

Chem. Ber. 117, 809–826 (1984)

Mehrfach ungesättigte Radikalkationen: Regio- und Stereochemie der oxidativen Dimerisierung von Heptafulvenen¹⁾

Walter Bauer^a, Jörg Daub^{*a}, Ernst Eibler^a, Alfred Gieren^b, Viktor Lamm^b
und Hermann Lotter^c

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

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I^b,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, und

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München^c,
Karlstr. 29, D-8000 München 2

Eingegangen am 25. April 1983

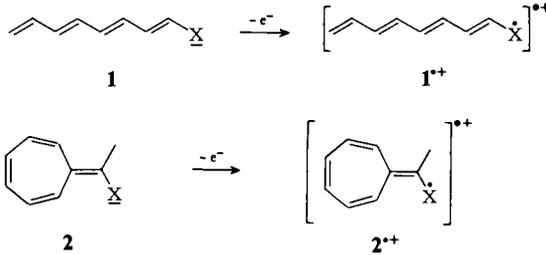
Die oxidative Dimerisierung der Heptafulvene **3** führt zu Bicycloheptatrienyl-Verbindungen **4**, **5**, **7** und **8** über radikalische Zwischenstufen. Die C–C-Verknüpfung erfolgt an den sterisch weniger gehinderten Kohlenstoff. Die Substituenten beeinflussen die Regio- und Stereoselektivität. Die thermische Labilität der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen wird am Beispiel des Diesters *meso*(*u*)-**4a** gezeigt. Die Umlagerungsreaktion führt zu einer Vielzahl von Isomeren. Chemisch werden die Bicycloheptatrienyl-Verbindungen durch Addition von 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-2,5-dion (**12a**) charakterisiert, die zu Homobarrelenen führt. – Die Kristallstruktur von *meso*(*u*)-**4a** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Highly Unsaturated Radical Cations: Regio- and Stereochemistry of the Oxidative Dimerizations of Heptafulvenes¹⁾

The oxidative dimerizations of heptafulvenes **3** yield bicycloheptatrienyl compounds **4**, **5**, **7**, and **8** in single electron transfer reactions (SET). The C–C bond formation proceeds exclusively at the less hindered ring carbons. In all cases mixtures of regio- and stereoisomers are formed. Steric and electronic effects of the substituents influence the product distribution. The diester *meso*(*u*)-**4a** is thermally labile and rearranges to a complex mixture of bicycloheptatrienyls. The bicycloheptatrienyls are further characterized by cycloaddition reactions with 4-methyl-4*H*-1,2,4-triazole-3,5-dione (**12a**), leading to homobarrelenes. – The crystal structure of *meso*(*u*)-**4a** is determined by an X-ray analysis.

Die Abspaltung eines Elektrons aus substituierten ungesättigten Verbindungen **1** erzeugt Radikalkationen $1^{\bullet+}$, die wiederum aufgrund der Delokalisation durch die Doppelbindungen an mehreren Stellen Folgereaktionen eingehen können²⁾. Hiervon sind präparativ insbesondere C–C-Verknüpfungen von Bedeutung³⁾. Über die Regiochemie und Stereochemie dieser Reaktionen ist bisher wenig bekannt. Heptafulvene mit Donorsubstituenten an C-8 neigen zur Elektronenabgabe⁴⁾. Dabei ergeben sich mehrere

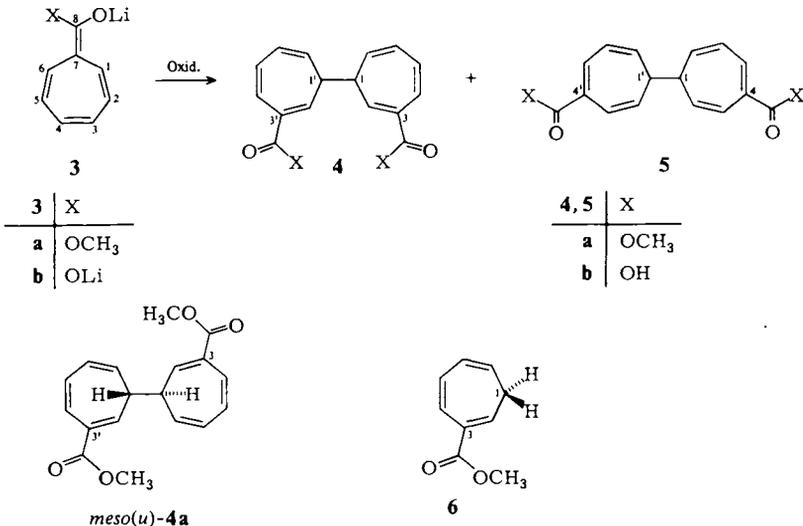
Problemstellungen: 1. Wird *ein* Elektron ($2 \rightarrow 2^{\cdot+}$) oder werden *zwei* Elektronen ($2 \rightarrow 2^{2+}$) übertragen? 2. Welche Reaktionen (Dimerisierung oder Polymerisation) schließen sich an die Bildung der Radikalkationen an? 3. Welche Konstitution haben die Folgeprodukte? 4. Welche Stereochemie nimmt der Reaktionsablauf?



Im folgenden sind diese Probleme am Beispiel der oxidativen Dimerisierung von Lithium-heptafulvenolaten **3a** – **c**^{4b)}, von 8-(Dimethylamino)-8-(trimethylsilyloxy)heptafulven (**3d**)^{4a)} und von 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**3e**)⁵⁾ untersucht⁶⁾.

Chemie und einige spektroskopische Eigenschaften

Die Heptafulvene **3** wurden mit Iod, Brom oder Nitrobenzol oxidiert. Als Reaktionsprodukte wurden, nach Aufarbeitung im wäßrigen Medium, Bicycloheptatrienyl-Verbindungen als einzige niedermolekulare Verbindungen isoliert und nachgewiesen.



Die Umsetzung des Esterenolat-Anions **3a** mit Iod führt zu einem Dimerengemisch, in dem die *meso*-Verbindung *meso*(*u*)-**4a** bereits während der Aufarbeitung ausfällt^{7,8)}. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts läßt sich anhand der für **4a** charakteristischen Signale ebenso wie durch HPLC-Analyse abschätzen, daß das *meso*-3,3'-Dimere **4a** zu 50 – 54% entstanden ist⁹⁾. Daneben werden mindestens sechs weitere Iso-

mere gebildet, unter denen eines (nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein 4,4'-Dimeres **5a**) stark angereichert ist. Nach Abtrennung und Umkristallisation wurde *meso*(*u*)-**4a** in 42proz. Gesamtausbeute isoliert.

Die Oxidation von **3a** mit Nitrobenzol führt zu einem ähnlichen Produktgemisch. Die Signale der Methoxygruppen zeigen gleiche Intensitätsverteilung. Das 3,3'-Dimere *meso*(*u*)-**4a** fällt aus dem Rohproduktgemisch aus und ist Hauptprodukt.

Stereochemie und Konstitution des Dicarbonsäureesters *meso*(*u*)-**4a** wurden durch die Röntgenstrukturanalyse bewiesen¹⁰). Das Massenspektrum weist, wie bei allen Bicycloheptatrienyl-Verbindungen auf die schwache C – C-Bindung hin¹¹). Im Fall von *meso*(*u*)-**4a** wurde der Molekül-Peak $m/e = 298$ erst unterhalb einer Ionisierungsspannung von 8 eV feststellbar. Das intensivste m/e -Signal findet sich für M/2.

Analog zum Ester-Anion **3a** wurde das Säure-Dianion **3b** mit Iod oxidiert. Die Reaktion verläuft weniger selektiv als im Fall von **3a**. Nach Veresterung des Rohgemisches zeigt das 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 18 Methoxysignale; der Anteil des *meso*-3,3'-Dimeren *meso*(*u*)-**4a** beträgt 14%. *meso*-**4b** kann ausgefällt und nach Umkristallisation in 4% Reinausbeute erhalten werden. Durch Verseifung von *meso*-**4a** und Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten ist die *meso*-Konfiguration von **4b** gesichert. Bei der Ausfällung von **4b** wird ferner ein 4,4'-Isomeres **5b** aus dem Rohgemisch abgetrennt. Das Verhältnis *meso*-**4b**:**5b** in der Kristallfraktion beträgt nach $^1\text{H-NMR}$ 2:1.

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Ringprotonen von *meso*-**4b** stimmen weitgehend überein mit den Daten für das Ester-Dimere *meso*(*u*)-**4a** und die Cycloheptatrienylcarbonester **6** (Tab. 1). Beweisend für die Konstitution von **5b** sind die NMR-Spektren. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, das als Differenz aus dem Spektrum der Reinsubstanz **4b** und dem Gemisch **4b/5b** erhalten wurde, zeigt für **5b** und **4b** das Vorhandensein von zwei zueinander symmetrischen Molekülhälften. Die Konstitution des 4,4'-Isomeren **5b** ergibt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ der Kristallfraktion; bei tiefem Feld ($\delta \approx 8$) ist ein Dublett vorhanden, das 5(5')-H zuzuordnen ist.

