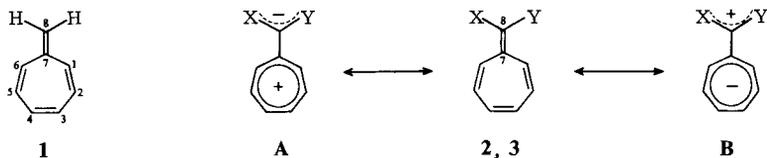
### Electron Rich Heptafulvenes

The synthesis and structural properties of the electron rich heptafulvenes **3a–f** are described. The compounds **3** have electron donor substituents at C-8. In the case of **3f** NMR-spectroscopy revealed the presence of a boat conformation with bond alternation. HMO-calculations showed that, depending on the electron donor properties, the C-8 substituents lead to a characteristic "HOMO-LUMO-GAP-NARROWING". – The new compounds **3a–f** have been synthesized either from derivatives of 1,3,5-cycloheptatriene-7-carboxaldehyde or from cycloheptatriene-7-carboxylic acid.

Heptafulvene erhielten in der Siebenringchemie viel Beachtung durch physikalische und theoretische Untersuchungen, die Anwendung als Synthesebaustein blieb allerdings begrenzt. Dies ist insbesondere auf die hohe Reaktivität und geringe Stabilität des Kohlenwasserstoffs **1** zurückzuführen<sup>2)</sup>.

Akzeptorsubstituenten an C-8\*) erhöhen die Stabilität, vermindern jedoch damit auch die Reaktivität<sup>3)</sup>. Die höhere chemische Stabilität der Heptafulvene **2** mit Akzeptorsubstituenten an C-8 (Heptafulvene mit normaler Ringpolarisation) wird durch eine im Vergleich zu **1** größere Beteiligung der Grenzstruktur **A** am Grundzustand erklärbar. Strukturuntersuchungen von **2** zeigen das Vorliegen alternierender Doppelbindungen und Einfachbindungen im Grundzustand<sup>4)</sup>. Ergebnisse aus Rechnungen stimmen damit überein<sup>5)</sup>.

\*) Die hier gewählte Bezifferung weicht meistens von den IUPAC-Regeln ab. Die Bezifferung nach den IUPAC-Regeln ist im experimentellen Teil aufgeführt.



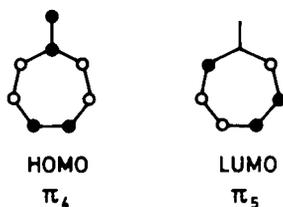
3	a	b	c	d	e	f
X	OCH <sub>3</sub>	S [CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	S [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OSiEt <sub>3</sub>	NMe <sub>2</sub>
Y	H	S	S	OSiEt <sub>3</sub>	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>

Schema 1. Übersicht

Heptafulvene		Substituenten X, Y
2	mit normaler Ringpolarisation	Akzeptoren
3	mit inverser Ringpolarisation	Donatoren

Heptafulvene mit Donorsubstituenten an C-8 waren bisher nicht beschrieben. In diesen Verbindungen **3** sollte die Grenzstruktur **B** am Grundzustand anteilig werden und die Elektronendichte im Siebenring sich damit erhöhen<sup>6)</sup>.

Das Hückel-Molekülorbital-Modell (HMO-Methode) weist dabei auf eine charakteristische Eigenschaft des kreuzkonjugierten Chromophors der Heptafulvene hin<sup>7)</sup>. Im höchsten besetzten Orbital (HOMO,  $\pi_4$ ) von **1** ist der Koeffizient an C-8 verschieden von Null, im LUMO (tiefsten unbesetzten Orbital,  $\pi_5$ ) dagegen gleich Null. Substituenten an C-8 beeinflussen daher in dieser Näherungsbetrachtung ausschließlich das HOMO und somit verstärkt die Energielücke zwischen den beiden Grenzorbitalen.

Schema 2. Grenzorbitale von **1**

Im folgenden sind die Synthesen der Heptafulvene **3a–f** und Struktureigenschaften dieser Verbindungen beschrieben<sup>8)</sup>.

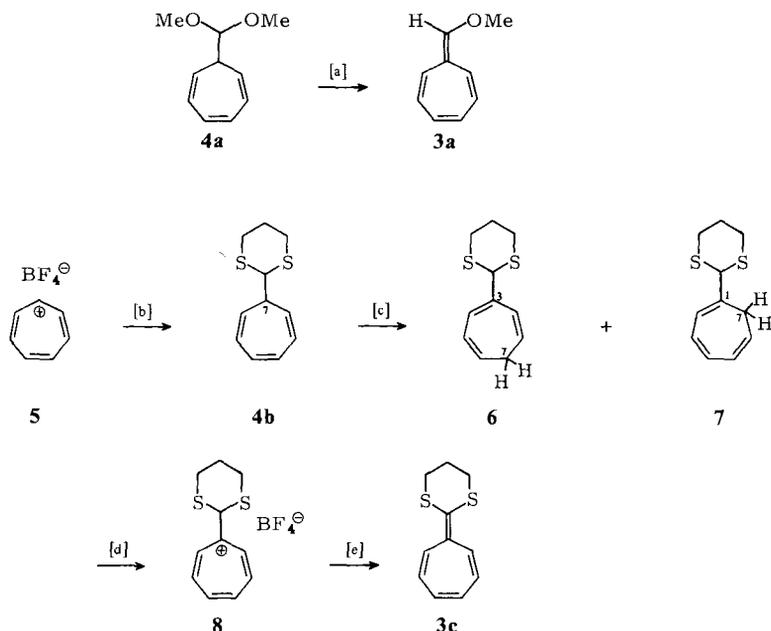
## Chemie

Für die Synthesen von **3** gibt es Randbedingungen: Die Heptafulvene **3** sind als Enol-ether oder Ketenderivate labil gegen protische Verbindungen und gegen Oxidationsmittel<sup>9)</sup>. Außerdem neigen Cycloheptatrienylcarbinyl-Kationen, die als Zwischenstufen

bei den Synthesen auftreten können, zur Ringverengung unter Bildung von Benzylderivaten<sup>10)</sup>. In Schema 3 und 4 sind die einzelnen Synthesewege zusammengestellt.

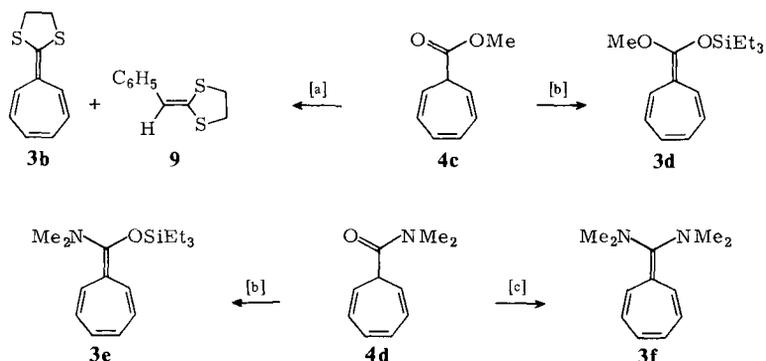
Schema 3. Synthesen von 8-Methoxyheptafulven **3a** und der Dithianverbindung **3c**

[a] Lithium-diisopropylamid (LDA), THF,  $-20^{\circ}\text{C}$ . – [b] Lithium-1,3-dithianid, THF,  $-60^{\circ}\text{C}$ . – [c] Toluol,  $160-180^{\circ}\text{C}$ . – [d] Triphenylmethylum-tetrafluoroborat,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$ . – [e] Diisopropylamin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^{\circ}\text{C}$ .



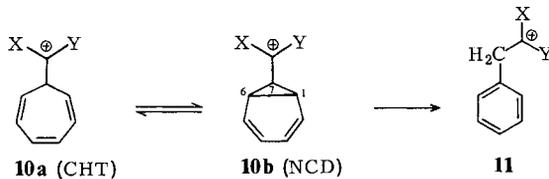
Schema 4. Synthesen von **3b** und **3d-f**

[a]  $(\text{Me}_2\text{AlSCH}_2)_2$  [aus  $\text{Me}_3\text{Al}$  und  $\text{HS}[\text{CH}_2]_2\text{SH}$ ] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ . – [b] 1. Lithium-diisopropylamid (LDA), THF,  $-70^{\circ}\text{C}$ . 2.  $\text{ClSiEt}_3$ , THF,  $-70^{\circ}\text{C}$ . – [c]  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ ,  $90^{\circ}\text{C}$ .

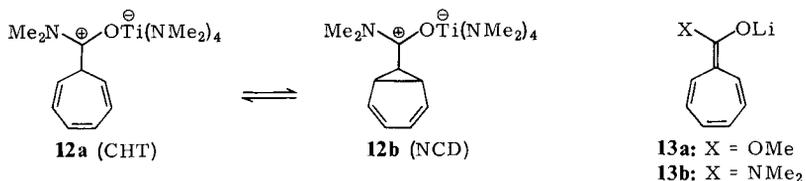


Wichtig für die Darstellung von **3a** war die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von LDA mit dem Acetal **4a** allmählich Rotfärbung erfolgt. Letztere ist ein Hinweis für den „Heptafulven-Chromophor“. Die präparativ ausgeführte Reaktion gibt Ausbeuten von über 90%. Es muß angenommen werden, daß im ersten Reaktionsschritt zunächst ein Cycloheptatrienid gebildet wird, das sich unter Eliminierung der Methoxygruppe stabilisiert (E1<sub>cb</sub>-Mechanismus)<sup>11</sup>. Das Cycloheptatrienid ist möglicherweise durch Komplexierung des Lithiums mit dem Carbanion und den beiden Methoxygruppen stabilisiert.

