

Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 44<sup>1)</sup>**Höhervinyloge Heptafulvalene, Synthesen – Thermolysen**

Otto Schweikert, Thomas Netscher, Lothar Knothe und Horst Prinzbach \*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

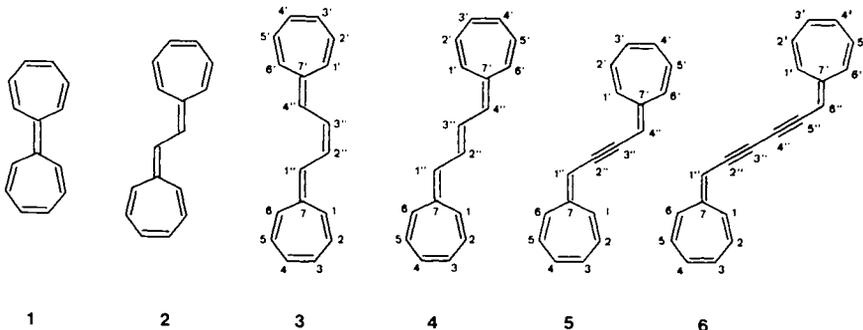
Eingegangen am 5. August 1983

Die (*Z*)/(*E*)-Heptafulvatriene **3/4**, das Heptafulvadienin **5** und das Heptafulvadiendiin **6** werden synthetisiert. In **5/6** ist eine selektive *cis*-Hydrierung der Dreifachbindung(en) (zu **3**, **39**) nicht möglich. Bei der Thermolyse von **3** in ca.  $10^{-1}$  M Lösungen findet oberhalb 70 °C Isomerisierung zu **4**, 18  $\pi$ -Elektrocyclisierung, wenn überhaupt, nur sehr untergeordnet statt.

**Cyclic Cross-Conjugated Bond Systems, 44<sup>1)</sup>****Higher Vinylogous Heptafulvalenes, Syntheses – Thermolyses**

The (*Z*)/(*E*)-heptafulvatrienes **3/4**, the heptafulvadiene **5**, and the heptafulvadienediine **6** are synthesized. In **5/6** selective *cis*-hydrogenation of the triple bond(s) (to yield **3**, **39**) is not achieved. Upon thermolysis of **3** in ca.  $10^{-1}$  M solutions above 70 °C isomerisation to **4** takes place, 18  $\pi$ -electrocyclisation occurs, if at all, only to a minor extent.

Heptafulvalen (**1**)<sup>2)</sup> und Heptafulvadien (**2**)<sup>3)</sup> sind deutlich weniger für intermolekulare Zersetzungsprozesse anfällig als Penta-<sup>4)</sup>/Sesquifulvalen<sup>1)</sup> und Penta-<sup>4)</sup>/Sesquifulvadien<sup>1)</sup> mit ihren zu raschen Cycloadditions-(Polymerisations-)Reaktionen befähigten Cyclopentadien-/Pentafulven-Einheiten<sup>5)</sup>. Dementsprechend verläuft die perispesifische 16 $\pi$ -Konrotation ( $\alpha,\omega$ ) in **2** zwischen 60 und 90 °C auch bei vergleichsweise hohen Konzentrationen einheitlich<sup>6)</sup>. Auch für die Heptafulvatriene **3/4** versprach man sich folglich größere thermische Belastbarkeit und speziell für das *Z*-Isomere **3** bessere Chancen für die angestrebte  $\alpha,\omega$ (18 $\pi$ )-Elektrocyclisierung. Dieser Prozeß schien in **3**



