

## Kreuzkonjugierte Enolate: Strukturcharakterisierung zweier Lithium-heptafulvenolate<sup>1)</sup>

Walter Bauer, Jörg Daub\* und Knut M. Rapp

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

Eingegangen am 18. August 1982

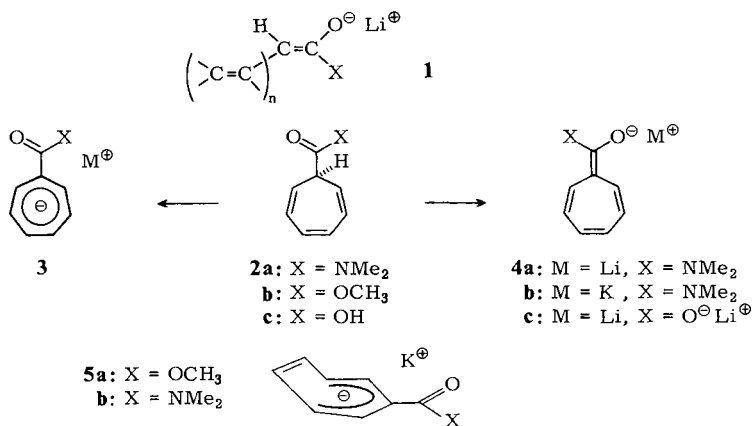
Die bei der Deprotonierung von *N,N*-Dimethylcycloheptatrien-7-carboxamid (**2a**) und Cycloheptatrien-7-carbonsäure (**2c**) entstehende Lithiumverbindung **4a** und Dilithiumverbindung **4c** werden spektroskopisch charakterisiert. **4a** und **c** sind Heptafulvene, d. h. das Lithium ist am Sauerstoff lokalisiert. Die Elektronenspektren von **4a** und **c** im Bereich 600–700 nm zeigen drei bzw. zwei Banden, deren Intensitäten von der Lösungsmittelzusammensetzung und der Temperatur abhängen. Die Lösung von **4c** in Tetrahydrofuran ist paramagnetisch. Die Strukturen der lithiumorganischen Verbindungen werden diskutiert.

### Cross Conjugated Enolates: Structure Characterization of Two Lithium Heptafulvenolates<sup>1)</sup>

When deprotonated, *N,N*-dimethylcycloheptatriene-7-carboxamide (**2a**) and cycloheptatriene-7-carboxylic acid (**2c**) yield the amide anion **4a** and the acid dianion **4c**. Due to the NMR spectra, **4a** and **c** have the heptafulvene structure with the lithium bound to oxygen. The electron spectra of **4a** and **c** show in the range 600–700 nm three and two signals, respectively. The spectra are temperature and solvent dependent. The THF-solution of **4c** is paramagnetic. The structures of the organolithium compounds are discussed.

Für Voraussagen über die Stereochemie der C–C-Verknüpfung kommt den Strukturen der Enolate **1** ( $n = 0$ ) besondere Bedeutung zu<sup>2)</sup>. Mit NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse wurden für Lithium-Enolat-Verbindungen tetramere Strukturen nachgewiesen. Niedermolekulare Verbindungen kommen ebenfalls vor<sup>3)</sup>.

Über Polyenolate **1** ( $n > 0$ ) ist bisher wenig bekannt. Eine spezielle Klasse dieser Polyenolate sind die durch Deprotonierung von Cycloheptatriencarbonsäure und deren Derivaten **2** zugänglichen Anionen<sup>4)</sup>. Diese können die Struktur akzeptorsubstituierter Cycloheptatrienyl-Anionen **3** besitzen, mit hoher Ladungsdichte im Siebenring. Das unsubstituierte Anion ( $C_7H_7^-$ ) ist instabil; die Stabilität wird durch Substituenten erhöht<sup>4,5)</sup>. Berechnungen zeigen, daß  $C_7H_7^-$  der  $D_{7h}$ -Symmetrie durch Verzerrung ausweicht und dabei ein stabilerer Singulett-Grundzustand entsteht<sup>6)</sup>. Falls die negative Ladung am exocyclischen Sauerstoff lokalisiert ist, liegt die Heptafulvenstruktur **4** mit starken Elektronendonorsubstituenten an C-8 vor. In diesen gekreuzt konjugierten Verbindungen muß dies, wie die Molekülorbital-Betrachtung zeigt, zu einer starken Verringerung der Energiedifferenz der Grenzorbitale gegenüber denen der unsubstituierten Verbindung führen (Schema 1)<sup>1)</sup>.