Die Übertragung der Methode zur Darstellung von Ketenthioacetalen aus Carbonsäureestern und Bis(dimethylaluminium)-1,2-ethandithiolat auf den Ester **4c** ergibt **3b** und **9** im Molverhältnis 7:3<sup>12</sup>. Die Bildung des Styrolderivats **9** zeigt, daß eine Intermediärstufe mit hoher positiver Ladung am exocyclischen Kohlenstoff durchlaufen werden muß. Dadurch wird das entsprechende Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht **10a** (CHT)  $\rightleftharpoons$  **10b** (NCD) zum Norcaradien verschoben, gleichzeitig werden die Bindungen C-7 – C-1 bzw. C-7 – C-6 geschwächt<sup>10,13</sup>.



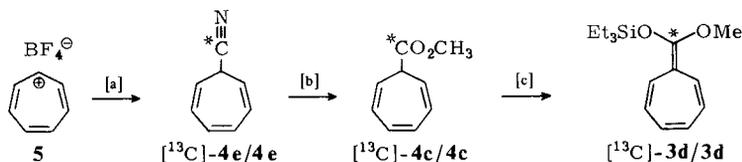
Für die Darstellung des Dithioheptafulvens **3c** erwies sich die in Schema 3 angegebene Reaktionsfolge als geeignet. Dabei zeigte sich, daß das Tropenylium-Salz **8** nicht direkt aus **4b** darstellbar ist, sondern **4b** zunächst in **6** und **7** umgelagert werden muß. Die Dehydrierung von **4b** mit Dichlordicyanbenzochinon (DDQ) war ohne Erfolg<sup>14</sup>. **3c** wird durch Amine stabilisiert, daher muß die Chromatographie über eine mit Diisopropylamin belegte Kieselgelsäule vorgenommen werden. Die Heptafulvene **3d** und **3e** entstehen über die lithiumorganischen Verbindungen **13** durch Silylierung<sup>15</sup>. Bei der Darstellung der Bis(dimethylamino)-Verbindung **3f** wurde die Ringverengung zur Benzylverbindung nicht beobachtet<sup>1a</sup>. Dies kann über Zwischenstufen der Struktur **12** gedeutet werden, bei denen die positive Ladung durch die Dimethylaminogruppen besser stabilisiert ist<sup>13</sup>.



[8-<sup>13</sup>C]Heptafulven <sup>13</sup>C-**3d** wurde nach dem in Schema 5 angegebenen Syntheseweg dargestellt. Die <sup>13</sup>C-Markierung wurde durch die Umsetzung von **5** mit Kaliumcyanid, das 30% K<sup>13</sup>CN enthielt, eingeführt<sup>16</sup>.

Schema 5. Synthese von **3d** mit  $^{13}\text{C}$  als exocyclischem Kohlenstoff

[a] KCN/ $\text{K}^{13}\text{CN}$  (70:30),  $\text{H}_2\text{O}$ . – [b] 1.  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ . 2.  $\text{H}_2\text{O}$ . – [c] 1. LDA, THF,  $-70^\circ\text{C}$ . 2.  $\text{ClSiEt}_3$ , THF,  $-70^\circ\text{C}$ .



## Strukturcharakterisierung

 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Im Heptafulven **1** und den C-8-substituierten Verbindungen ist die Absorption von C-7 im Vergleich zu C-8 normalerweise tieffeldverschoben<sup>17)</sup> oder die  $\delta$ -Werte von C-7 und C-8 sind sehr ähnlich<sup>18)</sup>. Insbesondere bei Verbindungen mit Akzeptorsubstituenten an C-8 sind  $\delta(\text{C-7})$  und  $\delta(\text{C-8})$  deutlich verschieden.

Um über die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Methode die Polarisierung im Grundzustand von **3** zu ermitteln, war es notwendig, möglichst alle Kohlenstoffe in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zuzuordnen. Schlüsselverbindung für die Zuordnung der einzelnen Signale in **3** ist  $[\text{}^{13}\text{C}]\text{-3d}$ : Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Isotopengemisches **3d** zeigt Abb. 1. Die Singulets bei 105.8 und 150.1 ppm entsprechen C-7 in  $[\text{7-}^{13}\text{C}]\text{-3d}$  bzw. C-8 in  $[\text{8-}^{13}\text{C}]\text{-3d}$ . Dabei ist  $[\text{7-}^{13}\text{C}]\text{-3d}$  zu ungefähr 1% und  $[\text{8-}^{13}\text{C}]\text{-3d}$  zu ungefähr 30% in dem Isotopengemenge-

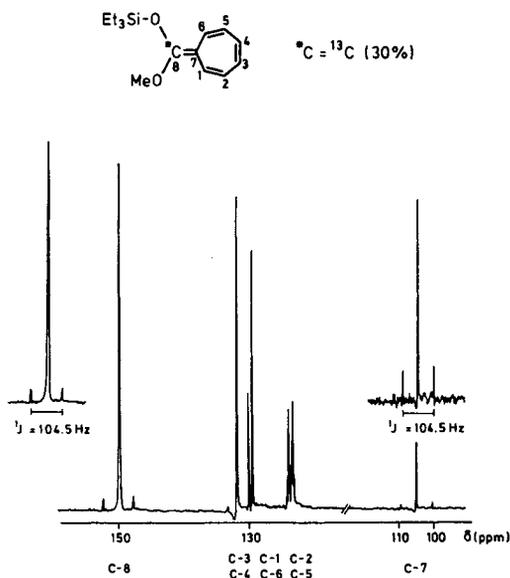


Abb. 1. Olefinischer Teil des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums der 8- $^{13}\text{C}$ -angereicherten Verbindung  $[\text{}^{13}\text{C}]\text{-3d/3d}$ , in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Aufnahmetechnik  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

misch von **3d** enthalten. Die Dubletts mit den chemischen Verschiebungen  $\delta(\text{C-7}) = 105.6$  und  $\delta(\text{C-8}) = 150.2$  entsprechen dem Isotopomeren  $[\text{7-}^{13}\text{C}, \text{8-}^{13}\text{C}]\text{-3d}$ , dessen Anteil ungefähr 0.3% ist. Die Kopplungskonstante zwischen C-7 und C-8 in  $[\text{7-}^{13}\text{C}, \text{8-}^{13}\text{C}]\text{-3d}$  beträgt 104.5 Hz.

Für die in Tab. 10 aufgeführte Zuordnung wurden im einzelnen folgende Kriterien berücksichtigt:

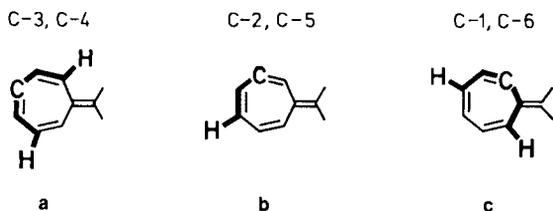
1. Die quartären Kohlenstoffe C-7 und C-8 wurden über  $[\text{13C}]\text{-3d}$  zugeordnet. In diesem hat das Tieffeldsignal die höhere Intensität und stammt somit von C-8.

2. Von C-1 bis C-6 weisen in  $[\text{13C}]\text{-3d}$  die beiden Kohlenstoffe bei höchstem Feld eine Kopplung zu C-8 auf, die einer *trans*- $^3J(\text{CC})$ -Kopplung entspricht. Diese Signale gehören somit zu C-2, C-5.

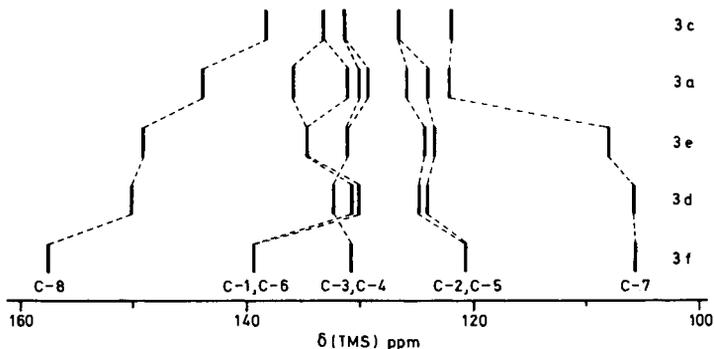
3. C-7 koppelt mit 2-H und 5-H und hat daher Tripletstruktur.