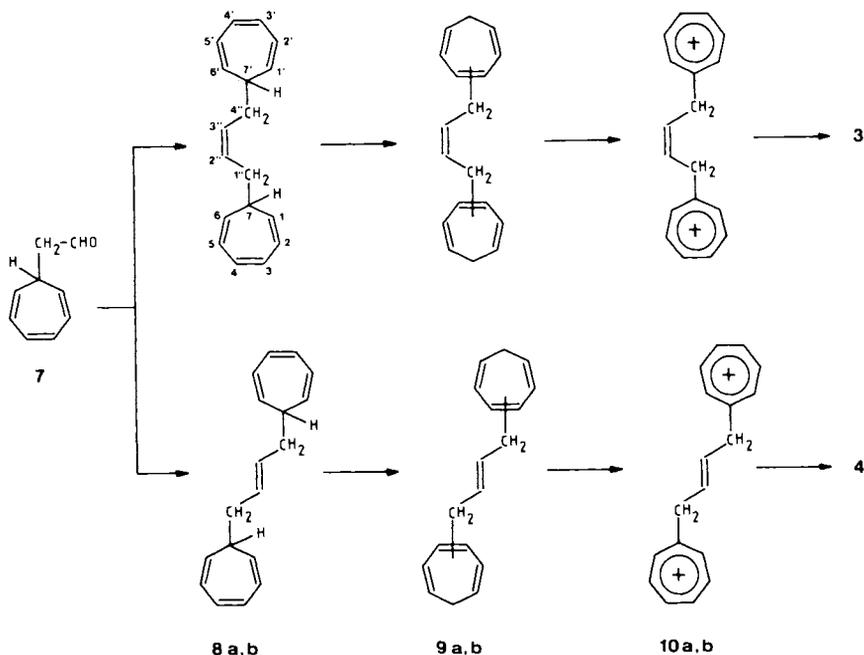
zudem dadurch favorisiert, daß die  $10\pi$ -Cyclisierung der vinylogenen Heptafulventeilstruktur, als plausible intramolekulare Konkurrenz, nicht sonderlich rasch sein sollte – sie war im Sesquifulvatrien neben der  $10\pi$ -Cyclisierung im „bisvinylogenen“ Pentafulventeil nicht zum Zuge gekommen<sup>1)</sup>.

Synthesen für **3** und **4** sowie orientierende Thermolyseexperimente sind Gegenstand dieser Arbeit. Mit einbezogen in diese Untersuchungen wurden das Heptafulvadienin **5** und das Heptafulvadiendiin **6** als potentielle Vorstufen für **3** und (*Z,Z*)-Heptafulvatetraen (**39**)<sup>7,8,9)</sup>.

### (*Z*)/(*E*)-Heptafulvatriene **3/4**

In Anlehnung an die Synthese des Heptafulvadiens **2** (Kitahara et al.<sup>3)</sup>) wurden **3** und **4** (Schema 1) durch reduktive Dimerisierung des gut zugänglichen Cycloheptatrienylacetaldehyds **7**<sup>10)</sup> zu *cis/trans*-**8a, b** und – nach sigmatropen H-Verschiebungen (**9a, b**) – Dehydrierung über die Ditropyliumsalze **10a, b** angestrebt. Dabei wurde in Kauf genommen, daß aus sterischen Gründen *trans*-**8b** und damit **4** bevorzugt und daß *cis*-**8a** bzw. **3**, wenn überhaupt, nur in untergeordnetem Maße und nach eventuell aufwendiger Trennarbeit zugänglich sein würden. Im ersten Schritt gab es allerdings Komplika-

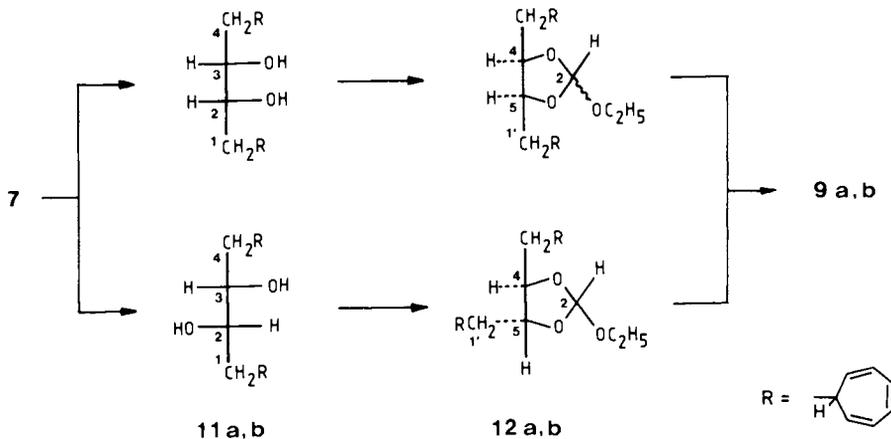
Schema 1



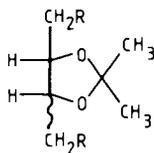
tionen. Mit Zn/Ethanol/ $\text{HCl}$ <sup>11)</sup> war lediglich das Diethylacetal von **7**, mit Mg/Benzol lediglich wenig Alkohol aus **7** isolierbar. Unter *McMurry*-Bedingungen ( $\text{TiCl}_3/\text{LAH}$ , THF)<sup>12)</sup> bzw. diversen anderen Varianten der Aldehydkupplung ( $\text{Ti/K}$ <sup>13)</sup>,  $\text{TiCl}_3/\text{Zn/}$