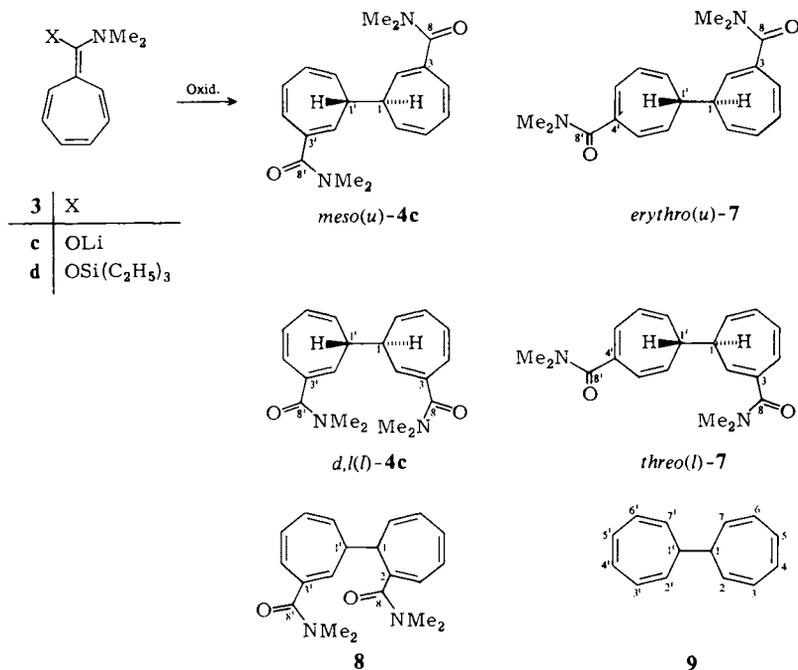
Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von *meso*(*u*)-**4b** und **6**¹²⁾ im Vergleich^{a)}

H	6 ^{b)}	<i>meso</i> (<i>u</i>)- 4b ^{c)}
4,4'	7.15 (dd; 11.5, 0.7)	7.17 (dd; 11.2, 0.8)
5,5'	6.65 (dd; 11.5, 5.3)	6.82 (dd; 11.2, 5.9)
6,6'	6.20 (dd; 9.0, 5.3)	6.31 (dd; 9.6, 5.9)
2,2'	6.58 (t; 7.0)	6.21 (m)
7,7'	5.36 (dt; 9.0, 7.0)	5.33 (br. d; 9.6)
1,1'	2.35 (t; 7.0)	2.07 (m)

^{a)} In Klammer Signalmuster und Kopplungsparameter in Hz. – ^{b)} In CCl_4 . – ^{c)} In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

Die Umsetzung des Amidoenolats **3c** mit Iod ergibt eine vollständige Umsetzung zu den entsprechenden disubstituierten Bicycloheptatrienyl-säureamiden **4c**, **7** und **8**. Mit Brom wird ein Umsatz von 65% erhalten. Die Rohansätze der Iod- und Bromoxidation wurden analytisch durch HPLC aufgetrennt. Die erhaltenen Chromatogramme stimmen im Bereich der Dimeren nahezu überein, geringe Unterschiede bestehen in den Peakhöhen. Für den Reaktionsansatz der Bromoxidation wurde eine präparative Tren-

nung durch Niederdruckchromatographie vorgenommen. Die fünf Dimeren *meso(u)*- und *d,l(l)*-**4c**, *threo(l)*- und *erythro(u)*-**7** und **8** konnten eindeutig identifiziert werden. Die beiden Diastereomeren von **4c** unterscheiden sich stärker in den Retentionszeiten als die Diastereomeren des 3,4'-Moleküls **7**. Das 2,3'-Isomere **8** wird zuerst eluiert. In Tab. 2 ist die quantitative Zusammensetzung der bei der Oxidation von **3c** entstehenden Dimeren aufgelistet.



Tab. 2. Oxidative Dimerisierung der Heptafulvene **3c**–**e**: Produktzusammensetzung nach HPLC

3	Oxidationsmittel	Gesamtausbeute [%]	Relativausbeuten auf 100 normiert ^{a)}		
			4c	7	8
c	Iod	quant.	<i>u</i> 22.5	<i>u</i> und { 24.1	<i>u</i> oder { 9.6
			<i>l</i> 19.6	<i>l</i> { 20.3	<i>l</i> {
c	Brom	65	<i>u</i> 19.1	<i>u</i> und { 26.6	<i>u</i> oder { 10.5
			<i>l</i> 17.0	<i>l</i> { 22.2	<i>l</i> {
d	Iod	39	<i>u</i> 19.4	<i>u</i> und { 17.7	<i>u</i> oder { 15.3
			<i>l</i> 18.4	<i>l</i> { 20.6	<i>l</i> {
e	Iod	40 ^{b)}	<i>u</i> 24.2	<i>u</i> und { 11.8	<i>u</i> oder { 1.8
			<i>l</i> 48.6	<i>l</i> { 13.6	<i>l</i> {

^{a)} Flächen unter den Elutionspeaks, 254-nm-UV-Detektion; für die einzelnen Isomeren werden ähnliche Extinktionskoeffizienten angenommen. – ^{b)} Nach Verseifung der primär entstehenden Amidiniumverbindungen **10** zu den isomeren Säureamiden **4c**, **7** und **8**.

Ein verlässliches Merkmal für die Unterscheidung der „konstitutionell-symmetrischen“ Verbindungen **4c** und der „konstitutionell-unsymmetrischen“ Verbindungen **7**

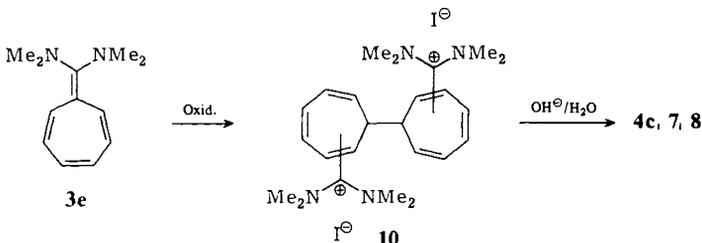
und **8** ist die Zahl der Signale für die Dimethylaminogruppen. Die Säureamidgruppen weisen zudem verschiedene Aktivierungsbarrieren für die Rotation um die C–N-Bindung auf und somit unterschiedliche Linienbreiten in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. In dem 3,3'-Dimeren **4c** erscheinen die beiden Dimethylaminogruppen im 60-MHz-Spektrum und bei 33 °C als breites Singulett; der Koaleszenzpunkt ist unter diesen Bedingungen knapp überschritten. Dagegen sind im 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Temp. 25 °C) die *N*-Methylgruppen als zwei getrennte Singulets sichtbar. In den 3,4'-Dimeren **7** sind die Signalformen der beiden Säureamidgruppen unterschiedlich: Die Gruppe an C-3 ergibt wie bei **4c** ein breites Singulett. Demgegenüber ist die C–N-Rotationsbarriere der C-4'-Säureamidgruppe erniedrigt, die Rotation ist „rasch“ und die beiden Methylgruppen absorbieren isochron als scharfes Singulett. Ursache der unterschiedlichen Barrieren ist die weniger ausgedehnte Konjugation im Fall des C-3- im Vergleich zum C-4'-Säureamid-Substituenten.

Zwischen der Konstitution **7** und **8** kann durch die aliphatischen Ring-C–H-Signale unterschieden werden: 1-H absorbiert in **8** als Multipllett, das teilweise durch die *N*-Me-Protonen verdeckt ist und zudem durch die Säureamidgruppe an C-2 nach tieferem Feld verschoben ist (Tab. 7). Außerdem haben in den Säureamiden die Ring-Protonen die auch für das unsubstituierte Bitropenyl **9** nachgewiesene Abnahme der chemischen Verschiebungen $\delta[1(1')\text{-H}] < \delta[2(2')\text{-H}]$, $\delta[7(7')\text{-H}] < \delta[3(3')\text{-H}]$, $\delta[6(6')\text{-H}] < \delta[4(4')\text{-H}]$, $\delta[5(5')\text{-H}]$. Aus den Integralen kann somit auf die Konstitution geschlossen werden.

Die beiden diastereomeren 3,3'-Verbindungen *meso(u)*-**4c** und *d,l(l)*-**4c** unterscheiden sich im Aggregatzustand. Wie im Fall des Diesters **4a** ist die *meso*-Verbindung *meso(u)*-**4c** ein Feststoff, das Racemat dagegen ein Öl. Einen eindeutigen Konfigurationsbeweis lieferte die Chromatographie der Diastereomeren an mikrokristalliner Triacetylcellulose¹³), die nur die ölige Verbindung in die optisch aktiven Enantiomeren auftrennte.

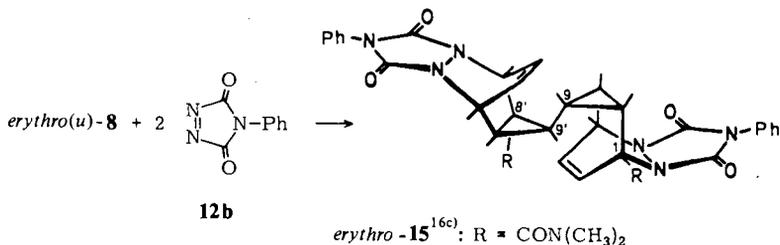
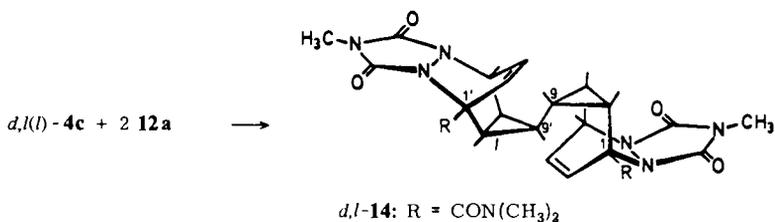
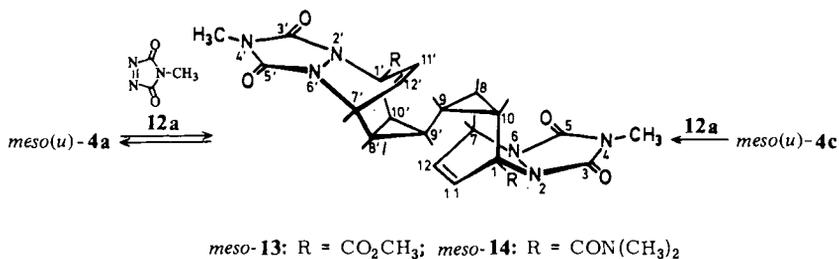
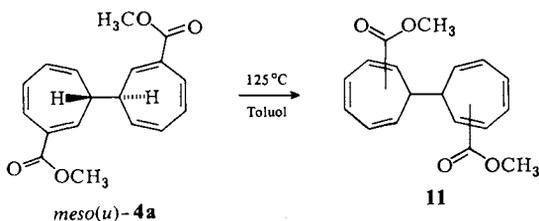
8-(Dimethylamino)-8-(triethylsiloxy)heptafulven (**3d**) wurde mit Iod in Tetrahydrofuran oxidiert. Die Gesamtausbeute an dimeren Verbindungen ist 39%. Das Chromatogramm des durch HPLC aufgetrennten Rohansatzes stimmt qualitativ überein mit dem aus der Oxidation der Lithiumverbindung **3c** erhaltenen (Tab. 2).