4. Die Signalstrukturen, die sich aus den „long range“-Kopplungen  $J(\text{CH})$  für C-1 bis C-6 ergeben, sind in Schema 6 dargestellt: Die vicinalen *trans*-oiden  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungen sind nach den  $^1J(\text{CH})$  Kopplungen die größten und bestimmen die Bandenstruktur im gated-Spektrum. Diese hat für C-3 bzw. C-4 (bei symmetrischer Substitution an C-8) aufgrund annähernd gleicher Kopplungen Tripletcharakter (a). Ähnliches gilt für C-1/C-6 (c). C-2 wird im gated-Spektrum in ein Dublett mit großer Kopplung  $^1J(\text{CH})$  und in ein Dublett mit kleiner Kopplung aufgespalten. Durch Kopplungen über zwei Bindungen wird die Bandenstruktur kompliziert.

Schema 6. Kopplungsmuster der Ringkohlenstoffe C-1 bis C-6 in Heptafulvenen



Schema 7. Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffe C-1 bis C-8 in den Heptafulvenen **3a** und **3e-f**



5. Bei den Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten an C-8 (**3a**, **3d** und **3e**) sollten sich die diastereotopen Kohlenstoffe C-1/C-6 bzw. C-2/C-5 stärker unterscheiden als C-3/C-4.

Schema 7 gibt eine Übersicht über die chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffe von **3a** – **f**. Die Zuordnung von C-2, C-5, C-7 und C-8 kann in allen Beispielen als gesichert angesehen werden, unsicher dagegen ist die Zuordnung von C-1, C-3, C-4 und C-6 in **3d** und **3e**.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen in **3** zeigen ebenfalls den signifikanten Einfluß der Substituenten an C-8. In der Bis(dimethylamino)-Verbindung **3f** absorbiert 1-H bis 6-H verglichen mit **3a** – **e** bei höherem Feld. Abb. 2 gibt einen Überblick über die Linienform des olefinischen Bereichs der an C-8 disubstituierten Verbindungen **3c** – **f**. Das „Dublett“ bei tiefstem Feld (z.B. in **3c** und **3d**) entspricht 1-H (6-H). Die Kopplungskonstante zu den benachbarten 2-H (5-H) liegt bei 10 – 12 Hz. Abb. 3 zeigt das 250-MHz-Spektrum von **3f**, zum Vergleich ist das durch Simulation erhaltene Spektrum angegeben<sup>19</sup>). In Tab. 1 sind die bei der Simulation eingesetzten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten aufgelistet.

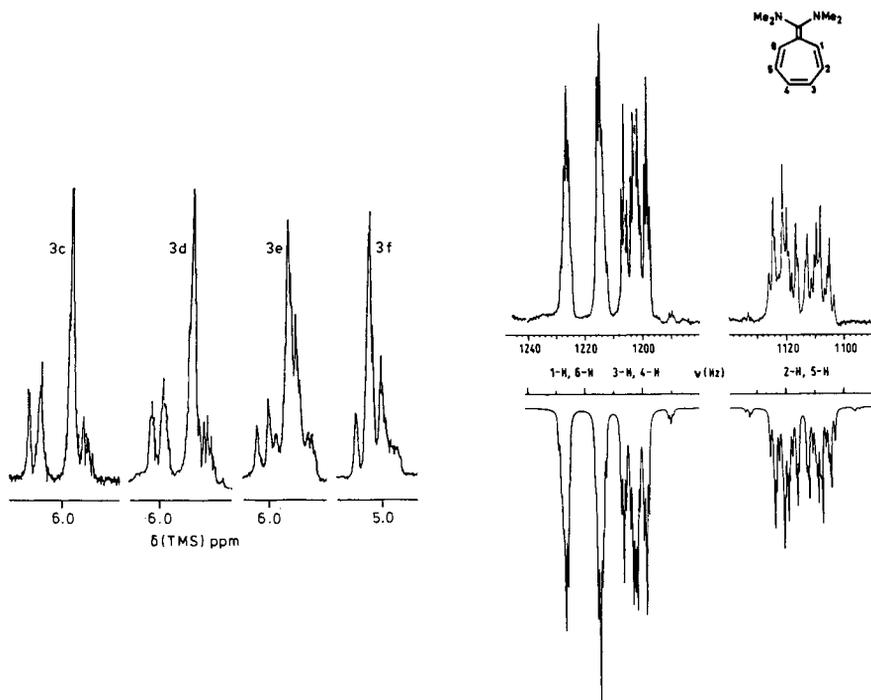


Abb. 2 (links). <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3c** – **f**: Ausschnitt mit den olefinischen Protonen (60 MHz, **3c** in CDCl<sub>3</sub>, **3d** – **f** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

Abb. 3 (rechts). 250-MHz-Spektrum – <sup>1</sup>H-NMR von **3f** in CDCl<sub>3</sub> (oben), Simulation (unten)

Tab. 1. Die bei der Simulation des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (250 MHz) von **3f** erhaltenen chemischen Verschiebungen und Proton-Proton-Kopplungskonstanten

	1-H, 6-H	2-H, 5-H	3-H, 4-H		
$\delta(\text{Hz})$	1219.5	1115.0	1201.8		
	1-H/2-H 5-H/6-H	1-H/3-H 4-H/6-H	1-H/4-H 3-H/6-H	1-H/5-H 2-H/6-H	
$J(\text{Hz})$	12.1	1.0	0.7	-0.3	
	1-H/6-H	2-H/3-H 4-H/5-H	2-H/4-H 3-H/5-H	2-H/5-H 3-H/4-H	
$J(\text{Hz})$	2.1	6.9	0.8	0.1	11.5

Die NMR-Spektren von **3** sind stark vom Lösungsmittel abhängig. Insbesondere Benzol bewirkt eine typische Hochfeldverschiebung (ASIS – Aromatic Solvent Induced Shift)<sup>20)</sup> für die Methylenprotonen des Dithiolanringes in **3b** und eine Aufspreizung der olefinischen Ringprotonen (Tab. 2).

Tab. 2. ASIS (Aromatic Solvent Induced Chemical Shift) in **3a** und **3b** (60-MHz-Spektrum),  $\delta$ -Werte (ppm)

<b>3a</b>	1-H, 6-H	2-H bis 5-H	$\text{OCH}_3$
in $\text{CDCl}_3$		4.9–6.0	3.59
in $\text{C}_6\text{D}_6$	5.8–6.2	4.0–5.4	3.04
<b>3b</b>	1-H, 6-H	2-H bis 5-H	$\text{CH}_2$
in $\text{CDCl}_3$		5.2–6.0	3.37
in $\text{C}_6\text{D}_6$	5.8–6.2	5.0–5.6	2.60

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3e** wurde im Temperaturbereich +30 bis +180°C aufgenommen (90 MHz, ohne Lösungsmittel). Die chemisch nichtäquivalenten Protonen 1-H und 6-H koaleszieren dabei nicht. Die Rotation um die Bindung C-7–C-8 ist somit langsam in der  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala, dagegen ist die Rotation um die C-8–N-Bindung schnell.

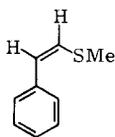
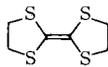
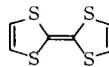
### Elektronenspektren

Die Heptafulvene **3** haben ausgeprägte Elektronendonoreigenschaften. In Tab. 3 ist das Photoelektronenspektrum von **3c** zusammen mit Ionisationsenergien vergleichbarer Verbindungen angegeben<sup>21)</sup>. Die niedrigste Ionisationsenergie in **3c** ist um 0.8 eV kleiner als in **1**<sup>22)</sup>.

Diese Ionisationspotentiale sind vergleichbar mit denen der Tetrathioethene **16** und **17** und deutlich kleiner als bei den Verbindungen **14** und **15**<sup>23-25</sup>, eine Isomerisierung von **3c** zum Styrolderivat vor der Aufnahme des Spektrums kann daher ausgeschlossen werden.

Tab. 3. Ionisationspotentiale von **3c** und vergleichbaren Verbindungen ( $I_p$  (eV))

<b>3c</b> <sup>21)</sup>	<b>1</b> <sup>22)</sup>	<b>14</b> <sup>23)</sup>	<b>15</b> <sup>24)</sup>	<b>16</b> <sup>25)</sup>	<b>17</b> <sup>25)</sup>
6.9	7.69	8.75	8.2	7.05	6.92
8.2	10.22		8.8	8.59	8.67
8.65	11.24		10.4	8.97	9.73
8.9				9.76	10.16
9.6					
10.0					

**14****15****16****17**

Die Absorptionsspektren der Fulvene **3** im ultravioletten und sichtbaren Bereich sind in drei Abschnitte unterteilbar:

Erstens ein kurzwelliger Absorptionsbereich zwischen 230 und 270 nm, zweitens eine Bande zwischen 280 und 380 nm. Diese beiden Absorptionen haben eine hohe Intensität. Eine breite Bande über 400 nm mit niedrigem Extinktionskoeffizienten wird in den Verbindungen **3a**, **3e** und **3f** nachgewiesen. Die Abb. 4 und 5 zeigen typische Merkmale der Elektronenspektren.