Cu, Mg<sup>14)</sup> wurde stets nur Polymerisation ausgelöst. Einen kontrollierten Ablauf erlaubte schließlich das auf *Mukaiyama et al.*<sup>15)</sup> zurückgehende, von *Lenoir*<sup>16)</sup> abgewandelte Vorgehen (die dimerisierende Species wird mit TiCl<sub>4</sub> und Zinkstaub erzeugt), mit der Einschränkung, daß der Prozeß auf der Stufe der diastereomeren Diole **11a, b** zum Stehen kam (Schema 2). Verlängerte Reaktionszeiten oder drastischere Bedingungen führten lediglich zu einer Minderung der Diolausbeute. In dem in 73proz. Ausbeute isolierten zäh-ölgigen 1:3-Gemisch (HPLC) überwiegt erwartungsgemäß das DL-Iso-

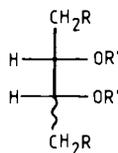
Schema 2



mere **11b**. Maßgebend für die Zuordnung ist u. a. die im Hochfeld-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für das zugehörige Dimethylacetal **13b** aus den <sup>13</sup>C-Satelliten ermittelte  $J_{2,3}$ -Konstante von 8.5 Hz (vgl. 2,2,4,5-Tetramethyl-1,3-dioxolan:  $J_{\text{cis}} = 5.85$ ,  $J_{\text{trans}} = 8.35$  Hz<sup>17)</sup>). Da eine Trennung weder auf der Stufe der Diole **11a, b** noch auf der der Acetale **13a, b**, der Acetate **14a, b** oder der Ditosylate **15a, b** gelang, wurden für die Folgereaktionen die Isomergemische eingesetzt. Der *Corey-Winter-Abbau*<sup>18)</sup> wurde aufgegeben, nachdem bei der Umsetzung von **11a, b** mit Thiocarbonyldiimidazol – neben höhermolekularen Anteilen – die Thiocarbonate **16a, b** (ca. 1:4) nur mit ca. 25% Ausbeute gewonnen wurden. Völlig unzulänglich blieb auch die Olefinausbeute bei der Einwirkung von *n*-Butyllithium auf **17a, b**<sup>19)</sup> bzw. von Natriumiodid auf **15a, b**<sup>20)</sup>. Präparativ brauchbar war schließlich die Fragmentierung der mit Triethylorthoformiat bei 150°C erzeugten Orthoester **12a** (zwei Stereoisomere), **12b** (<sup>1</sup>H-NMR) nach *Eastwood et al.*<sup>21)</sup> durch Erhitzen (190°C) in Gegenwart von Eisessig. Nach Totalumsatz (2.5 h) werden chromatographisch ca. 60%, nach ca. 70proz. Umsatz (80 min) bis zu 77% einer Kohlenwasserstofffraktion (von Polymeren und isomerisierten Edukten **18a, b**) abgetrennt. Dabei handelt es sich um ein komplexes Gemisch der aus **8a, b** thermisch bzw. säurekatalytisch resultierenden Tautomeren **9a, b** (mit möglicherweise sehr geringen Anteilen an **8a, b** und an benzoiden Isomeren). Der <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit dem thermisch aus **8a, b** erzeugten **9a, b**-Gemisch (s. unten) läßt vermuten, daß die *cis*-Anteile (**9a**) kleiner sind als bei **12a, b**. Bei der zweifachen Hydrid-Eliminierung mit Trityl-

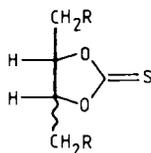


13 a, b

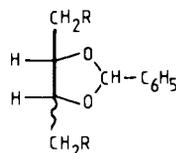


14 a, b (R' = Ac)

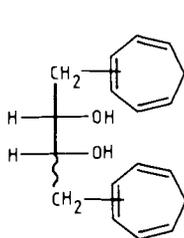
15 a, b (R' = Tos)