Das durch Oxidation von 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**3e**) mit Iod entstehende Gemische von Bisamidinium-Verbindungen **10** wurde zur quantitativen Bestimmung der Isomerenverhältnisse zu den Säureamiden **4c**, **7** und **8** verseift. Die quantitative Bestimmung erfolgte wiederum durch HPLC (Tab. 2).



Thermische Isomerisierung von *meso(u)*-[Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,3'-dicarbonsäuredimethylester [*meso(u)*-4a]

Der Diester *meso(u)*-4a wurde auf 125°C in Toluol erhitzt und die thermische Umsetzung durch ¹H-NMR-Spektroskopie (250 MHz) verfolgt. Die Signale der Methoxyprotonen sind dabei eine Sonde für den Reaktionsablauf. Nach einer Reaktionsdauer von 20 min sind zu dem ursprünglichen Methoxypeak von *meso(u)*-4a fünf intensive und sieben weniger intensive Signale hinzugekommen. Bei weiterem Reaktionsverlauf erhöht sich die Zahl der Peaks auf 16. Das Integralverhältnis von Methoxyprotonen zu aliphatischen Ringprotonen bleibt über den gesamten Reaktionsverlauf konstant 3 : 1.



Bei der Umlagerung müssen somit die Estergruppen stets an olefinischen Kohlenstoffen gebunden bleiben. Das heißt, die thermische Umlagerung muß unter ausschließlicher C–C-Spaltung und C–C-Verknüpfung und ohne Beteiligung sigmatroper Wasserstoffverschiebung erfolgen. Mechanistische Alternativen für den Reaktionsablauf sind der „Walk-Mechanismus“, die Cope-Umlagerung oder intermediäre Cycloheptatrienyl-Radikale¹⁴⁾. Aufgrund der Reaktionsbedingungen sollte der Walk-Mechanismus ausscheiden. Die schwache C–C-Bindung in *meso(u)*-**4a** macht einen Reaktionsweg über Cycloheptatrienyl-Radikale wahrscheinlich¹⁵⁾.

Cycloadditionen

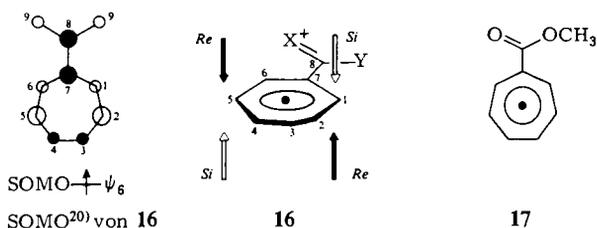
Die Cycloadditionen der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen *meso(u)*-**4a**, *meso(u)*-**4c**, *d,l(l)*-**4c** und **8** mit 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion (**12a**) führt quantitativ zur Bildung der Bishomobarrelen-Verbindungen **13**–**15**¹⁶⁾. Am Beispiel von *meso*-**13** wurde die Reversibilität der Polycyclenbildung nachgewiesen: In siedendem Dioxan oder Pyridin tritt die rote Farbe von **12a** wieder auf. Für die Stereochemie an C-9 und C-9' in den Cycloaddukten **13**–**15** spricht die Kopplungskonstante zwischen den Protonen 9-H (9'-H) und 8-H, 10-H (8'-H, 10'-H). Aufgrund der Linienbreite der Absorption bei $\delta \approx 0.5$ in *meso*-**13** ist $J \approx 4$ Hz. Dies entspricht der *trans*-Anordnung dieser Protonen. Bei den Cycloadditionen entsteht jeweils nur ein Isomeres, dessen Homobarrelenhälften in *meso*-**13**, *meso*-**14** und *d,l*-**14** jeweils ein gleiches ¹H-NMR-Spektrum ergeben. Bei der Reaktion der *meso*- bzw. *d,l*-Verbindungen entsteht also ebenfalls das *meso*- bzw. *d,l*-Cycloaddukt. Analog verläuft die Cycloaddition von **8**.

Zusammenfassung und Diskussion

Insbesondere die oxidative Dimerisierung der Heptafulvene **3c**, **3d** und **3e**, deren Reaktionsprodukte durch HPLC quantitativ erfaßt wurden (Tab. 2), gibt Hinweise für den genaueren Reaktionsablauf. Dabei sind folgende experimentelle Ergebnisse von Bedeutung: 1. Es werden ausschließlich Bicycloheptatrienyl-Verbindungen gebildet. 2. Bei den Dimerisierungsreaktionen sind die Kohlenstoffe in **3** nicht gleichberechtigt: Die exocyclischen Kohlenstoffe C-8 und die Ringkohlenstoffe C-7 beteiligen sich nicht und die Reaktionen an C-1(6) und C-3(4) sind seltener. Die C–C-Verknüpfungen erfolgen vorwiegend an C-2(5)¹⁷⁾. 3. Die Dimerisierungen verlaufen stereochemisch uneinheitlich: Die reaktiven Zwischenstufen addieren sowohl an den *Re*- als auch an den *Si*-Seiten der olefinischen Kohlenstoffe. 4. Das Produktspektrum bei der oxidativen Dimerisierung von **3c** und **3d** ist nahezu unabhängig vom eingesetzten Oxidationsmittel und vom Substituenten am Sauerstoff. Die oxidative Dimerisierung des 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulvens (**3e**) verläuft im Vergleich zur Reaktion der Lithiumverbindungen **3c** mit höherer Selektivität. Die Verknüpfung an C-1(6) ist bei **3e** zurückgedrängt. Die Reaktion erfolgt vorwiegend an C-2(5) unter Bildung der *d,l*-Verbindung *d,l(l)*-**4c** als Hauptprodukt.

Für den Reaktionsablauf gibt sich daraus folgende Beschreibung: Die Oxidationen verlaufen über eine Ein-Elektronen-Übertragung (SET) unter Bildung von Radikalkationen **16** als Zwischenstufen. Diese Radikalkationen enthalten sowohl Donor- als auch

Akzeptorsubstituenten, haben somit niedrige Energieinhalte¹⁸⁾. Die Radikalkationen könnten im Fall der Lithiumverbindungen und der Siliciumverbindung durch Abspaltung von Li^+ bzw. „ SiEt_3^+ “ in neutrale Radikale übergehen. Wahrscheinlicher ist, daß sich die Radikalkationen direkt zu den Bicycloheptatrienyl-Verbindungen vereinigen. Die Verknüpfung an C-2(5) des Radikalkations steht mit der Grenzorbital-Methode in Übereinstimmung¹⁹⁾. Nach C-7 befindet sich an C-2(5) im höchsten einfach besetzten Molekülorbital (SOMO) von **16** der größte Koeffizient²⁰⁾. Stereochemische Sekundär-Wechselwirkungen beeinflussen jedoch die Selektivität der Reaktion entscheidend. Dies ist an dem Fehlen der Verknüpfung an C-7 und C-8 und an der geringen Häufigkeit der Verknüpfung an C-1(6) erkennbar. Im Fall des Bis(dimethylamino)heptafulven-Kations **16e** sind die sterischen Wechselwirkungen am stärksten.



16	a	b	c	d	e
X	OLi	OLi	OLi	OSi(C ₂ H ₅) ₃	N(CH ₃) ₂
Y	OCH ₃	OLi	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂

Die Bildung der Bitropenyle sollte somit über einen Radikalkation-Dimeren-Komplex gehen, bei dem die Substituenten maximalen Abstand (*anti*-Anordnung) anstreben. Die verschiedenen Regio- und Stereoisomeren erklären sich dann über die gegenseitige Verdrehung und Verschiebung der Radikalkation-Einheiten.

Radikalkationen als Zwischenstufen bei der Oxidation von **3** sind auch in Übereinstimmung mit der gefundenen unspezifischen thermischen Umlagerung von *meso(u)*-**4a**, die über **17** ablaufen muß.

Anhang¹⁰⁾: Röntgenstrukturanalyse von **4a**

Die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von **4a** ist in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Es liegt die *meso*-Form vor.