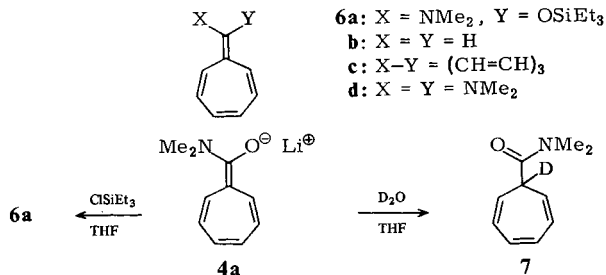


Ob **3** oder **4** vorliegt, wird durch das Metall-Ion und durch das Lösungsmittel mitbestimmt. In ersten Untersuchungen wurde durch NMR-Spektroskopie einer Lithiumverbindung die Struktur **4a** zugewiesen<sup>4a)</sup>. Für die bei der Umsetzung von **2a** und **b** mit Kaliumamid in Ammoniak entstehenden Anionen haben *Zwaard* und *Kloosterziel*<sup>4b)</sup> die Struktur **5** mit überwiegender Lokalisierung der negativen Ladung im Siebenring vorgeschlagen.

Im folgenden sind die spektroskopischen Eigenschaften der durch Deprotonierung von **2a** und **c** mit Lithiumbasen entstehenden Verbindungen durch NMR- und ESR-Spektroskopie und durch die Elektronenspektren charakterisiert<sup>7)</sup>.

### Lithium-8-(dimethylamino)heptafulven-8-olat (**4a**)

Die Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carboxamid (**2a**) mit Lithium-diisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^\circ\text{C}$  ergibt eine tiefviolette Lösung, die auch bei Raumtemperatur stabil ist. Chemisch ist die Anionbildung durch Silylierung zum Heptafulven **6a** und durch Deuterierung an C-7 unter Bildung von **7** nachgewiesen<sup>1)</sup>.



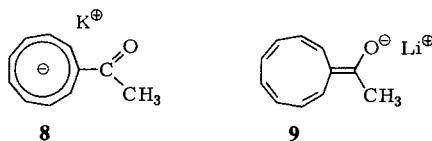
Nach den  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4a** hat die entstehende Verbindung die Heptafulvenstruktur, bzw. am Gleichgewicht zwischen dem Heptafulven **4a** und dem Cycloheptatrienyl-Anion **3** ( $M = \text{Li}, X = \text{NMe}_2$ ) ist die Heptafulven-Verbindung überwiegend beteiligt. Typische Merkmale dieser Struktur sind die chemischen Verschiebungen von C-7 und C-8. In Tab. 1 sind  $\delta(\text{C-7})$  und  $\delta(\text{C-8})$  der Lithiumverbindung **4a**,

der Heptafulvene **6** und der von *Zwaard* und *Kloosterziel*<sup>4b)</sup> dargestellten Kaliumverbindung aufgeführt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen von C-7 und C-8 in **4a, b** und den Heptafulvenen **6**

	<b>6b</b> <sup>8)</sup>	<b>6c</b> <sup>9)</sup>	<b>6d</b> <sup>10)</sup>	<b>4a</b>	<b>4b</b> <sup>4b)</sup>
$\delta$ (C-7)	146.6	129.5	105.7	98.8	91.2
$\delta$ (C-8)	111.9	129.5	151.5	165.3	161.6

Da die mittlere chemische Verschiebung von C-7 und C-8 sowohl der Lithiumverbindung **4a** als auch der Kaliumverbindung der mittleren chemischen Verschiebung von C-7 und C-8 in **6c** und den übrigen Heptafulvenen **6** entspricht, sind sowohl die Lithium- als auch die Kaliumverbindung vorwiegend durch die Heptafulvenstruktur zu beschreiben. Falls die ionogene Struktur **5a** zuträfe, sollte das Signal der C=O-Gruppe, verglichen mit der gefundenen chemischen Verschiebung, bei tieferem Feld erscheinen. Beispielsweise ist im Kaliumsalz **8**  $\delta$ (C-10) = 205.1 und in der Lithiumverbindung **9**  $\delta$ (C-10) = 146.8<sup>11)</sup>.