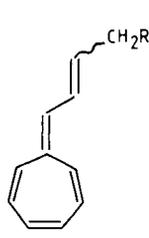
16 a, b



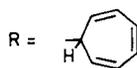
17 a, b



18 a, b



19



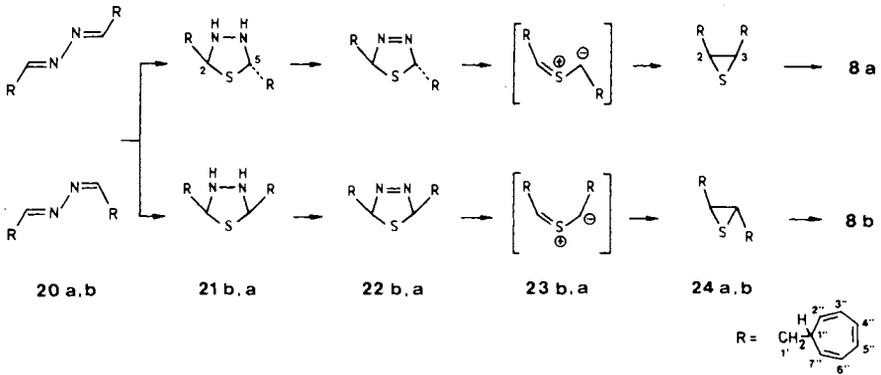
R =

tetrafluorborat<sup>22)</sup> ist – wie in ähnlichen Fällen<sup>3,6)</sup> und aus einsichtigen Gründen – erhebliche Polymerisation nicht vermeidbar. Das aus der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit Petroläther ausgefällte grünliche Salz mit nicht durchgehend fester Konsistenz – in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  sind bei 250 MHz die 1''(4'')-H-Signale von **10a, b** klar getrennt (s. unten) – besteht vor allem aus dem *trans*-Ditropyliumsalz **10b** (15 – 20% **10a**). Es wurde ohne weitere Reinigung zur möglichst raschen zweifachen Deprotonierung portionsweise in eine intensiv gerührte Triethylamin/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung gegeben. Aus der tiefroten, rasch über Kieselgel filtrierten – sämtliche teerartigen Bestandteile werden zurückgehalten – und vorsichtig eingeengten (0°C) Lösung kristallisiert **4** in violett-schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln (22%, nicht optimiert). Bei der Analyse (DC,  $^1\text{H-NMR}$ ) der Mutterlauge wird restliches **4** – jedoch kein **3** – neben Spuren eines roten Öls identifiziert, bei dem es sich laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum um Vinylheptafulven **19** und/oder **27** handeln dürfte.

Größere *cis*-Anteile im **8a, b**-Gemisch und mithin bessere Chancen für die Isolierung von **3** wurden von der Verknüpfung des Aldehyds **7** nach Barton et al.<sup>23)</sup> erwartet (Schema 3). Dabei war impliziert, daß aus sterischen Gründen bei der  $\text{H}_2\text{S}$ -Addition an das Azin **20a(b)** mehr *trans*- (**21b**) als *cis*-Thiadiazolidin (**21a**) entsteht, daß während der  $\text{N}_2$ -Eliminierung aus **22a, b** und der S-Eliminierung aus **24a, b** die Konfiguration erhalten bleibt und daß die Cyclisierung der Thiocarbonyl-Ylide **23a, b** strikt konrotatorisch verläuft<sup>24,25)</sup>.

Beim Zutropfen von 80proz. Hydrazin zur methanolischen Lösung von **7** fällt praktisch quantitativ das in blaßgelben Nadeln isolierte Gemisch (10:1) von *anti,anti*- [**20a**;  $\delta = 7.90$  (t, 1-, 1'-H), 163.1 (C-1, -1')] und *syn,anti*-Azin [**20b**;  $\delta = 7.65$  (t, 1-H), 7.21 (t, 1'-H); 159.9 (C-1), 159.7 (C-1')] an, deren Unterscheidung an Hand der Symmetrieverhältnisse bzw. der Anisotropieeffekte der  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen<sup>26)</sup> eindeu-