Die Bindung C1 – C1', welche die beiden Cycloheptatrienyl-Reste verknüpft, nimmt bezüglich der wannenförmigen Cycloheptatrien-Ringe jeweils eine *exo* (quasiäquatoriale)-Position ein. Neben der kristallographisch vorgegebenen Zentrosymmetrie weist der Bicycloheptatrienyl-Teil von **4a** in guter Näherung die höhere $C_{2h}(2/m)$ -Symmetrie auf, mit der Spiegelebene senkrecht zur C4 – C5-Bindung durch C1, C1' und der zweizähligen Achse senkrecht hierzu durch das Inversionszentrum auf der Mitte der C1 – C1'-Bindung (Abb. 2). Die Estergruppierungen an C3 bzw. C3' durchbrechen diese Symmetrie. Diese Symmetrierniedrigung erlaubt geringe, jedoch teilweise signifi-

kante Abweichungen der in Abb. 1 wiedergegebenen Bindungslängen und -winkel von der höheren Symmetrie: z. B.: C6–C7: 1.324(3) Å gegenüber C3–C2: 1.343(2) Å oder der Winkel C7–C6–C5: 125.2(2)° gegenüber Winkel C2–C3–C4: 123.2(1)°.

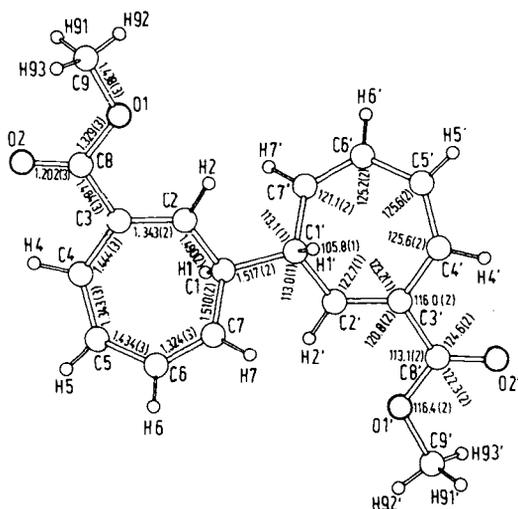


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** mit durch Nichtwasserstoffatome definierten Bindungslängen (Å) und -winkeln (°), projiziert auf die Ebene der terminalen Doppelbindungen des Triensystems

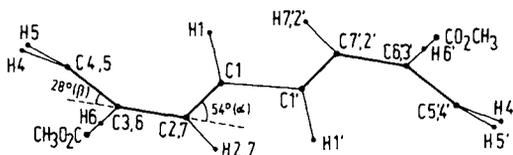
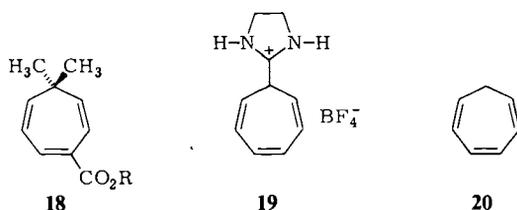


Abb. 2. Partielle Seitenansicht von **4a** in der Projektion auf die Pseudospiegelebene

Im Vergleich zum unsubstituierten Cycloheptatrien (**20**) ist in der Siebenringwanne von **4a** der Diederwinkel α deutlich größer und β kleiner. Mit zunehmendem Diederwinkel α nehmen generell in Cycloheptatrienen die Abstände zwischen den endständigen Kohlenstoffatomen C2 und C7 des Trien-Strukturteils ab (Tab. 3). Das Strukturfragment des α,β -ungesättigten Esters ist gekennzeichnet durch die Komplanarität der Estergruppe mit der Ebene der C2–C3-Doppelbindung, wobei die Carbonylgruppe und die Doppelbindung ein heteroanaloges *s-trans*-Butadiensystem bilden. Die C2–C3-Doppelbindung in diesem Strukturfragment ist wie die gegenüberliegende Bindung C6–C7 leicht vertwistet (Torsionswinkel C4–C3–C2–C1: 8.7°, analoger (gespiegelter) Torsionswinkel -7.0°), woraus hervorgeht, daß diese Torsion primär nicht auf eine sterische Wechselwirkung des Substituenten in 3-Stellung zurückgeht. Die bereits erwähnte Verlängerung der C2–C3-Bindung um 0.02 Å gegenüber der spiegelsymmetrischen Bindung ist jedoch ein Substituenteneffekt, der auf eine π -Wech-

selwirkung mit der Estergruppe zurückzuführen ist, die sich auch in der leichten Verkürzung der C3–C8-Einfachbindung äußert. Wie für einen Cycloheptatrien-Ring zu erwarten, alternieren im Trienfragment die Bindungslängen mit 1.324–1.343 Å für die C=C-Bindungen und 1.434 bzw. 1.444 Å für die formalen C–C-Einfachbindungen des Typs sp^2-sp^2 . Die C–C-Einfachbindungen des Typs sp^2-sp^3 sind 1.490 bzw. 1.510 Å lang, die beide Siebenringe verknüpfende Einfachbindung Csp^3-Csp^3 1.517 Å, welche leicht verkürzt ist.



Tab. 3. Diederwinkel α, β und C2–C7-Abstand in Cycloheptatrienen; Definition von α und β siehe Abb. 2

	$r(C2-C7)$ [Å]	α [°]	β [°]
4a	2.39	54	28
18 ²¹⁾	2.42	48	24
19 ^{16b)}	2.46	43	35
20 ^{22) a)}	2.51	37	41

a) $r(C2-C7)$ entspricht in diesem Fall $r(C1-C6)$.

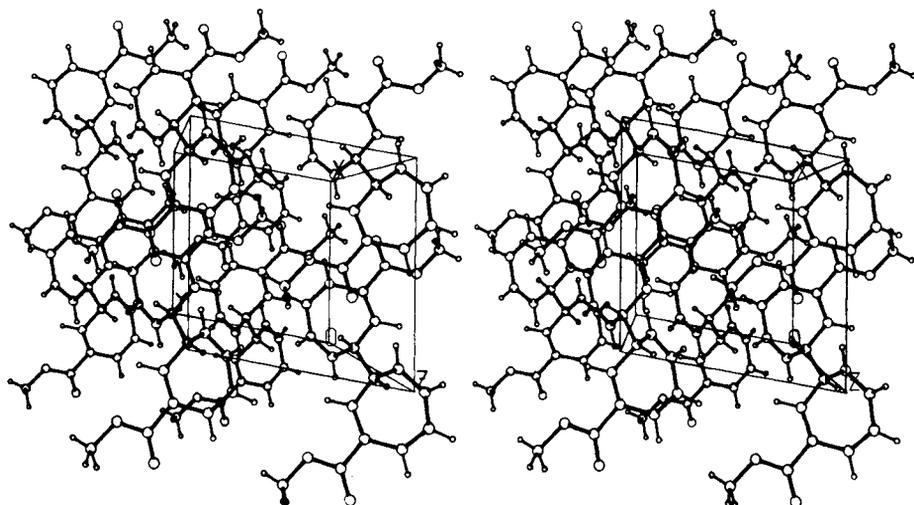


Abb. 3. Stereoskopisches Bildpaar der Kristallstruktur von 4a

Die Kristallpackung ist in Abb. 3 in einem stereoskopischen Bildpaar dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die spezielle Lage der Moleküle auf Symmetriezentren. Auffallend kurze zwischenmolekulare Kontaktabstände treten nicht auf.

Diese Untersuchungen wurden durch finanzielle Förderung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* ermöglicht. Der *Deutschen Shell AG* danken wir für eine Chemikalienspende. Prof. A. *Mannschreck* und Frau G. *Stühler* sind wir für die Chromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose zu großem Dank verpflichtet. Spektroskopische Messungen und analytische Bestimmungen wurden in der Zentralen Analytik der Fakultät durchgeführt: Dr. T. *Burgemeister* (NMR), Dr. K. *Mayer* (MS), G. *Wandinger* (Elementaranalyse).

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdpp.: 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 δ (ppm), TMS $\delta = 0$. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: WH-90-Spektrometer der Firma Bruker-Physik; chemische Verschiebungen δ (ppm), TMS = 0. – Massenspektren: Varian MAT-CH-5 und Varian 311 A. – Elektronenspektren: Beckman Acta M VI.

Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Stickstoff in sorgfältig getrockneten Apparaten (ausgeflammt i. Hochvak.) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung, Lithiumaluminiumhydrid (Tetrahydrofuran) oder Molekularsieben getrocknet und mit Stickstoff gesättigt; Diisopropylamin wurde über CaH_2 destilliert.

Chromatographie: Analytische DC wurde mit DC-Aluminiumfolien Fa. Merck, Kieselgel 60 F 254 m, Schichtdicke 0.2 mm durchgeführt. Die präparative DC erfolgte mit PSC-Fertigplatten Fa. Merck, Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 2 mm. – Niederdruckchromatographie: Merck-Lobar-Kieselgel-Fertigsäulen Si-60, Größe B, Pumpe und Druckdämpfung: Fa. CfG (Chemie und Filter GmbH); UV-Detektion 254 nm, Fa. LKB Uvicord III, Probenaufgabe: Sample Injection Valve, Fa. Latak; die injizierten Proben waren in Tetrahydrofuran gelöst; das jeweilige Probenvolumen betrug 0.1 – 1.2 ml. – HPLC, Säule: 25 cm 10 $\mu\text{Si-100}$ „Porasil“, Durchmesser 4 mm; Probenvolumen 5 μl Rohgemisch in Tetrahydrofuran. Detektion: Waters M 440, bzw. HP 1084 B, 254 nm; Laufmittel (Vol.-%): 73 Hexan, 17 Tetrahydrofuran, 5 Acetonitril, 5 Dichlormethan. – Ultraschallbad: Fa. Bandelin, Berlin; Sonorex RK 255 H, Leistung 160 W, Frequenz 35 kHz.