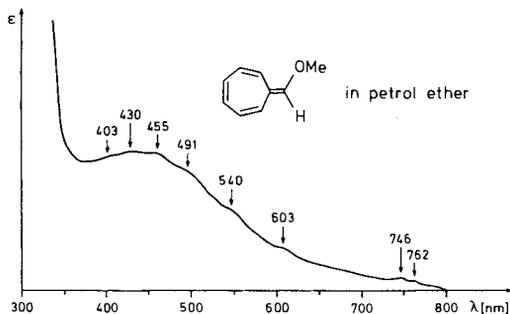
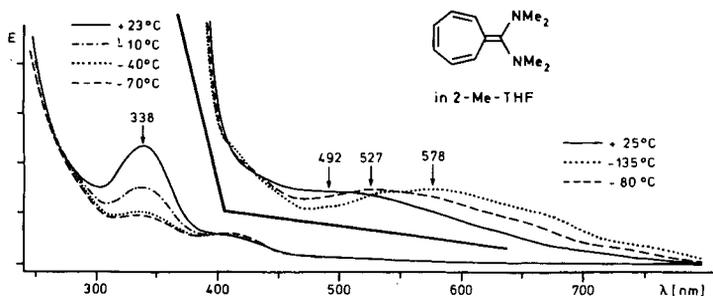


Abb. 4. Längstwellige Bande im Elektronenspektrum von **3a**

Durch die leicht erfolgende Hydrolyse von **3** und durch die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff sind quantitative Angaben über die Extinktion ungenau.

Bemerkenswert im UV/Vis-Spektrum von **3a** ist die Struktur der langwelligen Bande, die dem HOMO-LUMO-Übergang zuzuordnen ist. Eine ähnliche Bandenstruktur

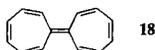
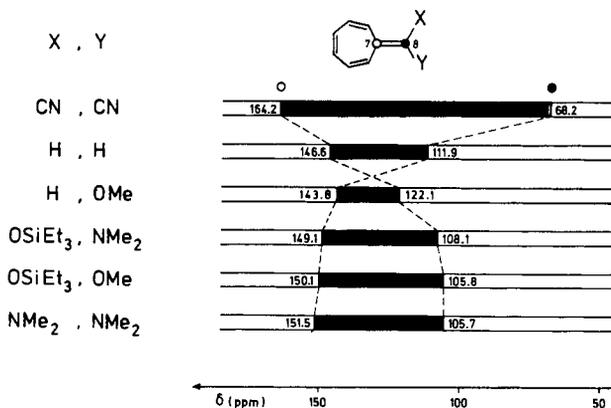
Abb. 5. Absorptionsspektrum von **3f**

rierung wird auch beim Heptafulven **1** gefunden<sup>2c</sup>). Das Elektronenspektrum von **3f** ändert sich mit der Temperatur (Abb. 5). Bei höherer Temperatur ist **3f** purpur, bei  $-170^{\circ}\text{C}$  dagegen wird die Verbindung blau.

### Einige Bemerkungen zu den Struktureigenschaften

Der Grundzustand von **1**, **2** und **3** ist charakterisiert durch die in Schema 8 zusammengestellten chemischen Verschiebungen von C-7 und C-8. In Heptafulvalen **18** ist die chemische Verschiebung der quartären Kohlenstoffe  $\delta = 129.5$ , dies entspricht etwa dem arithmetischen Mittel der chemischen Verschiebungen von C-7 und C-8 in den Heptafulvenen<sup>4d</sup>). In den Heptafulvenen mit normaler Ringpolarisation **2** ist  $\delta(\text{C-7}) > \delta(\text{C-8})$ , bei den Heptafulvenen mit inverser Ringpolarisation **3** gilt  $\delta(\text{C-8}) > \delta(\text{C-7})$ .

Schema 8. Chemische Verschiebungen der quartären Kohlenstoffe



Der Cycloheptatrienyliden-Strukturteil kann somit als Elektronendonator wie auch als Elektronenakzeptor wirken. Die Hückel-Regel hat bei diesen Verbindungen offensichtlich keine Bedeutung. Gründe dafür sind die Verringerung der Symmetrie und die Nichtplanarität des Siebenrings. Die Verbindungen **3** verhalten sich wie konjugierte Po-

lyene mit Bindungsalternanz, wobei die Kreuzkonjugation einen besonderen Einfluß auf das Gesamtelektronensystem hat: Ähnlich wie bei Butadien kann auch in **3** ein inverser SCS-Effekt (durch Substituenten induzierte chemische Verschiebung) festgestellt werden<sup>26)</sup>. Dieser Effekt zeigt sich dabei an den Kohlenstoffpaaren C-1/C-6 und C-2/C-5 und drückt sich durch verschiedene Steigungen der Korrelationsgeraden aus. In Abb. 6 sind  $\sigma^+$  ( $\sigma_{R^+}$ )-Konstanten gegen die chemischen Verschiebungen aufgetragen. Für die Substituentenkonstanten wurden die in Tab. 4 angegebenen Werte verwendet: Als  $\sigma^+$ -Wert (Ordinate) in Abb. 6 wurde das arithmetische Mittel der beiden  $\sigma^+$ -Werte der Substituenten an C-8 aufgetragen. Für den Dithianring in **3c** wurde der  $\sigma^+$ -Wert von zwei SMe-Resten angenommen. Für die OMe- und OSiEt<sub>3</sub>-Gruppen ist jeweils  $\sigma_{R^+}$  von OMe verwendet. Im Vergleich zu Butadien<sup>26)</sup> sind bei der Auftragung in Abb. 6 C-2/C-5 weniger empfindlich gegenüber den Substituentenkonstanten, dagegen werden C-1/C-6 in **3** stärker beeinflusst als die entsprechenden Kohlenstoffe bei den Butadienen.

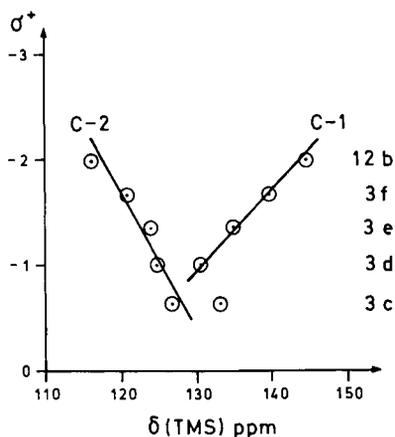


Abb. 6. Beziehung zwischen  $\delta$ -Werten und <sup>13</sup>C-SCS-Effekt an C-1 und C-2

Tab. 4. Substituentenkonstanten

$\sigma^+$	Lit.	$\sigma^+$	Lit.
-NMe <sub>2</sub>	27)	-SMe	27)
-O <sup>-</sup>	27)	-OMe	28)
		-1.01 ( $\sigma_{R^+}$ )	

Tab. 5. Kopplungskonstanten (in Hz) zwischen 2-H und 3-H in Siebenringverbindungen

Structure	$J$	Structure	$J$	Structure	$J$	Structure	$J$
	5.5		6.9		7.3		8.0
<b>19</b> <sup>29)</sup>		<b>3f</b> (Boot)		<b>20</b> <sup>30)</sup>		<b>2a</b> <sup>4b)</sup>	
$J$	5.5		6.9		7.3		8.0

Die Alternanz von Einfach- und Doppelbindungen im Siebenring von **3** ergibt sich aus den für **3f** in Tab. 1 zusammengestellten Kopplungskonstanten: Die Kopplung zwischen vicinalen Protonen an den CC-Doppelbindungen beträgt 12.1 bzw. 11.5 Hz. Die Kopplungskonstante zwischen 2-H und 3-H ( $J = 6.9$  Hz) zeigt, daß **3f** in der Bootkonformation vorliegen muß. Tab. 5 enthält die Kopplungskonstanten  $J(2\text{-H}/3\text{-H})$  einiger Siebenringverbindungen zum Vergleich.

In der Bootkonformation von Cycloheptatrien sind die Interplanarwinkel  $\alpha = 36.5^\circ$  und  $\beta = 40.5^\circ$ , die Kopplungskonstante zwischen 2-H und 3-H beträgt 5.5 Hz<sup>29,31</sup>). Die Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten fordert, daß die Abflachung der Bootform in der Reihenfolge



zunimmt. 8,8-Dicyanheptafulven (**2a**) ist im Festzustand planar<sup>4a,32</sup>).

Die Hückel-Näherung erfaßt einige charakteristische Eigenschaften der Heptafulvene **3**: 1. Durch die Substituenten an C-8 wird die Energiedifferenz der Grenzorbitale stark beeinflusst. 2. Die C-8-Substituenten haben einen starken Einfluß auf die Bindungsordnungen und Partialladungen im Siebenring. In Tab. 6 sind die Grenzorbitalenergien, berechnet mit der HMO-Methode unter Verwendung der in der Fußnote angegebenen Störungsparameter, angegeben. Schema 9 enthält die Bindungsordnungen und Partialladungen für die Verbindungen **2a** und **3f**.