Weitere Anzeichen für die Lokalisierung der Metall-Ionen am Sauerstoff der Siebenringverbindungen sind die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der einzelnen Kohlenstoffe in den Paaren C-1/C-6 und C-2/C-5 sowohl in der Lithium- als auch in der Kaliumverbindung. Für die Heptafulvenstruktur **4a** spricht zudem, daß die Methylgruppen im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR ein Singulett geben. Die Rotationsbarriere um die C-8 – N-Bindung ist somit niedrig.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterscheiden sich die aus **2a** mit LDA bzw. KNH<sub>2</sub> entstehenden Verbindungen stärker. Tab. 2 enthält die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Lithium- und Kaliumverbindungen **4a, b**. Chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm (Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern)

	<b>4a</b>	<b>4b</b> <sup>4b)</sup>
1-H	5.20 (d; 11.5)	4.79 (d; 11.2)
6-H	4.89 (d; 11.5)	4.42 (d; 11.2)
2-H		
5-H	3.79 (dd; 11.5; 3.0)	3.10 (dd; 11.2; 4.0)
3-H		
4-H	4.36 (d; 3.0)	3.85 (d; 4.0)
NMe <sub>2</sub>	2.46 (s)	
Solvens	[D <sub>8</sub> ]THF	NH <sub>3</sub>

Danach sind beim Kaliumsalz **4b** (in Ammoniak) gegenüber der Lithiumverbindung **4a** (in THF) alle Ringprotonensignale hochfeldverschoben.

Anisotropieeffekte ergeben zwangsweise im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum größere Veränderungen des Spektrums. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann somit als Hinweis dafür gelten, daß in der Kaliumverbindung das Kontaktionenpaar mit der Heptafulvenstruktur und ein in geringer Konzentration vorkommendes lösungsmittelgetrenntes Ionenpaar im Gleichgewicht stehen.

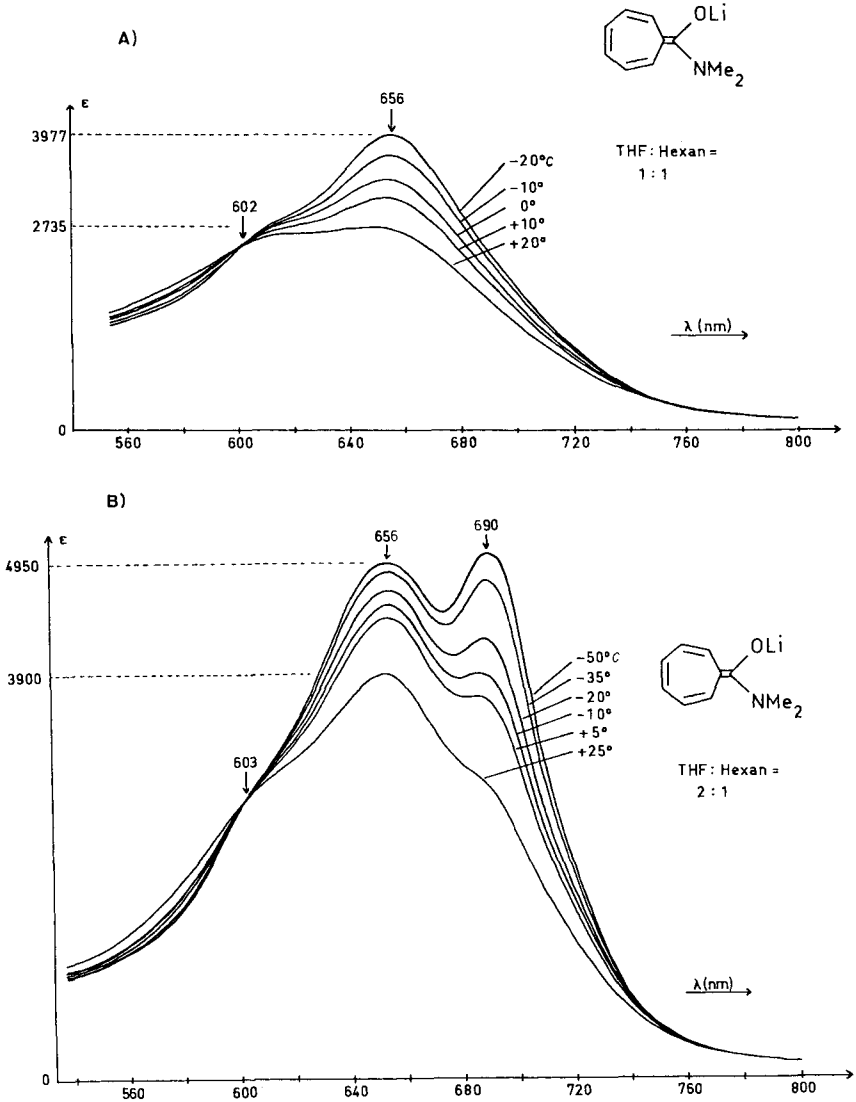


Abb. 1. Elektronenspektren von **4a** in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung und der Temperatur