Röntgenstrukturanalyse

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse brauchbare Kristalle von **4a** wurden durch Umkristallisation aus Tetrahydrofuran erhalten. Die monokline Raumgruppe $P2_1/b$ und Näherungsgitterkonstanten wurden über Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen (Cu-K_α -Strahlung) ermittelt. Genauere Gitterkonstanten wurden über die Positionswinkel von 8 Reflexen mit einem Nicolet R3m-Diffraktometer bestimmt: $a = 7.650(7)$, $b = 7.724(10)$, $c = 13.451(16)$ Å, $\gamma = 79.99(9)^\circ$. Die Elementarzelle ($V_z = 782.7$ Å³) enthält 2 Moleküle $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (1/2 Molekül/asymm. Einheit); $d_r = 1.266$, $d_{\text{exp.}} = 1.24$ g \cdot cm⁻³. Da die allgemeine Punktlage der Raumgruppe $P2_1/b$ 4zählig ist, kann man schließen, daß das Molekül speziell auf einem Symmetriezentrum liegt, woraus sich bereits unter der begründeten Annahme einer nicht fehlgeordneten Struktur auf die Mesoform schließen läßt.

Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer wurden mit graphitmonochromatisierter Cu-K_α -Strahlung in der $\Theta/2\Theta$ -Abtastung bis zu einem maximalen 2Θ -Winkel von 104° 790 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ gemessen, deren Intensitäten I_p -, aber nicht absorptionskorrigiert [$\mu(\text{Cu-K}_\alpha) = 0.64$ mm⁻¹] wurden. Eine E -Wert-Statistik bestätigte die Zentrosymmetrie der Raumgruppe.

Gelöst wurde die Struktur mit Direkten Methoden mit dem Programm MULTAN 80²³). Es wurde ein ursprungsverschobenes Molekülfragment erhalten, das auf den richtigen, durch die spezielle Lage vorgegebenen Ursprung, translatiert wurde. Eine nachfolgende Fourier-Synthese lieferte die noch fehlenden Nichtwasserstoffatome. Im Laufe der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese alle H-Atompositionen aufgefunden werden, welche mit isotropen Temperaturparametern in die Verfeinerung einbezogen wurden. Die Verfeinerung konvergierte mit anisotropen Temperaturparametern für die Nichtwasserstoffatome bei einem R -Wert von 0.038 ($R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o|$). Als Gewichtsschema wurde verwendet $w = 1/(\sigma^2(F_o) + g \cdot |F_o|^2)$ mit $g = 7 \cdot 10^{-6}$. Der gewichtete R -Wert R_w betrug 0.048 ($R_w = \sum w^{0.5}(\|F_o\| - |F_c|) / \sum w^{0.5} |F_o|$). In den letzten Verfeinerungsschritten wurden Reflexe mit $\Delta F = \|F_o\| - |F_c| > 5$ (im letzten Zyklus 9 Reflexe) eliminiert. Die Computerrechnungen wurden im wesentlichen auf einer VAX-11/780-Anlage durchgeführt, wobei hauptsächlich das SHELX-Programmsystem verwendet wurde²⁴). Die Atomkoordinaten von **4a** sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4. Relative Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter von **4a** mit Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Stelle. Für die Nichtwasserstoffatome errechnen sich die isotropen Temperaturparameter aus 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
O (1)	-0.5171 (2)	0.3297 (2)	0.5917 (1)	4.3 (1)
O (2)	-0.6610 (2)	0.1363 (2)	0.6624 (1)	4.9 (1)
C (1)	-0.0635 (2)	-0.0409 (2)	0.5321 (1)	3.0 (1)
C (2)	-0.2218 (2)	0.0878 (2)	0.5641 (1)	3.0 (1)
C (3)	-0.3663 (2)	0.0384 (2)	0.6042 (1)	3.1 (1)
C (4)	-0.3735 (3)	-0.1405 (3)	0.6326 (1)	3.8 (1)
C (5)	-0.2365 (3)	-0.2579 (3)	0.6670 (1)	4.3 (1)
C (6)	-0.0594 (3)	-0.2258 (3)	0.6822 (2)	4.0 (1)
C (7)	0.0209 (3)	-0.1219 (3)	0.6265 (1)	3.5 (1)
C (8)	-0.5291 (3)	0.1693 (3)	0.6236 (1)	3.4 (1)
C (9)	-0.6712 (4)	0.4633 (4)	0.6061 (2)	5.0 (1)
H (1)	-0.106 (2)	-0.128 (2)	0.494 (1)	2.3 (3)
H (2)	-0.219 (2)	0.216 (3)	0.554 (1)	3.1 (3)
H (4)	-0.491 (3)	-0.167 (3)	0.641 (2)	4.2 (5)
H (5)	-0.259 (3)	-0.362 (3)	0.691 (2)	4.6 (4)
H (6)	0.002 (3)	-0.284 (3)	0.735 (2)	4.6 (5)
H (7)	0.137 (3)	-0.097 (2)	0.646 (1)	3.0 (3)
H (91)	-0.774 (4)	0.436 (4)	0.574 (2)	7.6 (8)
H (92)	-0.640 (4)	0.559 (5)	0.587 (3)	9.7 (11)
H (93)	-0.721 (5)	0.482 (5)	0.681 (3)	13.0 (12)

meso-[Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (**u-4a**): In einem 1-l-Dreihalskolben werden 400 ml Tetrahydrofuran und 21.0 ml (148.7 mmol) Diisopropylamin vorgelegt. Unter Eiskühlung und Rühren werden 88.5 ml (145.0 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan) zugespritzt. Nach 15 min wird auf -78°C gekühlt und 21.2 g (141.4 mmol) 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäure-methylester²⁵), gelöst in 35 ml Tetrahydrofuran, mit der Spritze zugegeben. Die tiefviolette Lösung wird 3 h bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend spritzt man eine Lösung von 18.1 g (71.3 mmol) Iod in 25 ml Tetrahydrofuran innerhalb von ca. 10 min zu. Die Lösung hellt sich auf, das Dimerisationsprodukt fällt teilweise aus. Man erwärmt auf Raumtemp. und schüttelt mit 200 ml 10proz. Natriumthiosulfatlösung aus. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mit 2×100 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden eingeeengt, zur vollständigen Kristallisation wird 2 h auf 5°C und 10 min auf -78°C gekühlt. Nach Absaugen erhält man insgesamt 9.71 g (46%) *meso*-**4a** als blaßgelbe Kristalle. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran ergibt 8.97 g (42%) *meso*-**4a**, Schmp. $156-157^\circ\text{C}$. Weitere analytische Daten siehe Tab. 5-8.

Tab. 5. Elementaranalysen und Massenspektren der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen

	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			Massenspektrum (<i>m/e</i> , 70 eV)
		C	H	N	
<i>u-4a</i>	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ (298.3)	Ber. 72.47 Gef. 72.09	6.08 6.06		179 (12%), 178 (14), 150 (10), 149 (100, C ₇ H ₆ CO ₂ CH ₃), 105 (14), 103 (12), 91 (20)
<i>u-4b</i>	C ₁₆ H ₁₂ O ₄ (270.3)	Ber. 71.70 Gef. 70.55	5.22 5.36		270 (67%, M ⁻), 252 (31, M - H ₂ O), 226 (18), 225 (79, M - CO ₂ H), 224 (46), 207 (18), 181 (40), 180 (28), 179 (93), 178 (63), 177 (12), 167 (15), 166 (35), 165 (56), 153 (12), 152 (20), 148 (13), 136 (12), 135 (100, C ₇ H ₆ CO ₂ H), 115 (18), 105 (14), 103 (15), 91 (41)
<i>u-4c</i>	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ (324.4)	Ber. 74.04 Gef. 74.04	7.46 7.45	8.64 8.30	324 (1%, M ⁺), 178 (9), 175 (24), 174 (13), 163 (12), 162 (100, M - 162), 131 (7), 118 (12), 105 (25), 103 (11), 91 (13)
<i>l-</i> oder <i>u-7</i>	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ (324.4)	Ber. 74.04 Gef. 73.90	7.46 7.40	8.64 8.32	324 (1%, M ⁺), 177 (10), 175 (14), 174 (11), 163 (15), 162 (100, M - 162), 119 (15), 105 (25)
8	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	Ber. Gef.	324.18378 324.18309		324 (1%, M ⁺), 178 (13), 175 (42), 174 (36), 163 (15), 162 (100, M - 162), 131 (12)

Tab. 6. Infrarotspektren und Elektronenspektren der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen

	IR-Spektren	Elektronenspektren
	[cm ⁻¹] ^{a)}	λ _{max} [nm] (lg ε) ^{b)}
<i>u-4a</i>	3010, 2949, 1710 (CO), 1437, 1271, 1069, 769, 731	222 (4.3), 260 (3.7, Schulter)
<i>u-4b</i>	3100 - 2500 (OH), 1677 (CO), 1597, 1416, 1285, 766, 718	
<i>u-4c</i>	3040, 3015, 3004, 2945, 2925, 1631 (CO), 1616, 1596, 1501, 1396	211 (4.7), 239 (4.2), 260 (4.0), 271 (3.9)
<i>l-</i> oder <i>u-7</i>	3023, 2939, 2848, 1647 (CO), 1633 (CO), 1616, 1598, 1506, 1410, 1398	211 (4.6), 240 (4.0), 260 (4.0)
8	3020, 2935, 1630 (CO), 1505, 1495, 1455, 1396	

a) In KBr, außer **8** (fl. kap.). - b) In Acetonitril.