Tab. 6. Grenzorbitalenergien  $\epsilon^a$ ) der Heptafulvene **1**, **2** und **3**<sup>b)</sup>

	X	Y	$\epsilon(\text{HOMO})$	$\epsilon(\text{LUMO})$	$\Delta\epsilon = \epsilon(\text{HOMO}) - \epsilon(\text{LUMO})$
<b>2a</b>	CN	CN	0.3863	-0.4450	0.8900
<b>1</b>	H	H	0.2163	-0.4450	0.6613
<b>3a</b>	H	OR	0.0000	-0.4450	0.4450
<b>3b, c</b>	SR	SR	-0.1056	-0.4450	0.3394
<b>3d</b>	OR	OR	-0.1312	-0.4450	0.3188
<b>3e</b>	OR	NR <sub>2</sub>	-0.1597	-0.4450	0.2903
<b>3f</b>	NR <sub>2</sub>	NR <sub>2</sub>	-0.1836	-0.4450	0.2664

a)  $\epsilon$ -Werte in  $\beta$ -Einheiten. – b) Für die Heteroatome wurden folgende Parameter verwendet:

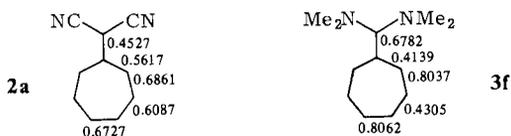
	$hx$	$Kcx$		$hx$	$Kcx$
N (NR <sub>2</sub> ):	1.5	1.0	O (OR):	2.0	1.0
N (C $\equiv$ N):	0.5	0.8	S (SR):	1.0	0.68

A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, 1. Aufl., S. 135, Verlag Wiley & Sons, London, New York; E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Band I, 1. Aufl., S. 155, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

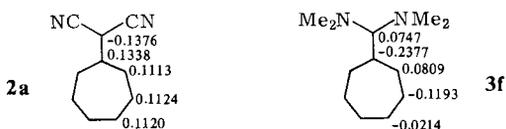
Die Bindungsordnungen von **2a** und **3f** zeigen die größere Bindungsalternanz zwischen C–C- und C=C-Bindungen in **3f**. Dies steht mit der gefundenen Nichtplanarität in Übereinstimmung. Die Partialladungen weisen auf die richtungsverschiedene Polarisierung der Verbindungen **2a** und **3f** im Grundzustand hin. Unter der Annahme der Korrelationsmöglichkeit von Elektronendichte und <sup>13</sup>C- $\delta$ -Werten bestätigt sich daraus,

Schema 9. Bindungsordnungen von **2a** und **3f**

$$\text{Bindungsordnungen } \left( P_{ab} = \sum_{j=1}^n 2 \cdot C_{ja} \cdot C_{jb} \right)$$



$$\text{Partialladungen } (\Delta q_v = 1 - q_v), \quad q_v = \sum_{j=1}^n 2 C_j^2$$



daß **2a** als Beispiel eines Heptafulvens mit normaler Ringpolarisation und **3f** mit inverser Ringpolarisation einzuordnen ist. Die gefundenen Partialladungen in **3f** bestätigen zudem noch die Zunahme der  $\delta$ -Werte in der Reihenfolge:  $\delta(\text{C-7}) < \delta(\text{C-2,5}) < \delta(\text{C-3,4}) < \delta(\text{C-1,6})$ .

Die Substituenten an C-8 in **1**, **2** und **3** beeinflussen die Energielücke zwischen HOMO und LUMO. In der Reihenfolge **2** > **1** > **3a** > **3f** nimmt die Energiedifferenz ab. 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**3f**) hat in der HMO-Näherung eine Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO von 0.2664  $\beta$ .

Die Erhöhung von  $\varepsilon(\text{HOMO})$  in **3f** im Vergleich zu **3a** ist mit der Bevorzugung der [8 + 2]-Cycloaddition in **3a** und des Einelektronentransfers in **3f** in Übereinstimmung<sup>1a,6d,6f</sup>. Außerdem sollte bei der Verminderung der Energiedifferenz der Grenzorbitale die Wahrscheinlichkeit der thermischen Besetzung von Triplettzuständen erhöht werden.

Diese Untersuchungen wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell gefördert. Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, und der *Deutschen Shell AG* danken wir für Chemikalienspenden. Bei den experimentellen Arbeiten war Frau *A. Hasenhündl* beteiligt. Für spektroskopische Messungen danken wir der Zentralen Analytik der Universität Regensburg: Dr. *K. Mayer* (MS), Dr. *T. Burgemeister* (NMR), Prof. *R. Gleiter*, Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg, danken wir für die PE-Spektren. Prof. *H.-D. Lüdemann* und Frau *I. Cuno*, Institut für Biophysik und physikalische Biochemie der Universität Regensburg, sind wir für die Hilfe bei der Simulation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **3f** zu großem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp.: unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin Elmer 325 und Beckman Modell IR-33. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T 60 Firma Varian, WM 250 und WH-90-Spektrometer der Firma Bruker-Physik; chemische Verschiebungen  $\delta$ (ppm), TMS  $\delta = 0$ . – Massenspektren: Varian MAT-CH-5. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: WH-90-Spektrometer der Firma Bruker Physik; chemische Verschiebungen  $\delta$ (ppm), TMS  $\delta = 0$ . – UV-Spektren: Beckman Acta M VI.

Die Synthesen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung (Petrolether, Toluol), Lithiumaluminiumhydrid (THF) oder Molekularsieben getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Der verwendete Petrolether hatte den Siedebereich 40–60°C. Diisopropylamin wurde mit  $\text{CaH}_2$  getrocknet.

*8-Methoxyheptafulven [7-(Methoxymethylen)-1,3,5-cycloheptatrien] (3a)*: Alle verwendeten Glasgeräte sind unter Stickstoff ausgeheizt, die Reaktion wird in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Zu einer auf –40°C (Aceton/Trockeneis-Bad) gekühlten Lösung von 5.6 ml (40 mmol) Diisopropylamin in 100 ml THF werden im Stickstoffstrom 23 ml einer 15proz. Lösung *n*-Butyllithium in Hexan ( $\approx 37$  mmol *n*-BuLi) gegeben. Anschließend wird die Lösung 30 min gerührt, wobei die Temp. auf –25°C steigt. Dann werden 5.0 g (30.1 mmol) Acetal **4a**<sup>33)</sup> zugegeben, worauf allmähliche Rotfärbung der Lösung eintritt. Es wird 20 min bei –25°C und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das THF wird bei 50°C Badtemp. i. Wasserstrahlvak. abgezogen, zum Rückstand werden 200 ml Petrolether gegeben. Das Gemisch wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann über eine Umkehrfritte unter Verwendung von „Cellite“ als Filtrierhilfe bei schwachem Vakuum filtriert. Das Lösungsmittel wird mit Wasserstrahlvak. abgezogen; zurück bleiben 3.6 g (90%) **3a** als rotes Öl. Das Produkt kann durch Kugelrohrdestillation i. Ölpumpenvak. gereinigt werden (Sdp. 100°C/0.05 Torr). Weitere analytische Daten Tab. 7–11.

*8,8-(Ethylendithio)heptafulven [2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1,3-dithiolan] (3b)*: 100 ml wasserfreies 1,2-Dichlorethan werden auf –30°C vorgekühlt. Hierzu werden auf einmal 10.5 ml einer 2.4 M Lösung von Trimethylaluminium in Hexan (25 mmol  $\text{AlMe}_3$ ) gegeben und anschließend 1.1 ml (25 mmol) 1,2-Ethandithiol in 20 ml wasserfreiem Dichlorethan im Verlauf von 1 h unter Beibehaltung der Temp. langsam zugetropft. Anschließend wird auf +50°C erwärmt und bei dieser Temp. im Verlauf von 1 h 1.78 g (11.9 mmol) 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäuremethylester (**4c**) in 20 ml wasserfreiem Dichlorethan gleichmäßig zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird noch 0.5 h bei 50°C gerührt, dann i. Wasserstrahlvak. eingeengt, ca. 100 ml Petrolether zugegeben und anschließend sehr langsam 3.0 ml (15 mmol)  $\text{O}_2$ -freies Methanol. Nach beendeter Zugabe wird noch bis zum Abklingen der Gasentwicklung gerührt, dann über eine Fritte abgesaugt und i. Wasserstrahlvak. bei 30°C Badtemp. eingeengt. Trocknen i. Ölpumpenvak. ergibt 1.68 g Rohprodukt, nach  $^1\text{H-NMR}$  zu 70% aus **3b** und zu 30% aus **9** bestehend. Ausb. 51% **3b**, das aus Petrolether oder Acetonitril in dunklen Nadeln mit Schmp. 97°C rein erhalten wird. Weitere analytische Daten Tab. 7–11.