Die Herstellung der Probenlösung der Lithiumverbindung für die Charakterisierung durch die Elektronenspektroskopie erfolgte aus **2a** mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan. Butyllithium wurde gegenüber dem Amid **2a** in großem Überschuß eingesetzt (Molverhältnis  $\approx 1000:1$ )<sup>12)</sup>. Die Bildung von **4a** verläuft mit *n*-Butyllithium deutlich langsamer als mit Lithium-diisopropylamid.

Abb. 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Elektronenspektren von **4a** bei verschiedener Lösungsmittelzusammensetzung: man beobachtet drei Absorptionsmaxima bei 610, 656 und 690 nm; die genaue Lage der 610-nm-Bande wurde durch eine Messung bei 50°C und über die bei der Bildung von **4a** aufgenommenen Spektren bestimmt. Im folgenden werden die einzelnen Banden mit  $E_{610}$ ,  $E_{656}$  und  $E_{690}$  bezeichnet.

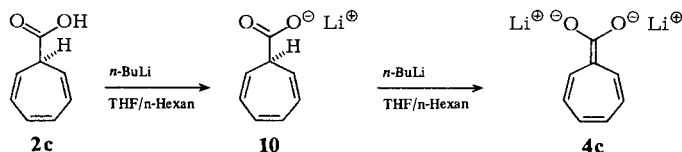
Das Intensitätsverhältnis der Maxima hängt von der Temperatur sowie vom Verhältnis des schwach polaren (THF) zum unpolaren Lösungsmittel Hexan ab. Zunehmende Solvenspolarität erhöht zunächst (bei Raumtemp.) das Verhältnis  $E_{690}$  und  $E_{656}$  gegenüber  $E_{610}$ . Weitere Erhöhung des Tetrahydrofuran-Anteils auf 6:1 führt wieder zur Abnahme von  $E_{690}$ , während das Verhältnis  $E_{656}:E_{610}$  etwa konstant bleibt. Erniedrigung der Temperatur führt in allen Fällen zur Erhöhung von  $E_{690}$  und  $E_{656}$  gegenüber  $E_{610}$ . Isosbestische Punkte treten auf (z. B.  $\lambda = 602$  nm).

### Dilithium-heptafulven-8,8-diolat (**4c**)

Die Umsetzung von 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäure (**2c**) mit Lithium-diisopropylamid/Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ\text{C}$  führt wie bei Säureamid **2a** zu einer tiefblauen Lösung. Allerdings reicht die Basizität von LDA nicht aus, um aus **2c** quantitativ die Dilithiumverbindung herzustellen<sup>13)</sup>.

Die Probenlösung für das NMR-Spektrum des Dianions von **2c** wurde daher durch Umsetzung von **2c** in Hexan/Tetrahydrofuran mit zwei Moläquivalenten *n*-Butyllithium<sup>14)</sup> hergestellt. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und durch  $[\text{D}_8]\text{THF}$  ersetzt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der olivgrünen Lösung (60 MHz,  $33^\circ\text{C}$ ) sind außer den Signalen für das Lösungsmittel keine Absorptionen festzustellen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt außer den Signalen von Tetrahydrofuran stark verbreiterte Banden im Olefinbereich, die durch das Integral angezeigt werden. Die Probenlösung enthält also paramagnetische Substanzen, was auch das ESR-Spektrum erweist. Erste Messungen der Dilithiumverbindung **4c** in Tetrahydrofuran zeigen ein nicht aufgelöstes Multiplett mit einer Linienbreite von 40 G.

Die Probenlösung für die Messung der Elektronenspektren wurde wie beim Säureamid **2a** bereitet. Die Intensitätszunahme der Grünfärbung erfolgt hier langsamer als beim Säureamid; dies ist nach dem Brønsted-Katalysegesetz erklärbar: Der  $\text{pK}_a$ -Wert des Lithiumcarboxylats **10**, das bei Kontakt mit *n*-Butyllithium sofort gebildet wird, ist gegenüber dem des Säureamids **2a** erhöht, entsprechend ist die kinetische Acidität herabgesetzt.