Oxidation von 3a mit Nitrobenzol: Die Reaktionsdurchführung ist wie bei der Oxidation von **3a** mit Iod, nur daß anstatt Iod Nitrobenzol (destilliert über P₂O₅, Molverhältnis **3a**: Nitrobenzol = 1:4.2, Reaktionstemp. -78 °C) verwendet wird. Aus dem Rohprodukt kristallisiert wiederum *meso-4a*. ¹H-NMR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm der Rohprodukte bei der Iod- und der Nitrobenzoloxidation stimmen überein. Die Struktur von *meso-4a* wird durch IR-Spektrum und Schmp. gesichert.

Oxidation von Dilithium-8,8-heptafulvendiolat (3b) mit Iod

1) *Darstellung von 3b:* In eine Apparatur, bestehend aus 100-ml-Dreihalskolben, Stickstoffhahn, 50-ml-Tropftrichter mit aufgesetztem Septum und Quecksilberventil, werden 2.72 g (20.0 mmol) 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäure²⁵⁾ in den Kolben eingewogen. Dazu werden 60 ml Tetrahydrofuran destilliert. Nach Kühlen auf -78 °C wird unter starkem Rühren die erste Hälfte

Tab. 7. ¹H-NMR-Spektren der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen

Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]	
<i>u</i> -4a ^{a)}	2.08 (m, 2H, 1(1')-H), 3.79 (s, 6H, OCH ₃), 5.30 (br. d, $J = 8.6$ Hz; 2H, 7(7')-H), 6.32 (ddd, $J = 5.3$; 8.6; 0.8 Hz; 2H, 6(6')-H), ca. 6.35 (2H, 2(2')-H; verdeckt durch 6(6')-H), 6.83 (dd, $J = 11.3$; 5.3 Hz; 2H, 5(5')-H), 7.28 (dd, $J = 11.3$; 0.8 Hz; 2H, 4(4')-H)
<i>u</i> -4b ^{b)}	2.07 (m, 2H, 1(1')-H), 5.33 (br. d, $J = 9.6$ Hz; 2H, 7(7')-H), 6.21 (m, 2H, 2(2')-H), 6.31 (dd, $J = 9.6$; 5.9 Hz; 2H, 6(6')-H), 6.82 (dd, $J = 11.2$; 5.9 Hz; 2H, 5(5')-H), 7.17 (dd, $J = 11.2$; 0.8 Hz; 2H, 4(4')-H)
<i>u</i> -4c ^{a)}	1.94–2.03 (m, 2H, 1(1')-H), 2.74 (br. s, 6H, NMe), 2.96 (br. s, 6H, NMe), 5.26–5.48 (m, 4H, 2(2')-H, 7(7')-H), 6.20–6.37 (m, 2H, 6(6')-H), 6.80–6.84 (m, 4H, 4(4')-H, 5(5')-H)
<i>l</i> - oder <i>u</i> -7 ^{a)}	2.00–2.18 (m, 2H, 1(1')-H), 2.78 (br. s, 3H, NMe), 3.02 (br. s, 3H, NMe), 3.02 (s, 6H, NMe ₂ an C-8'), 5.30–5.45 (m, 4H, 2(2')-H, 7(7')-H), 6.24–6.49 (m, 3H, 3'-H, 6(6')-H), 6.79–6.87 (m, 3H, 4-H, 5(5')-H)
8 ^{c)}	2.04 (dddd, $J = 11.7$; 5.8; 5.6; 1.5 Hz; 1H, 1'-H), 2.74 (s, 3H, NMe an C-8'), 2.98 (s, 3H, NMe an C-8'), 3.01 (br. s, 6H, NMe ₂ an C-8), ca. 3.0 (m, 1H, 1-H), 5.23 (d, $J = 5.8$ Hz; 1H, 2'-H), 5.49 (dd, $J = 9.5$; 5.6 Hz; 1H, 7'-H), 5.60 (dd, $J = 9.5$; 7.5 Hz; 1H, 7-H), 6.17 (dddd, $J = 9.5$; 4.4; 1.8; 1.5 Hz; 1H, 6'-H), 6.31 (dd, $J = 9.5$; 4.9 Hz; 1H, 6-H), 6.32 (d, $J = 4.9$ Hz; 1H, 3-H), 6.54 (dd, $J = 10.8$; 4.9 Hz; 1H, 4-H), 6.64 (dd, $J = 10.8$; 4.9 Hz; 1H, 5-H), 6.69 (dd, $J = 10.5$; 4.9 Hz; 1H, 5'-H), 6.70 (d, $J = 10.5$ Hz; 1H, 4'-H)

a) CDCl₃, 90 MHz, 25 °C. – b) [D₆]DMSO, 90 MHz, 50 °C. – c) CDCl₃, 250 MHz, 24 °C.

Tab. 8. ¹³C-NMR-Spektren der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen

Chemische Verschiebungen δ [ppm]	
<i>u</i> -4a ^{a)}	41.7 (C-1(1')), 51.9 (OCH ₃), 124.4, 127.3, 128.7, 132.2 (C-2(2')), C-4(4')...C-7(7')), 129.6 (C-3(3')), 166.8 (CO)
<i>u</i> -4b ^{b)}	40.8 (C-1(1')), 129.7 (C-3(3')), 124.3, 126.9, 128.5, 131.4, 131.7 (C-2, C-4...C-7 und C-2', C-4'...C-7'), 167.1 (CO)
5b ^{b)}	41.1 (C-1(1')), 124.2, 124.3, 125.3, 129.7, 133.1, 136.3 (C-2...C-7 und C-2'...C-7'), 168.0 (CO)
<i>u</i> -4c ^{c)}	35.2, 38.7 (NMe ₂), 41.5 (C-1(1')), 123.2 (C-2(2')), 125.9, 126.1, 129.5, 132.2 (C-4(4')...C-7(7')), 135.0 (C-3(3')), 171.0 (CO)
<i>l</i> - oder <i>u</i> -7 ^{c)}	35.3, 35.7, 38.2, 38.3 (NMe ₃), 41.3, 42.0 (C-1(1')), 123.5, 124.7, 125.0, 125.4, 125.9, 126.1, 126.2, 129.5, 130.6, 132.2 (C-2(2'), C-3', C-4, C-5(5'), C-6(6'), C-7(7')), 135.0 (C-3), 139.1 (C-4'), 171.0, 171.8 (C-8(8'))

a) CDCl₃, 25 °C. – b) [D₆]DMSO, 32 °C. – c) CDCl₃, 36 °C.

von 25.0 ml (41.0 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan) sehr langsam (innerhalb von 20–30 min) zugetropft. Beim Eintropfen bildet sich kurzzeitig eine Grünfärbung, die sofort wieder verschwindet. Der Endpunkt der Bildung des Lithiumcarboxylats ist an einer bleibenden schwachen Grünfärbung der inzwischen milchigen Lösung zu erkennen. Die zweite Hälfte *n*-BuLi-Lösung wird nun rascher zugetropft, die Reaktionslösung färbt sich sofort tief blaugrün und ist homogen. Nach 4 h Rühren bei –78 °C ist die Bildung des Dianions **3b** vervollständigt.

2) *Oxidation mit Iod*: Zur Dianion-Lösung **3b** wird bei –78 °C eine Lösung von 2.54 g (10.0 mmol) Iod in 25 ml Tetrahydrofuran gespritzt; die blaugrüne Farbe verschwindet. Man erwärmt auf Raumtemp., setzt 20 ml Wasser zu, trennt ab und schüttelt die organische Phase mit 70 ml Wasser aus* (siehe 3)). Die vereinigten Wasserphasen werden mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Man extrahiert viermal mit insgesamt 500 ml Ether, trocknet über Na₂SO₄ und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand (2.15 g, 79%) wird in 30 ml Aceton aufgenommen, kurz erwärmt

und nach dem Erkalten abgenutscht. Die erhaltenen 470 mg Kristallpulver enthalten nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum das 3,3'-Dimere *meso*-**4b** und das 4,4'-Dimere **5b**. Die Löslichkeit ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr gering. Umkristallisation des Kristallgemisches mit 14 ml Dioxan ergibt 100 mg (4%) reines *meso*-**4b**, Schmp. 220 °C (Zers.). IR- und ^1H -NMR-Spektrum stimmen überein mit denen von *meso*-**4b** aus der Verseifung von *meso*-**4a** (s.u.). In der Dioxan-Mutterlauge ist das 4,4'-Dimere **5b** angereichert. R_F -Werte (DC, Laufmittel $\text{CHCl}_3/\text{Essigsäure}$ (10: 0.23)): 0.32 (4,4'-Dimeres **5b**), 0.23 (3,3'-Dimeres *meso*-**4b**).

Das 4,4'-Dimere **5b** konnte durch Dickschichtchromatographie nicht rein erhalten werden.

3) *Veresterung des Rohgemisches*: An der mit * (s. o.) bezeichneten Stelle wird eine Lösung von 2.67 g (15.3 mmol) Dikaliumhydrogenphosphat und 1.20 g (21.3 mmol) Kaliumhydroxid in 27 ml Wasser zugesetzt. Das ausfallende Lithiumphosphat wird über Celite abgenutscht, das Filtrat zur Trockne eingengt. Nach Zusatz von 270 ml Acetonitril, 200 mg 18-Krone-6 und 8.0 ml (129 mmol) Methyljodid wird die Suspension 40 h im Ultraschallbad bewegt. Nach Abzug des Lösungsmittels wird in 65 ml Ether und 100 ml Wasser aufgenommen, die wäßrige Phase mit 3×70 ml Ether extrahiert, mit 40 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abzug des Ethers erhält man 630 mg der Bitropenyldiester **4a**, **5a** und weitere Isomere als öliges Gemisch.

meso-[Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,3'-dicarbonsäure (*u*-**4b**): 1.61 g (5.40 mmol) *u*-**4a** werden in einer Lösung von 7.25 g (0.18 mol) Natriumhydroxid in 70 ml Wasser/15 ml Methanol suspendiert. Nach 5tägigem Einwirken von Ultraschall bei max. 45 °C wird mit halbkonz. Salzsäure auf pH 1 gestellt, abzentrifugiert und mit 150 ml Wasser gewaschen. Trocknen über Calciumchlorid ergibt 1.32 g (4.88 mmol, 90%) *meso*-**4b**, Schmp. 220 °C (Zers.).