*7-(1,3-Dithian-2-yl)-1,3,5-cycloheptatrien [2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-1,3-dithian] (4b)*: Zu 10.38 g (86.4 mmol) 1,3-Dithian in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) werden bei –40°C (Badtemp.) 48 ml *n*-Butyllithium-Lösung (15proz. in Hexan) unter Feuchtigkeitsausschluss zugetropft. Nach 1.75 h Rühren bei –25°C werden bei –60°C 15.62 g (87.8 mmol) Tropylium-tetrafluoroborat<sup>34)</sup> durch eine Feststoffbirne zugegeben. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Nach der Erwärmung auf Raumtemp. gießt man nach 30 min die Reaktionsmischung in 400 ml Wasser. Viermal wird mit Ether extrahiert, die etherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Dabei kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Rohausb. 17.76 g (96%) **4b**. Zur Analyse wird aus Methanol/Ether (4:1) umkristallisiert, Schmp. 52°C. – IR (KBr): 3040, 3010, 2940, 2900, 2860, 2820, 1400, 1375, 1255, 1200,

Tab. 7. Elementaranalysen und Massenspektren der Heptafulvene 3

Summenformel (Molmasse)		C	H	N	
<b>3a</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O (134.2)	Ber. 80.56 Gef. 79.90	7.51 7.62	134 (47%, M <sup>+</sup> ), 119 (100%, M - CH <sub>3</sub> ), 91 (55%, C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> )	
<b>3b</b>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> (194.3)	Ber. 61.81 Gef. 61.03	5.19 4.90	194 (7%, M <sup>+</sup> ), 193 (9), 192 (68), 163 (8), 132 (20), 88 (100)	
<b>3c</b>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub> (208.3)	Ber. 63.42 Gef. 63.05	5.81 5.85	208 (65%, M <sup>+</sup> ), 167 (9%, M - C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , <i>m</i> <sup>*</sup> = 134.1), 134 (100%, M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> , <i>m</i> <sup>*</sup> = 86.33; 167 - SH, <i>m</i> <sup>*</sup> = 107.52), 91 (7%, 167 - 74, <i>m</i> <sup>*</sup> = 49.58), 90 (23%, 134 - 44, <i>m</i> <sup>*</sup> = 60.45), 89 (14%, <i>m</i> <sup>*</sup> = 88.0)	
<b>3d</b>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si (264.2)	Ber. 68.19 Gef. 67.80	9.15 9.25		
<b>3e</b>	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> ONSi (277.5)	Ber. 69.26 Gef. 68.57	9.81 10.10	5.05 4.55	277 (<1%, M <sup>+</sup> ), 261 (<1), 246 (3), 233 (6), 217 (50), 189 (24), 163 (9), 161 (14), 159 (24), 132 (55), 103 (100), 91 (74), 75 (97)

Tab. 8. Infrarotspektren der Heptafulvene 3 (in cm<sup>-1</sup>)

<b>3a</b> <sup>a)</sup>	3025, 2930, 2830, 1660, 1610, 1565, 1460, 1430, 1240, 1135
<b>3b</b> <sup>b)</sup>	3000, 2920, 1935, 1630, 1570, 1490, 1410, 1310, 1275
<b>3c</b> <sup>b)</sup>	3020, 2930, 1570, 1420, 1275, 1243, 925
<b>3e</b> <sup>a)</sup>	3025, 2960, 2940, 2910, 2880, 2780, 1645, 1605, 1555, 1460, 1415, 1343, 1238, 1150, 1053, 818, 790, 730

a) Fl. Kap. - b) In KBr.

Tab. 9. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Heptafulvene 3 (60 MHz), Chemische Verschiebungen δ (in ppm)

<b>3a</b> <sup>a)</sup>	4.9 - 6.0 (m, 7H), 3.59 (s, 3H)
<b>3b</b> <sup>a)</sup>	5.20 - 6.00 (m, 6H, Olefin-H), 3.37 (s, 4H, CH <sub>2</sub> )
<b>3c</b> <sup>a)</sup>	6.45 (d, <i>J</i> = 11 Hz, 2H, 1-H u. 6-H), 5.90 u. 5.70 (m, 4H, 2-H bis 5-H), 2.90 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> ), 2.15 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )
<b>3d</b> <sup>b)</sup>	5.86 (d, m, <i>J</i> = 11 Hz, 2H, 1-H u. 6-H), 5.35 u. 5.10 (m, 4H, 2-H bis 5-H), 3.35 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 0.95 (m, 15H, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
<b>3e</b> <sup>b)</sup>	6.00 u. 5.65 (je d, m, <i>J</i> = 11.5 Hz, 1-H u. 6-H), 5.65 - 5.50 (m, 2H, 3-H u. 4-H), 5.45 - 5.20 (m, 2H, 2-H u. 5-H), 2.42 (s, 6H, NMe <sub>2</sub> ), 1.10 - 0.60 (m, 15H, SiEt <sub>3</sub> )

a) In CDCl<sub>3</sub>. - b) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Tab. 10.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3a–e**, in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Aufnahmetechniken: Breitbandenkopplung  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  und „gated decoupling“

	<b>3</b>	$\delta$ -Werte in ppm	$^1J_{\text{CH}}$ (Hz)	$^3J_{\text{CH}}$ (Hz)	$^2J_{\text{CH}}$ (Hz)	$J_{\text{CC}}$ (Hz)
C-1, C-6	<b>a</b> <sup>a)</sup>	131.1, 135.8				
	<b>b</b> <sup>b)</sup>	135.7	155.2	6.4	$\approx 2.0$	
	<b>c</b> <sup>c)</sup>	133.2	152	5		
	<b>d</b> <sup>d)</sup>	130.1, 130.6				
	<b>e</b> <sup>e)</sup>	134.6				
C-2, C-5	<b>a</b>	124.2, 125.9				
	<b>b</b>	125.1	157.6	9.0	3.3	
	<b>c</b>	126.7	152			
	<b>d</b>	124.2, 124.8				7.7
	<b>e</b>	123.5, 124.3				
C-3, C-4	<b>a</b>	129.4, 130.1				
	<b>b</b>	130.8	158.6	10.5	2.9	
	<b>c</b>	131.3	159	10		
	<b>d</b>	132.4				
	<b>e</b>	131.1				
C-7	<b>a</b>	122.1				
	<b>b</b>	126.7				
	<b>c</b>	121.7		4.4		
	<b>d</b>	105.8				104.5
	<b>e</b>	108.1				
C-8	<b>a</b>	143.8	180.0			
	<b>b</b>	131.0		4.3		
	<b>c</b>	138.2				
	<b>d</b>	150.1		3.8		104.5
	<b>e</b>	149.1				

a) 59.7 (OCH<sub>3</sub>). – b) 37.8 (CH<sub>2</sub>). – c) 25.0 (CH<sub>2</sub>); 29.7 (CH<sub>2</sub>). – d) 5.4 (CH<sub>3</sub>); 6.8 (CH<sub>2</sub>); 52.4 (OMe). – e) 5.6, 6.9 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 40.0 (NCH<sub>3</sub>).

Tab. 11. Elektronenspektren der Heptafulvene **3**

	Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max}}$ in nm (log $\epsilon$ )
<b>3a</b>	CH <sub>3</sub> CN	288, 450
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub> CN	245 (4.2), 255 (4.0), 266 (3.9), 322 (3.5)
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	239 (3.9), 262 (3.8), 325 (3.8)
<b>3c</b>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	212 (4.1), 242 (3.9), 337 (4.1) sehr breite Bande bis 600 nm
	THF	234, 305, 423
<b>3e</b>	Petrolether	232, 303, 406

1180, 1155  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.0$  (m, 3H, 7-H u.  $\text{CH}_2$ ), 2.8 (m, 4H, S– $\text{CH}_2$ ), 4.3 (d,  $J = 7$  Hz, 1H, C–H), 5.5 (m, 2H, 1-H u. 6-H), 6.2 (m, 2H, 2-H u. 5-H), 6.6 (m, 2H, 3-H u. 4-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_2$  (210.3) Ber. C 62.82 H 6.71 S 30.49 Gef. C 62.90 H 6.60 S 30.31

3-(1,3-Dithian-2-yl)-1,3,5-cycloheptatrien [2-(1,3,5-Cycloheptatrien-3-yl)-1,3-dithian] (**6**) und 1-(1,3-Dithian-2-yl)-1,3,5-cycloheptatrien [2-(1,3,5-Cycloheptatrien-1-yl)-1,3-dithian] (**7**): 15.8 g (75.1 mmol) **4b** werden in 100 ml Toluol im Autoklaven 3 h auf 170–180°C erhitzt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wird im Kugelrohrföfen bei 160°C/0.001 Torr destilliert. Das Produkt besteht aus ca. 70% **7** und 30% **6**. Ausb. 12.15 g (80.1%). – IR (fl. kap): 3020, 2940, 2890, 2830, 1420, 1275  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.0$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (t, 7-H in **6**), 2.45 (d, 7-H in **7**), 2.85 (4H, S– $\text{CH}_2$ ), 4.80 u. 4.85 (jeweils s, CH), 5.15–5.60 (m, 2H, olefin. Protonen), 5.95–6.85 (m, 4H, olefin. Protonen).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_2$  (210.3) Ber. C 62.82 H 6.71 S 30.49 Gef. C 62.91 H 6.84 S 30.28

(1,3-Dithian-2-yl)cycloheptatrienylum-tetrafluoroborat (**8**): 2.96 g (9.0 mmol) Trityltetrafluoroborat werden in 15 ml Dichlormethan gelöst. Unter Feuchtigkeitsausschluß werden bei 0°C 2.21 g (10.5 mmol) der Dithiane **6** (30%) und **7** (70%) in 10 ml Dichlormethan zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei an der Eintropfstelle sofort von Hellgelb nach Dunkelbraun. Nach 1.5 h werden bei –20°C (Badtemp.) 50 ml wasserfreier Ether zugetropft. An der Glaswand setzt sich dabei ein brauner Feststoff ab. Es wird dekantiert und das entstandene Triphenylmethan mit 20 ml Ether bei Raumtemp. extrahiert. Mit weiteren 20 ml Ether wird das Reaktionsprodukt 15 min zum Rückfluß erhitzt und dekantiert. Zurück bleibt ein braunes Pulver. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe erhält man 1.91 g (61% Rohausb.) **8**. Wegen der thermischen Instabilität wurde auf eine Reinigung verzichtet. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.82$  (s, 8-H), 9.25 (s, 1-H–6-H).