Die temperaturabhängigen Spektren von **4c** wurden in Tetrahydrofuran/Hexan (2:1) aufgenommen (Abb. 2). Wie bei **4a** erscheinen Maxima bei 610 und 654 nm, während die langwellige 690-nm-Absorption fehlt und auch beim Abkühlen nicht auftaucht. Die relative Intensität verschiebt sich bei tiefen Temperaturen zugunsten von  $E_{654}$ ; isosbestische Punkte liegen bei 561 und 591 nm.

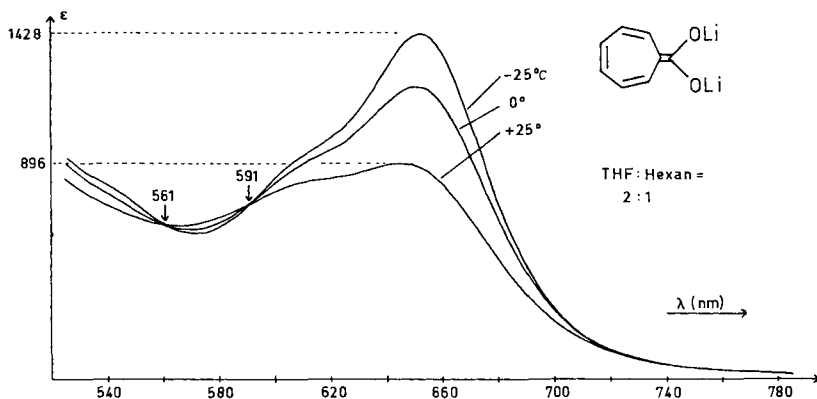


Abb. 2. Elektronenspektrum von **4c** bei verschiedenen Temperaturen in Tetrahydrofuran/*n*-Hexan (2:1)

### Weitere Auswertung der Elektronenspektren

Bei den im sichtbaren Teil der Elektronenspektren (600–700 nm) von **4a** und **c** beobachteten Banden muß es sich um Elektronenübergänge im  $\pi$ -System handeln. Im Vergleich zu den neutralen Heptafulvenen **6a** und **d** sind die Absorptionen deutlich bathochrom verschoben<sup>1)</sup>. Eine weitere Zuordnung der Banden ermöglichen die in Tab. 3 aufgeführten experimentellen Daten; dabei werden die Intensitäten als zusätzliches Kriterium verwendet.

Tab. 3. Absorptionen der Anionen **4** und der Heptafulvene **6** im Elektronenspektrum

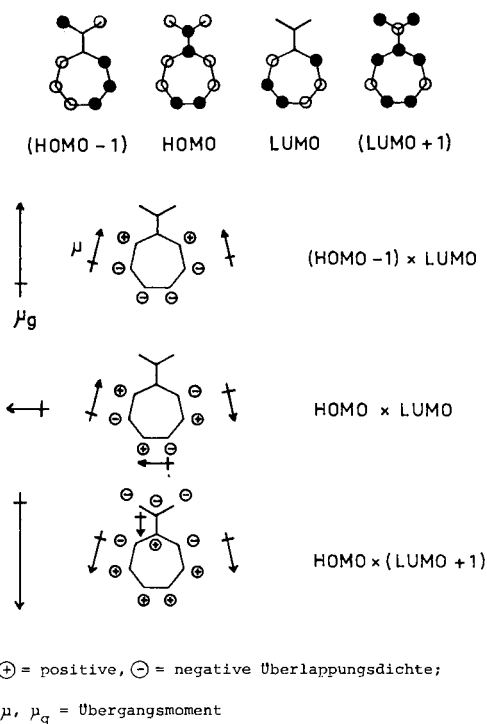
	<b>4a</b> <sup>a)</sup>	<b>4c</b> <sup>b)</sup>	<b>6a</b> <sup>c)</sup>	<b>6d</b> <sup>c)</sup>
$\lambda_{\max}$	656 (3.7)	654 (3.15)	437 (< 2)	430 (2.45)
(log $\epsilon$ )			306 (3.9)	335 (3.4)
Lösungsmittel	THF/Hexan (2:1)	THF/Hexan (2:1)	THF	Diethylether

a) – 50°C. – b) – 25°C. – c) Raumtemp.