Oxidation von Lithium-8-(dimethylamino)-8-heptafulvenolat (3c) mit Iod: In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Septum, Stickstoffhahn und Quecksilberventil werden 60 ml Tetrahydrofuran und 2.7 ml (19.0 mmol) Diisopropylamin vorgelegt. Unter Rühren werden bei 0 °C 11.4 ml (18.7 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan) zugespritzt. Nach 20 min wird auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von 3.0 g (18.4 mmol) 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäure-dimethylamid²⁶⁾ in 5 ml Tetrahydrofuran mit der Spritze zugegeben. Sofortiger Farbumschlag nach Tiefblau zeigt die Bildung des Anions **3c** an. Nach 3.5 h Rühren bei gleicher Temp. spritzt man eine Lösung von 2.34 g (9.2 mmol) Iod in 5 ml Tetrahydrofuran zu. Die dunkle Lösung hellt sich nach kurzer Zeit auf. Nach Erwärmen auf Raumtemp. werden 50 ml 20proz. Ammoniumchloridlösung zugesetzt, mit 3×50 ml Ether und 3×150 ml Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen mit 50 ml 2proz. Natriumthiosulfatlösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Solvens erhält man das Produktgemisch quantitativ als braunes Öl. ^1H -NMR und DC des Rohgemisches zeigen kein Cycloheptatrien-1-carbonsäure-dimethylamid mehr.

Das analytische HPLC-Profil stimmt qualitativ überein mit dem auf S. 824 beschriebenen. Die relativen Flächen der einzelnen Peaks sind in Tab. 2 aufgelistet.

Die präparative Trennung des Rohgemisches erfolgte durch Niederdruckchromatographie. Das Auflösungsvermögen der analytischen Trennung konnte nicht erreicht werden. Deshalb wurden einzelne Gruppen-Fractionen geschnitten, die durch Verwendung einer anderen Lösungsmittelzusammensetzung (höherer Tetrahydrofuran-Anteil) und durch cyclische Chromatographie („Pumpen im Kreis“) getrennt werden konnten; teilweise wurden zwei gleichartige Säulen in Serie geschaltet. Als Voraussetzung für eine erfolgreiche Trennung erwies sich das vorherige Spülen der Säulen mit Acetonitril. Die erhaltenen Fractionen wurden durch anschließende erneute analytische HPLC eindeutig zugeordnet.

Ausbeuten: Eingesetzt für die Trennung wurden 3.28 g Rohprodukt. Mengen der Einzelfractionen (mg): **8** 280, *meso*-**4c** 230, *threo*- oder *erythro*-**7** 530, *erythro*- oder *threo*-**7** 180, *d,l*-**4c** 330. Daraus ergibt sich eine Gesamtausbeute von 49%.

meso-4c fiel im Eluat als farblose Kristalle aus; zur weiteren Reinigung kann aus Benzol umkristallisiert werden; Schmp. 174–175 °C.

erythro- oder *threo-7* kann durch Etherzusatz ausgefällt werden; Umkristallisation aus Toluol; Schmp. 134–135 °C. Die restlichen öligen Fraktionen ließen sich nicht kristallisieren.

Oxidation von 3c mit Brom: Die Darstellung des Säureamid-Anions **3c** erfolgte wie bei der Iodoxidation beschrieben. Ansatz: 3.0 g (18.4 mmol) 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäure-dimethylamid²⁶⁾, 2.7 ml (19.0 mmol) Diisopropylamin, 11.4 ml (18.7 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan). Nach 2.5 h Rühren bei –78 °C werden 0.46 ml (9.2 mmol) Brom direkt zugespritzt; es kommt zur Aufhellung der Lösung wie im Fall der Iodoxidation. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird mit 50 ml 5proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung und 50 ml verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit 2 × 50 ml Ether und 3 × 50 ml CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄/K₂CO₃ und Abzug des Lösungsmittels erhält man 2.48 g Öl. Das Molverhältnis Dimerisationsprodukte: Edukt beträgt nach ¹H-NMR 1.08 : 1.23 ± 64% Reaktionsumsatz. Die analytische Trennung wurde wie zuvor durchgeführt, das Chromatogramm stimmt, abgesehen von dem höheren Edukt-Anteil, praktisch mit dem der Iodoxidation überein.

Oxidation von 8-(Dimethylamino)-8-(triethylsiloxy)heptafulven (3d) mit Iod: 8.5 g (30.6 mmol) **3d**^{4a)} werden unter Stickstoff in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst; eine Lösung von 3.9 g (15.4 mmol) Iod in 20 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei 0 °C zugespritzt. Nach 45 min Weiter-rühren bei gleicher Temperatur wird im Rotationsverdampfer eingengt. Die überstehende klare Flüssigkeit (Hexaethylsiloxan) wird abpipettiert. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumthiosulfatlösung und salzsaurer Kochsalzlösung ausgeschüttelt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abzug des Lösungsmittels erhält man 4.46 g braunes Öl. Die Ausbeute an Dimeren im Rohprodukt ist 39%. Da das eingesetzte Heptafulven **3d**, bedingt durch die Darstellung, bereits ca. 20% Säureamid sowie restliches Lösungsmittel enthielt, sind die tatsächlichen Dimerenausbeuten höher. Das Chromatogramm der analytischen HPLC gleicht im Bereich der Dimeren-Peaks dem der Iodoxidation von **3c**. Die Zusammensetzung ist in Tab. 2 angegeben.

Oxidation von 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (3e) mit Iod und Verseifung des Rohgemisches: Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden zu 560 mg (2.94 mmol) **3e**⁵⁾ in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Rühren bei –78 °C 373 mg (1.47 mmol) Iod, gelöst in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, gegeben. Die Farbe schlägt dabei von Tiefviolett nach Hellgelb um. Man erwärmt auf Raumtemp. und setzt unter Rühren eine Lösung von 1.6 g Natriumhydroxid in 15 ml Wasser zu. Nach 10 min wird unter Eiskühlung mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, mit 2 × 20 ml Ether extrahiert und mit 10 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels erhält man 190 mg (40%) isomere Säureamide **4c**, **7** und **8**, die durch analytische HPLC aufgetrennt wurden. Die quantitative Zusammensetzung ist in Tab. 2 angegeben. Retentionszeiten (in min) der einzelnen Fraktionen: Peak Nr. 1: *erythro-N,N,N',N'*-Tetramethyl[bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-2,3'-dicarboxamid (**u-8**), 23.80. – Peak Nr. 2: *meso-N,N,N',N'*-Tetramethyl[bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,3'-dicarboxamid (**u-4c**), 26.37. – Peak Nr. 3: *threo-* oder *erythro-N,N,N',N'*-Tetramethyl[bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,4'-dicarboxamid (*l-* oder *u-7*), 35.26. – Peak Nr. 4: *erythro-* oder *threo-N,N,N',N'*-Tetramethyl[bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,4'-dicarboxamid (*u-* oder *l-7*), 45.53. – Peak Nr. 5: *d,l-N,N,N',N'*-Tetramethyl[bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,3'-dicarboxamid (**l-4c**), 42.98. – Analytische Daten der Isomeren: Tab. 5–8.

meso-4,4'-Dimethyl-3,3',5',5'-tetraoxo[bi-2,4,6-triazatetrayclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-11-en-9-yl]-1,1'-dicarbonsäure-dimethylester (meso-13): Zu einer refluxierenden Lösung von 800 mg (2.68 mmol) *meso(u)-4a* in 50 ml CHCl₃ werden innerhalb von 30 min 607 mg (5.37 mmol) 4-Methyl-

4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion (**12a**), gelöst in 30 ml CHCl₃, getropft. Es findet sofortige Entfärbung statt. Nach Abzug des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man ein farbloses Pulver, das in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Statt der Umkristallisation wird deshalb in 50 ml Methanol suspendiert, kurz unter Rückfluß gekocht und lauwarm abgesaugt. Der farblose Rückstand wird mit Methanol nachgewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 177 °C (Zers.). – IR (KBr): 3060, 3035, 2960, 1780, 1748, 1715, 1452, 1390, 1299, 1178, 1120, 1096, 771, 734, 619 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Tab. 9.

C₂₄H₂₄N₆O₈ (524.5) Ber. C 54.96 H 4.61 N 16.02 Gef. C 54.38 H 4.77 N 15.14

meso- und *d,l*-*N,N,N',N',4,4'*-Hexamethyl-3,3',5,5'-tetraoxo[bi-2,4,6-triazatetracyclo-[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-11-en-9-yl]-1,1'-dicarboxamid (*meso*-**14** und *d,l*-**14**): Zu 100 mg (3.08 mmol) *meso*(*u*)-**4c** bzw. *d,l*(*l*)-**4c**, gelöst in 1 ml CDCl₃, wird bei 55 °C unter Rühren eine Lösung von 100 mg (8.84 mmol) 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion (**12a**) in 1 ml CDCl₃ getropft. Nach Verbrauch der theoretisch berechneten Menge (ca. 0.7 ml) bleibt die Rosafärbung durch überschüssiges **12a** bestehen. – ¹H-NMR: Tab. 9.