8,8-(Trimethylendithio)heptafulven [2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1,3-dithian] (**3c**): 3.30 g (32.7 mmol) Diisopropylamin werden in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan vorgelegt. Bei –70°C (Badtemp.) werden 3.94 g ( $\approx 13$  mmol) **8** in 100 ml Dichlormethan zugetropft. Mit 150 ml wasserfreiem Ether wird nach Erwärmen auf Raumtemp. das Diisopropylammoniumsalz ausgefällt. Nach Filtration wird über Kieselgel mit Toluol/5% Diisopropylamin chromatographiert. Das Heptafulven wird als dunkelrote Zone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt **3c** als rote Kristalle zurück, Ausb. 1.47 g (54%). Aus tiefsiedendem Petrolether Schmp. 45°C. Weitere analytische Daten Tab. 7–11.

8-Methoxy-8-(triethylsiloxy)heptafulven [(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)(methoxy)methoxy]triethylsilan (**3d**): In einem i. Vak. ausgeheizten 500-ml-Zweihalskolben werden 6.20 g (61.2 mmol) Diisopropylamin in 150 ml THF vorgelegt. Bei –45°C werden 40 ml *n*-Butyllithiumlösung (15proz. in Hexan) zugespritzt. 35 min wird zwischen –45 und –20°C gerührt, anschließend werden bei –70°C 9.11 g (60.5 mmol) 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester (**4c**)<sup>16</sup> in 30 ml THF während 10 min zugetropft. Die Lösung färbt sich dabei dunkelblau. 2 h wird bei –70°C (Badtemp.) gerührt, dann werden 10 ml (60.0 mmol) Chlortriethylsilan in 5 ml THF durch eine Spritze zugegeben. Sofortiger Farbumschlag nach Dunkelrot zeigt die Reaktion an. Das Reaktionsgemisch wird eingengt. Mit  $^1\text{H-NMR}$  wurde nachgewiesen, daß nahezu ausschließlich **3d** entstanden ist. Zur weiteren Reinigung wird ein Teil mit Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung filtriert und dann das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Durch Kugelrohrdestillation wird **3d** mit Sdp. 120°C/0.001 Torr erhalten. Weitere analytische Daten siehe Tab. 7, 9, 10.

8-Dimethylamino-8-(triethylsiloxy)heptafulven [1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-*N,N*-dimethyl-1-(triethylsiloxy)methanamin] (**3e**): In einem 500-ml-Zweihalskolben werden 6.20 g (61.0

mmol) Diisopropylamin in 150 ml THF bei  $-60^{\circ}\text{C}$  (Badtemp.) vorgelegt. 40 ml *n*-Butyllithium-Lösung (15proz. in Hexan) werden zugegeben und 1 h zwischen  $-60$  und  $-25^{\circ}\text{C}$  gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch werden 9.80 g (60 mmol) *N,N*-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carboxamid (**4d**) in 40 ml THF bei  $-70^{\circ}\text{C}$  (Badtemp.) zugetropft, dabei färbt sich die Reaktionslösung tief blau. Danach wird 1.5 h bei  $-70^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend 10 ml (60.0 mmol) Chlortriethylsilan zugegeben. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe in Dunkelrot um. Es wird weitere 4 h bei  $-70^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Lösung wird i. Vak. eingeengt und das Heptafulven mit Petrolether aufgenommen. In einer Vakuumfritte wird das ausgefallene Lithiumchlorid über Cellite abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird im Kugelrohrföfen bei  $120^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr destilliert. Dabei werden 12.0 g (71%) **3e** erhalten. – Weitere analytische Daten Tab. 7–11.

[Cyan- $^{13}\text{C}$ ]-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonitril ( $^{13}\text{C}$ -**4e**: $^{12}\text{C}$ -**4e** = 30:70): 11.30 g (63.5 mmol) **5** werden in 125 ml Wasser in einen Perforator gegeben. Eine Lösung von 4 g Kaliumcyanid ( $\text{K}^{13}\text{CN}/\text{K}^{12}\text{CN}$  = 30:70) in 50 ml Wasser wird unter Kühlung zugegeben. 2.5 h wird bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird Ether zugegeben und 2 h lang perforiert. Zur wäßrigen Phase wird nochmals 1 g **5** gegeben und weitere 4.5 h perforiert. Über Natriumsulfat wird die etherische Lösung getrocknet. Ausb. 6.75 g **4e** (94%). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3060, 3040, 3030, 2865, 2250  $^{12}\text{CN}$ , 2203  $^{13}\text{CN}$ , 1440, 1395, 695, 675  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 6.70 (m, 2H, 3-H u. 4-H), 6.25 (m, 2H, 2-H u. 5-H), 5.30 (m, 2H, 1-H, 6-H), 3.00 (td,  $J$  = 6 Hz,  $J$  = 9.7 Hz, 1H, 7-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 118 (33%,  $\text{M}^+$  von  $^{13}\text{C}$ -**4e**), 117 (99%,  $\text{M}^+$  von  $^{12}\text{C}$ -**4e**), 116 (69), 91 (21), 90 (100), 89 (59), 78 (4), 77 (9). –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten Tab. 12.

Tab. 12.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von  $^{13}\text{C}$ -**4c/4c** und  $^{13}\text{C}$ -**4e/4e**. Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Klammern

	$^{13}\text{C}$ - <b>4c/4c</b> <sup>a)</sup>	$^{13}\text{C}$ - <b>4e/4e</b> <sup>b)</sup>
C-1	117.7	116.0
C-6	(166 Hz)	(166.7 Hz)
C-2	125.7	127.4
C-5	(158 Hz)	(157.5 Hz)
C-3	131.1	131.4
C-4	(157 Hz)	(159.0 Hz)
C-7	44.2	29.4
	(133 Hz)	(138.8 Hz)
CN bzw. CO	172.8	119.3
OCH <sub>3</sub>	51.7	
	[146 Hz (q)]	

a)  $J(\text{C-7/C-8}) = 62.3$  Hz. – b)  $J(\text{C-7/C-8}) = 60.5$  Hz.

[Carboxy- $^{13}\text{C}$ ]-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester ( $^{13}\text{C}$ -**4c**: $^{12}\text{C}$ -**4c** = 30:70): 6.75 g (57.6 mmol) **4e** ( $^{13}\text{C}$ -**4e**: $^{12}\text{C}$ -**4e** = 30:70) werden in 30 ml Ether und 15 ml Methanol gelöst. Unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß wird 2 h trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die dabei entstandene braunviolette Lösung wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt (schwacher HCl-Strom) und 20 min trockener Stickstoff durchgeleitet. Bei  $-40^{\circ}\text{C}$  (Badtemp.) werden ca. 40 g Eis zugegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und perforiert mit Ether. Nach 2 h erhält man ca. 2 g, nach weiteren 3 h und teilweiser Neutralisation mit Kaliumhydrogencarbonat weitere 4 g des Esters. Hochvak.-Destillation im Kugelrohrföfen ergibt 5.44 g (63%) **4e**. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):

3020, 2950, 2840, 1730 ( $^{12}\text{C}$ O), 1692 ( $^{13}\text{C}$ O), 1595, 1430, 1393, 1210, 1190, 1160, 1108, 1035, 990, 935,  $700\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.60$  (m, 2H, 3-H u. 4-H), 6.20 (m, 2H, 2-H u. 5-H), 5.35 (m, 2H, 1-H u. 6-H), 3.75 (sd,  $J = 3.7\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.40 (td,  $J = 5.0\text{ Hz}$ ,  $J = 2.8\text{ Hz}$ , 1H, 7-H). – MS (70 eV):  $m/e = 151$  (6%,  $\text{M}^+$  von  $^{13}\text{C-4c}$ ), 150 (13%,  $\text{M}^+$  von  $^{12}\text{C-4c}$ ), 136 (1), 135 (2), 119 (5), 118 (8), 107 (2), 105 (1). –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten Tab. 12.