In 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**6d**) ist der  $\epsilon$ -Wert der längstwelligsten Bande ( $\lambda_{\max} = 430$  nm) etwa um den Faktor 10 kleiner als für  $E_{656}$  in **4a**. Die Extinktion der entsprechenden Bande im Heptafulven **6a** ist noch kleiner. Dagegen liegen die Intensitäten der Banden in den Lithiumverbindungen **4a** und **c** im Bereich der Intensitäten der Banden bei 300–340 nm in **6a** und **d**. In den Heptafulvenen **6** besitzt die breite und we-

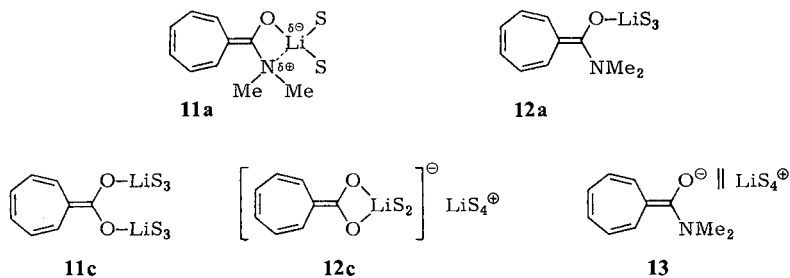
nig intensive Bande über 400 nm einen hohen Anteil des HOMO-LUMO-Übergangs ( $\pi_6 \rightarrow \pi_7$ ). Die geringe Intensität ergibt sich durch das kleine Übergangsmoment  $\mu_g$ <sup>15)</sup> (Schema 1). Der Übergang im Bereich 300–340 nm entspricht nach gleichen Überlegungen vorwiegend dem HOMO  $\rightarrow$  (LUMO + 1)-Übergang  $\pi_6 \rightarrow \pi_8$ . Dafür ergibt die Multiplikation der Ausgangs- und Zielmolekülorbitale ein großes Übergangsmoment. Die hier für die Lithiumverbindungen **4a** und **c** untersuchten Banden zwischen 600 und 700 nm im Elektronenspektrum müssen somit ebenfalls einem Übergang mit hohem HOMO  $\rightarrow$  (LUMO + 1)-Anteil zugeordnet werden.

Schema 1

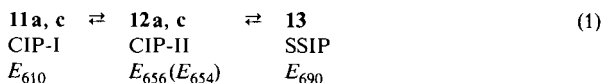


### Einige Bemerkungen zu den Molekülstrukturen

Nach den NMR-Spektren liegt **4a**, wie auch andere Lithiumenolate von Ketonen<sup>16)</sup>, bei diesen Konzentrationsverhältnissen überwiegend als Kontaktionenpaar vor. Die Kontaktionenpaare von **4** sollten durch die Donoreigenschaften des Heptafulven-Strukturteils im Vergleich zu **9**<sup>11)</sup> noch stabiler sein. Bei geringeren Konzentrationen wird, wie die Elektronenspektren zeigen, das Strukturverhalten vielfältiger. Gl. (1) gibt eine Beschreibung dafür. Dabei stehen zwei Kontaktionenpaare (CIP) mit einem solvensgetrennten Ionenpaar (SSIP) im schnellen und dynamischen Gleichgewicht.



S = Solvens



Die Zuordnung der Absorptionen zu den einzelnen Ionenpaarspezies erfolgt aufgrund von Analogieschlüssen und thermodynamischen Überlegungen<sup>17)</sup>. Das SSIP muß bei niedrigster Energie absorbieren. Für die Zuordnung von  $E_{690}$  als SSIP spricht auch die Zunahme bei Temperatursenkung. Im Vergleich zum Kontaktionenpaar hat demnach die Spezies **13** eine kleinere Enthalpie. Offensichtlich fehlt bei dem Liganden „Dianion“ das entsprechende solvens-getrennte Ionenpaar.

Der Paramagnetismus der Dilithiumverbindung **4c** kann in das Konzept der „Verminderung der Differenz der Grenzorbitalenergien“ in Heptafulvenen mit inverser Ringpolarisation eingeordnet werden: In **4c** ist die Energielücke zwischen den Grenzorbitalenergien stark verringert. In **4c** sollte somit die Möglichkeit zur Besetzung von Diradikalzuständen am besten gegeben sein<sup>1)</sup>.

Die Untersuchungen wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Verband der Chemischen Industrie* finanziell gefördert. W. B. dankt dem *Verband der Chemischen Industrie* für ein Stipendium. Dr. *T. Burgemeister* (NMR) und Prof. *J. Hüttermann* (ESR) danken wir für spektroskopische Messungen.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: T 60 Fa. Varian, WH-90 Fa. Bruker Physik. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: WH-90 Fa. Bruker Physik. – UV/Vis-Spektren: Acta M VI Fa. Beckman mit variabler Temperaturzelle. – ESR-Spektren: ER-240 Fa. Bruker.