Tab. 9. ¹H-NMR-Daten^{a)} der Cycloaddukte *meso*-**13**, *meso*-**14**, *d,l*-**14** und *erythro*-**15**

	<i>meso</i> - 13 ^{b)}	<i>meso</i> - 14 ^{c)}	<i>d,l</i> - 14 ^{d)}	<i>erythro</i> - 15 ^{e)}
9-H				1.15 (dd,
9'-H	0.54 (m)	0.50–0.65 (m)	0.50–0.70 (m)	4.4; 4.4)
				0.55–0.85 (m)
8(8')-H				
10(10')-H	1.43–1.85 (m)	1.65–1.80 (m)	1.45–1.85 (m)	1.45–2.05 (m)
1(1')-H	5.10 (ddd,			
7(7')-H	5.5; 5.5; 1.5)	5.00–5.25 (m)	4.95–5.25 (m)	5.00–5.35 (m)
11(11')-H	6.01 (ddd,	6.01 (dd,	5.99 (dd,	
	8.3; 5.5; 0.5)	8.0; 6.0)	8.0; 6.0)	5.80–6.30 (m)
12(12')-H	6.52 (ddd,	6.68 (d, 8.0)	6.71 (d, 8.0)	6.79 (d, 7.8)
	8.3; 1.5; 1.1)			

^{a)} In CDCl₃; δ [ppm], Multiplizität und Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern. – ^{b)} Meßfrequenz 90 MHz, 25 °C, CH₃: δ = 2.95 (s), 3.98 (s). – ^{c)} Meßfrequenz 60 MHz, 33 °C, CH₃: δ = 3.01 (s), 3.16 (s), 3.42 (s). – ^{d)} Meßfrequenz 60 MHz, 33 °C, CH₃: δ = 2.99 (s), 3.11 (s), 3.39 (s). – ^{e)} Meßfrequenz 60 MHz, 33 °C, CH₃: δ = 3.06 (s), 3.36 (s), C₆H₅: δ = 7.10–7.60 (m).

erythro-*N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,3',5,5'-tetraoxo-4,4'-diphenyl[bi-2,4,6-triazatetracyclo-[5.3.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-11-en-9-yl]-1,8'-dicarboxamid (*erythro*-**15**): Zu einer Lösung von ca. 60 mg *erythro*(*u*)-**8** in 0.4 ml CDCl₃ wird bei Raumtemp. eine gesättigte Lösung von 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion (**12b**) in CDCl₃ bis zur verbleibenden Rotfärbung zugegeben. – ¹H-NMR: Tab. 9.

¹⁾ ^{1a)} Fulvene mit inverser Ringpolarisation, 13; 12. Mitteil.: J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert und K. M. Rapp, Chem. Ber. **116**, 2408 (1983). – ^{1b)} W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp und P. Schmidt, Tetrahedron Lett. **22**, 2977 (1981).

²⁾ Übersicht: ^{2a)} A. J. Bard, A. Ledwith und H. J. Shine, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 155 (1976). – ^{2b)} K. Deuchert und S. Hünig, Angew. Chem. **90**, 927 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 875 (1978). – ^{2c)} H. Bock und W. Kaim, Acc. Chem. Res. **15**, 9 (1982).

³⁾ Einige Beispiele: ^{3a)} W. v. E. Doering, Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium, Butterworths, London 1959. – ^{3b)} M. D. Sevilla, S. H. Flajser, G. Vincow und H. J. Dauben jr., J. Am. Chem. Soc. **91**, 4139 (1969). – ^{3c)} Y. Itoh, T. Konoike und T. Saegusa, J. Am. Chem. Soc. **97**, 649, 2912 (1975). – ^{3d)} K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa und H. Tappe, Tetrahedron Lett. **1975**, 3507. – ^{3e)} M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, B. Kirste, C. Krüger und H. Kurreck, Chem. Ber. **115**, 2540 (1982).

- 4) ^{4a}) W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. M. Rapp, Chem. Ber. **116**, 1154 (1983). – ^{4b}) W. Bauer, J. Daub und K. M. Rapp, Chem. Ber. **116**, 1777 (1983).
- 5) J. Daub, A. Hasenhündl und K. M. Rapp, Chem. Ber. **115**, 2643 (1982).
- 6) Auszug aus der Dissertation W. Bauer, Univ. Regensburg 1982.
- 7) Für die Nomenklatur der Stereostruktur wurde *meso* für die Verbindung mit C_2 -Symmetrie und *d,l* für die Verbindung mit C_2 -Symmetrie verwendet, in Klammern ist die Nomenklatur entsprechend Lit. ⁸⁾ angegeben: *u* = unlike, *l* = like. Das gleiche gilt sinngemäß für *threo* und *erythro*.
- 8) D. Seebach und V. Prelog, Angew. Chem. **94**, 696 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 654 (1982); vgl. auch I. Ugi, Z. Naturforsch., Teil B **20**, 405 (1965), und F. A. Carey und M. E. Kuehne, J. Org. Chem. **47**, 3811 (1982).
- 9) Eine präparative Auftrennung des Produktgemisches durch Niederdruckchromatographie zur Strukturermittlung der Nebenprodukte an Umkehrphasensäulen (Merck RP-8, Elution Methanol/Wasser) sowie an Kieselgel 60 (Elution Hexan/Ether) konnte nicht erreicht werden.
- 10) Anmerkung bei der Korrektur (7. 6. 1983): Röntgenstrukturanalyse von **4a** siehe Anhang. Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse, u. a. die Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktorbeiträge, Listen mit H-Koordinaten, Temperaturparametern, sämtlichen Bindungslängen und -winkeln sowie Torsionswinkeln können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50495, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11) Vgl. K. Komatsu, K. Takeuchi, N. Abe, K. Yasuda und K. Okamoto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1979**, 262.
- 12) K. Takahashi, Y. Yamamoto und T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 200 (1970).
- 13) ^{13a}) G. Hesse und R. Hagel, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 996. – ^{13b}) H. Häkli, M. Mintas und A. Mannschreck, Chem. Ber. **112**, 2028 (1979).
- 14) ^{14a}) R. F. Childs, Tetrahedron **38**, 567 (1982). – ^{14b}) R. Wehrli, D. Belluš, H.-J. Hansen und H. Schmid, Chimia **30**, 416 (1976).
- 15) Vgl.: ^{15a}) G. Vincow, H. J. Dauben jr., F. R. Hunter und W. V. Volland, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2823 (1969). – ^{15b}) M. L. Morrell und G. Vincow, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6389 (1969). – ^{15c}) T. Koenig und J. C. Chang, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2240 (1978). – ^{15d}) Beim Erwärmen von *meso*-**14**, gelöst in Toluol, in der cavity des ESR-Spektrometers treten bei 97°C Signale auf. Dieser Vorgang ist reversibel.
- 16) ^{16a}) Vgl.: G. H. Wahl jr. und K. Weiss, J. Org. Chem. **35**, 3902 (1970). – ^{16b}) W. Bauer, J. Daub, G. Mass, M. Michna, K. M. Rapp und J. J. Siezowski, Chem. Ber. **115**, 99 (1982). – ^{16c}) Im Formelbild ist angenommen, daß **8** als *erythro*(*u*)-Form vorliegt. Aufgrund der gefundenen großen Kopplungskonstanten $^3J(1-H/1'-H) = 11.7$ Hz ist die *erythro*(*u*)-Konfiguration von **8** mit bevorzugter antiperiplanar-Anordnung von 1-H und 1'-H wahrscheinlich; vgl. A. Gaudemer, in Stereochemistry (Hrsg. H. B. Kagan), Bd. 1, S. 44, Thieme, Stuttgart 1977.
- 17) Über die Regiochemie bei der Umsetzung von **3** mit Carbonylverbindungen: W. Bauer und J. Daub, Tetrahedron Lett. **23**, 4773 (1982).
- 18) Für dieses allgemeingültige Stabilisierungsprinzip gibt es verschiedene Bezeichnungen: ^{18a}) R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky und F. Soti, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1974**, 1422. – ^{18b}) A. T. Balaban, M. T. Caproiu, N. Negoiiă und R. Baican, Tetrahedron **33**, 2249 (1977). – ^{18c}) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, Angew. Chem. **91**, 982 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 917 (1979).
- 19) K. Fukui, Angew. Chem. **94**, 852 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 801 (1982).
- 20) Die Durchmesser der Kreise sind proportional zu den Hückel-Koeffizienten $C_{j\mu}$ berechnet mit dem HMO-Verfahren; hier **3e**. Als Parameter für die Heteroatome wurden verwendet: $h_N = 1.5$, $k_{CN} = 1.0$; $\alpha_N = \alpha + h_N\beta$; $\beta_{CN} = k_{CN}\beta$. Im einzelnen erhält man folgende Werte: $C_{61} = 0.2385$, $C_{62} = 0.3607$, $C_{63} = 0.3047$, $C_{67} = 0.4045$, $C_{68} = 0.4028$, $C_{69} = 0.2392$. Diplomarbeit L. Jakob ^{4a}).
- 21) R. E. Davis und A. Tulinsky, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4583 (1966).
- 22) M. Traetteberg, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4265 (1964).
- 23) P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hall, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 80, University of York (England) und Louvain (Belgien) 1980.
- 24) G. M. Sheldrick, SHELX 76, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, University of Cambridge (England) 1976.
- 25) W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. **105**, 1778 (1972).
- 26) W. Betz, J. Daub und K. M. Rapp, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 2089.