[8- $^{13}\text{C}$ ]-8-Methoxy-8-(triethylsiloxy)heptafulven ( $^{13}\text{C-3d}$ ,  $^{12}\text{C-3d}$ ): 3.85 g (38.0 mmol) Diisopropylamin werden in 120 ml THF in einem 250-ml-Zweihalskolben (i. Vak. ausgeheizt) gelöst. 24 ml *n*-Butyllithium-Lösung (15proz. in Hexan) werden bei  $-60^\circ\text{C}$  (Badtemp.) durch eine Spritze zugetropft. 1.25 h wird bei einer Temp. von maximal  $-25^\circ\text{C}$  metalliert. Anschließend gibt man 5.44 g (36.3 mmol) des  $^{13}\text{C}$ -angereicherten 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäure-methyl-esters **4c** in 20 ml THF durch eine Spritze zu (Badtemp.  $-75^\circ\text{C}$ ). Sofort färbt sich die Reaktionsmischung dunkelblau. 1.75 h wird zwischen  $-75$  und  $-35^\circ\text{C}$  gerührt. Dann werden bei  $-75^\circ\text{C}$  5.35 g (35.5 mmol) Chlortriethylsilan in 10 ml THF zugetropft, die blaue Farbe der Lösung schlägt dabei nach Dunkelrot um. Innerhalb von 1 h läßt man auf  $-25^\circ\text{C}$  erwärmen. An der Ölpumpe wird das Lösungsmittel abdestilliert (maximal  $0^\circ\text{C}$  Badtemp.). Das Heptafulven wird in Petrolether (tiefsiedend) aufgenommen und in einer Vakuumfritte über Cellite das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert. Nach NMR entsteht das Heptafulven  $^{13}\text{C-3d}/^{12}\text{C-3d}$  quantitativ. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3025, 2950, 2930, 2910, 2870, 2840, 1645, 1605, 1545, 1450, 1420, 1315, 1245, 1195, 1170,  $1075\text{ cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 266$  (1.9%,  $\text{M}^+$  von  $^{13}\text{C-3d}$ ), 265 (8.5%,  $\text{M}^+$  von  $^{12}\text{C-3d}$ ), 264 (13), 251 (3), 250 (12.5), 249 (23), 217 (4), 132 (14), 119 (6), 118 (11), 117 (24), 103 (100), 91 (40), 90 (15), 89 (21), 87 (13), 75 (86). –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten Tab. 10, Abb. 1.

- 1) <sup>1a)</sup> 8. Mitteilung in der Reihe „Fulvene mit inverser Ringpolarisation“: J. Daub, A. Hasenhündl und K. M. Rapp, Chem. Ber. **115**, 2643 (1982). – <sup>1b)</sup> 9. Mitteilung: W. Bauer und J. Daub, Tetrahedron Lett. **23**, 4773 (1982).
- 2) <sup>2a)</sup> W. v. E. Doering und D. H. Wiley, Tetrahedron **11**, 183 (1960). – <sup>2b)</sup> H. E. Zimmerman und L. R. Sousa, J. Am. Chem. Soc. **94**, 834 (1972). – <sup>2c)</sup> W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975).
- 3) Übersicht <sup>3a)</sup> E. D. Bergmann, Chem. Rev. **68**, 41 (1968). – <sup>3b)</sup> C. Jutz, Chem. Ber. **97**, 2050 (1964). – <sup>3c)</sup> T. Nozoe, Pure Appl. Chem. **28**, 239 (1971). – <sup>3d)</sup> H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **28**, 281 (1971). – <sup>3e)</sup> D. J. Bertelli, Top. Nonbenzenoid Aromatic Chem. **1**, 29 (1973). – <sup>3f)</sup> Y. Kitahara, Pure Appl. Chem. **44**, 833 (1975).
- 4) <sup>4a)</sup> H. Shimanouchi, T. Ashida, Y. Sasada, M. Kakudo, I. Murata und Y. Kitahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2322 (1966). – <sup>4b)</sup> D. J. Bertelli, T. G. Andrews jr. und P. O. Crews, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5286 (1969). – <sup>4c)</sup> R. Thomas und P. Coppens, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1800 (1972). – <sup>4d)</sup> R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W. v. Philipsborn, Angew. Chem. **86**, 595 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 551 (1974). – <sup>4e)</sup> H. Shimanouchi, Y. Sasada, C. Kabuto und Y. Kitahara, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 1267 (1974). – <sup>4f)</sup> H. Shimanouchi, Y. Sasada, C. Kabuto und Y. Kitahara, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 1273 (1974). – <sup>4g)</sup> H. J. Lindner, K. Hafner, M. Römer und B. v. Gross, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 731.
- 5) <sup>5a)</sup> Lit. <sup>3e)</sup>. – <sup>5b)</sup> B. A. Hess jr. und L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc. **93**, 305 (1971).
- 6) <sup>6a)</sup> K. M. Rapp und J. Daub, Tetrahedron Lett. **1976**, 2011. – <sup>6b)</sup> K. M. Rapp und J. Daub, Tetrahedron Lett. **1977**, 227. – <sup>6c)</sup> K. M. Rapp, T. Burgemeister und J. Rapp, Tetrahedron Lett. **1978**, 2685. – <sup>6d)</sup> A. Hasenhündl, K. M. Rapp und J. Daub, Chem. Lett. **1979**, 597. – <sup>6e)</sup> M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz und K. M. Rapp, Angew. Chem. **93**, 196 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 198 (1981). – <sup>6f)</sup> W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp und P. Schmidt, Tetrahedron Lett. **22**, 2977 (1981).
- 7) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. I und III, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 8) Ausschnitte aus: K. M. Rapp, Dissertation, Univ. Regensburg 1977; I. Betz, Zulassungsarbeit, Univ. Regensburg 1977; W. Bauer, Zulassungsarbeit, Univ. Regensburg 1978; W. Pickl, Dissertation in Planung, L. Jakob, Diplomarbeit, Univ. Regensburg 1982.

- 9) <sup>9a)</sup> *F. Effenberger*, *Angew. Chem.* **81**, 374 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 295 (1969).  
– <sup>9b)</sup> *P. Fischer* in *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues (S. Patai)*, Supplement E, Teil 2, S. 761, J. Wiley, Chichester 1980.
- 10) *W. Betz, J. Daub* und *K. M. Rapp*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2098.
- 11) *C. J. M. Stirling*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 198 (1979).
- 12) *E. J. Corey* und *A. P. Kozikowski*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 925.
- 13) <sup>13a)</sup> *W. Betz* und *J. Daub*, *Chem. Ber.* **107**, 2095 (1974). – <sup>13b)</sup> *W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp* und *J. J. Stezowski*, *Chem. Ber.* **115**, 99 (1982).
- 14) Vgl. auch: *R. Gompper* und *W. Reiser*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1263.
- 15) <sup>15a)</sup> *G. Stork*, *Pure Appl. Chem.* **43**, 553 (1975). – <sup>15b)</sup> *J. K. Rasmussen*, *Synthesis* **1977**, 91.
- 16) *W. Betz* und *J. Daub*, *Chem. Ber.* **105**, 1778 (1972).
- 17) <sup>17a)</sup> Lit. <sup>2c)</sup>. – <sup>17b)</sup> Lit. <sup>4d)</sup>. – <sup>17c)</sup> *K. Hafner, M. Römer, W. aus der Fünten, K. Komatsu, S. Tanaka* und *K. Okamoto*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 376. – <sup>17d)</sup> *L. Knothe* und *H. Prinzbach*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687.
- 18) <sup>18a)</sup> *K. Kato, Y. Kitahara, N. Morita* und *T. Asao*, *Chem. Lett.* **1977**, 873. – <sup>18b)</sup> *K. Komatsu, M. Fujimori* und *K. Okamoto*, *Tetrahedron* **33**, 2791 (1977).
- 19) Die Computer-Simulation wurde mit dem Programm LAOCOON WITH MAGNETIC EQUIVALENCE (LAME) durchgeführt.
- 20) <sup>20a)</sup> *P. Laszlo*, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectroscop.* **3**, 231 (1967). – <sup>20b)</sup> *J. Ronayne* und *D. H. Williams*, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2**, 83 (1969).
- 21) *R. Gleiter*, persönliche Mitteilung.
- 22) *E. Heilbronner*, unveröffentlicht, zitiert in *F. Marschner* und *H. Pohle*, *Tetrahedron* **34**, 105 (1978).
- 23) *H. Bock* und *G. Wagner*, *Angew. Chem.* **84**, 119 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 150 (1972).
- 24) *H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer* und *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **107**, 1869 (1974).
- 25) *A. J. Berlinsky, J. F. Carolan* und *L. Weiler*, *Can. J. Chem.* **52**, 3373 (1974); *R. Gleiter, E. Schmidt, D. O. Cowan* und *J. P. Ferraris*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2**, 207 (1973).
- 26) *O. Kajimoto* und *T. Fueno*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3329.
- 27) *A. J. Hoefnagel* und *B. M. Wepster*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5357 (1973).
- 28) *C. D. Johnson*, *The Hammett Equation*, S. 84, University Press, Cambridge 1973.
- 29) *H. Günther* und *R. Wenzl*, *Z. Naturforsch., Teil B* **22**, 389 (1967).
- 30) *D. J. Bertelli* in *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry (E. D. Bergmann* und *B. Pullman*, Hrsg.), Bd. III, S. 326, the Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1971.
- 31) *M. Traetteberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4265 (1964); vgl. Lit. <sup>13b)</sup>.
- 32) Über den Zusammenhang zwischen Konformation und Bildungsenthalpien in Heptafulven siehe: *H. J. Lindner*, *Tetrahedron* **37**, 535 (1981).
- 33) *A. C. Cope, N. A. Nelson* und *D. S. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1100 (1954).
- 34) *K. Conrow* in *Organic Syntheses, Coll. Vol. V*, S. 1138, J. Wiley, New York 1973.

[213/82]