Alle Glasgeräte wurden mehrfach unter Reinstickstoff oder im Hochvakuum ausgeheizt. Tetrahydrofuran wurde über Lithiumaluminiumhydrid, Diisopropylamin über Calciumhydrid getrocknet und frisch vor Verwendung destilliert. *n*-Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) und [D<sub>8</sub>]THF wurden in handelsüblicher Form (Merck) eingesetzt.

<sup>13</sup>C-/<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von *Lithium-8-(dimethylamino)heptafulven-8-olat* (**4a**): 360 mg (3.5 mmol) Diisopropylamin werden in 10 ml Tetrahydrofuran unter Luftausschluß bei –60 °C mit 2 ml (3.3 mmol) *n*-Butyllithiumlösung (15proz. in Hexan) versetzt. Während des Erwärms auf 0 °C zieht man i. Vak. die Lösungsmittel ab. 2 h wird i. Hochvak. bei 0 °C getrocknet. Zu dem



entstandenen Pulver wird bei  $-65^{\circ}\text{C}$  1 ml  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran gegeben, anschließend setzt man eine Lösung von 460 mg (2.8 mmol) *N,N*-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carboxamid (**2a**)<sup>18</sup> in 1 ml  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran zu. Während 45 min wird auf  $-10^{\circ}\text{C}$  erwärmt und die Lösung unter Luftausschluß in die Meßröhrchen übergeführt.

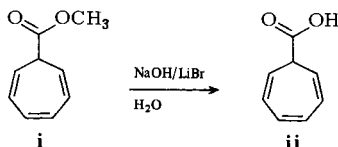
*UV/VIS-Spektrum von 4a*: 19.5 mg (119.5  $\mu\text{mol}$ ) **2a**<sup>18</sup> werden in 1.272 g (1.43 ml) Tetrahydrofuran gelöst. In einer Quarzküvette ( $d = 1$  cm) werden 3.0 ml Tetrahydrofuran/*n*-Butyllithiumlösung (15proz. in Hexan) (2: 1, v/v) vorgelegt (= Referenzlösung). Unter Luftausschluß werden 20 ml der **2a**-Lösung zum Küvetteninhalt gegeben. Konzentration des Säureamids  $5.57 \cdot 10^{-4}$  M. Die Bildung des Anions (erkennbar an der intensiver werdenden Blaugrünfärbung) ist nach 2 h bei  $+20^{\circ}\text{C}$  vollständig (UV-Monitor). Die Darstellung der Lösungen mit anderem Tetrahydrofuran/Hexan-Verhältnis erfolgt analog. Konzentration des Säureamids in Abb. 1 A  $2.64 \cdot 10^{-4}$  M<sup>19</sup>).

*<sup>13</sup>C-/<sup>1</sup>H-NMR- und ESR-Spektren von Dilithium-heptafulven-8,8-diolat (4c)*: Zu einer Lösung von 630 mg (4.63 mmol), 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäure (**2c**)<sup>18</sup> in 10 ml Tetrahydrofuran wird unter starkem Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  von 6.0 ml (9.84 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (15proz. in Hexan) die erste Hälfte langsam (15 min), die zweite Hälfte rasch zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zieht man unter Erwärmen auf Raumtemp. die Lösungsmittel i. Vak. ab und trocknet den Rückstand 30 min i. Hochvakuum. Unter Stickstoff werden 3.0 ml  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran und 20 Tropfen Tetramethylsilan zugesetzt, und die homogene Lösung wird unter Stickstoff in die Meßröhrchen übergeführt.

*UV/VIS-Spektren von 4c*: Zu 30  $\mu\text{l}$  einer Lösung von 21.8 mg (160  $\mu\text{mol}$ ) **2c**<sup>18</sup> in 1.645 g (1.85 ml) Tetrahydrofuran in einer Quarzküvette ( $d = 1$  cm) werden unter Luftausschluß 3.0 ml Tetrahydrofuran/*n*-Butyllithiumlösung (15proz. in Hexan) (2: 1, v/v) (Referenzlösung) gegeben. Die Bildung des Dianions **4c** verläuft innerhalb 4.5 h (UV-Monitor). Konzentration der Carbonsäure  $8.57 \cdot 10^{-4}$  M.

- 1) Fulvene mit inverser Ringpolarisation, 11. Mitteilung; 10. Mittel.: *W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. M. Rapp*, Chem. Ber. **116**, 1154 (1983).
- 2) Vgl. *C. H. Heathcock*, Science **214**, 395 (1981).
- 3) <sup>3a)</sup> *L. M. Jackman und B. C. Lange*, Tetrahedron **33**, 2737 (1977). – <sup>3b)</sup> *R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach und J. D. Dunitz*, Helv. Chim. Acta **64**, 2617 (1981).
- 4) Synthese und Struktur: <sup>4a)</sup> *K. M. Rapp, T. Burgemeister und J. Daub*, Tetrahedron Lett. **1978**, 2685. – <sup>4b)</sup> *A. W. Zwaard und H. Kloosterziel*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **100**, 126 (1981). Dimerisierung und Aldoladdition: <sup>4c)</sup> *W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp und P. Schmidt*, Tetrahedron Lett. **1981**, 2977. – <sup>4d)</sup> *W. Bauer und J. Daub*, Tetrahedron Lett. **23**, 4773 (1982).
- 5) <sup>5a)</sup> *H. J. Dauben und M. R. Rifi*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3041 (1963). – <sup>5b)</sup> *W. v. E. Doering und P. P. Gaspar*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3043 (1963). – <sup>5c)</sup> *R. Breslow und H. W. Chang*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2200 (1965). – <sup>5d)</sup> *N. L. Bauld und M. S. Brown*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5417 (1967). – <sup>5e)</sup> *R. Breslow*, Acc. Chem. Res. **6**, 393 (1973). – <sup>5f)</sup> *S. W. Staley und A. W. Orvedal*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1618 (1974). – <sup>5g)</sup> *A. W. Zwaard und H. Kloosterziel*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 391.
- 6) <sup>6a)</sup> *M. J. S. Dewar und N. Trinajstić*, Tetrahedron **26**, 4269 (1970). – <sup>6b)</sup> *A. W. Zwaard, A. M. Brouwer und J. J. C. Mulder*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **101**, 137 (1982).
- 7) Ausschnitte aus: <sup>7a)</sup> Dissertation *K. M. Rapp*, Univ. Regensburg 1978. – <sup>7b)</sup> Zulassungsarbeit *W. Bauer*, Univ. Regensburg 1978. – <sup>7c)</sup> Dissertation *W. Bauer*, Univ. Regensburg 1982.
- 8) *R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W. v. Philipsborn*, Angew. Chem. **86**, 595 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 551 (1974).
- 9) *K. Kato, Y. Kitahara, N. Morita und I. Asao*, Chem. Lett. **1977**, 873.
- 10) *J. Daub, A. Hasenhündl und K. M. Rapp*, Chem. Ber. **115**, 2643 (1982).
- 11) *G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel und R. Eiben*, Chem. Ber. **115**, 3167 (1982).
- 12) Vgl. *H. E. Zaugg und A. D. Schaefer*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1857 (1965).
- 13) *W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp und J. J. Stezowski*, Chem. Ber. **115**, 99 (1982).

- 14) Nach Zugabe von  $D_2O$  zu der nach diesem Verfahren dargestellten Dilithiumverbindung erhält man quantitativ die Carbonsäure **2c** mit 94proz. Deuterium an C-7. Über weitere Reaktionen von **4c** s. Lit.<sup>13)</sup>
- 15) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 16) H. O. House, A. Prabhu und W. V. Phillips, J. Org. Chem. **41**, 1209 (1976).
- 17) Vgl. <sup>17a)</sup> P. L. Creger, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1397 (1970). – <sup>17b)</sup> P. E. Pfeffer und L. S. Silbert, J. Org. Chem. **36**, 3290 (1971). – <sup>17c)</sup> A. P. Krapcho und E. A. Dundulis, J. Org. Chem. **45**, 3236 (1980). – <sup>17d)</sup> T. E. Hogen-Esch, Adv. in Phys. Org. Chem. **15**, 153 (1977).
- 18) W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. **105**, 1778 (1972); W. Betz, J. Daub und K. M. Rapp, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 2089 (1974). Durch Zusatz von 1 Moläquivalent LiBr bei der Umsetzung **i** → **ii** wird die Reaktionszeit von mehreren Tagen auf 6 h verringert.



- 19) Eine Variation der Konzentration von **4a** ist innerhalb der Grenzen  $2 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-3}$  M ohne Einfluß auf die Spektrenform (Lit.<sup>7b)</sup>.

[258/82]