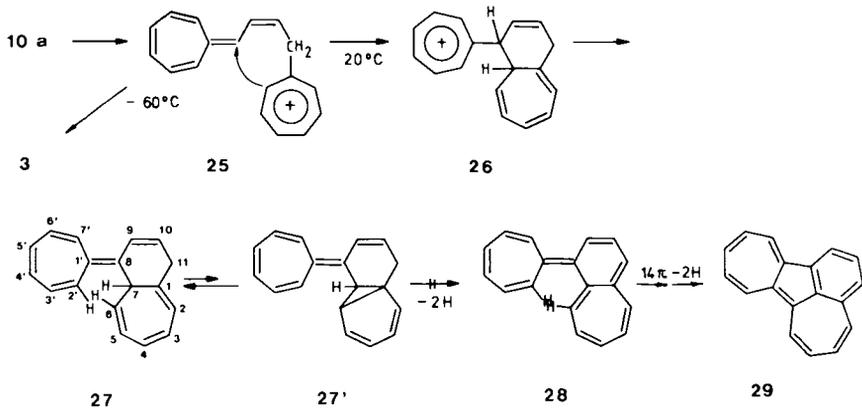
Schema 3



tig ist. Ausbeute und Isomerenverhältnis bei der  $\text{H}_2\text{S}$ -Addition sind nachhaltig von den experimentellen Bedingungen abhängig<sup>25)</sup>. Nach einer auf einen möglichst großen *trans*-Anteil ausgerichteten Versuchsreihe<sup>8)</sup> mit Variation von  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration, Temperatur und Reaktionsdauer wurde unter den im Exp. Teil spezifizierten Bedingungen bei nahezu quantitativer Ausbeute ein **21a**:**21b**-Verhältnis ( $^1\text{H-NMR}$ ) von 3:7 erzielt. Nach umgehender Oxidation mit Mangandioxid werden  $\text{N}_2$ -Eliminierung in **22a, b** und Entschwefelung von **24a, b** in einem Arbeitsgang durch Erhitzen von **22a, b** in Toluol in Gegenwart von Trimethylphosphit durchgeführt. Nach chromatographischer Reinigung erhält man das Gemisch **8a, b** aus 50-mmol-Ansätzen in 65–70proz. Ausbeute. Bei weitgehender Überlappung der Teilspektren im 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist eine zuverlässige Integration (**8a**:**8b** = 7:3) an Hand der getrennten  $1''(4'')$ -H-Signale ( $\delta = 2.51, 2.43$ ) möglich. Bei Einstrahlung dieser beiden Frequenzen mittels Synthesizer-Technik<sup>27)</sup> läßt sich aus dem  $^{13}\text{C}$ -Satellit des  $2''(3'')$ -H-Signals der Hauptkomponente die für die *cis*-Geometrie typische  $J_{2'',3''}$ -Kopplung von 10.0 Hz bestimmen.

Die Umkehrung des *cis/trans*-Verhältnisses auf dem Weg von **21a, b** zu **8a, b** spricht für die Stereospezifität der einzelnen Reaktionsschritte. Es wurden auch Versuche angestellt, die mehr oder weniger unbeständigen Intermediate näher zu charakterisieren. So kristallisieren **21a, b** aus methanolischer Lösung bei  $-25^\circ\text{C}$  als 1:2-Gemisch blaßgelber Kugeln.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) sind **21a, b** bei praktisch gleichen  $\delta$ -Werten für die analogen Siebenringprotonen und für jeweils ein Proton der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ( $1'\alpha$ ) in den 2(5)-H-Signalen [nach H/D-Austausch jeweils Triplets mit  $\delta = 4.81(4.76)$ ,  $J = 6.5$  Hz], den NH- [ $\delta = 3.54(3.63)$ ] und den  $1'\beta$ -H-Signalen [ $\delta = 1.97(1.98)$ ;  $J_{1'\beta, 1'\alpha} = 8.0$ ] unterschieden. Bei der Tieftemperatur-Chromatographie von **22a, b** (1:2) reicherte sich das offensichtlich stabilere *trans*-**22b** stärker an (1:4). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ist bei guter Trennung der Teilspektren in  $[\text{D}_6]$ Benzol bis auf die *Z/E*-Zuordnung eindeutig. Der Versuch, die  $\text{C}_2$ -Symmetrie in **22b** mit dem  $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ -Verschiebungsreagenz abzusichern, scheiterte an unzulänglicher Komplexierung und daran, daß der Komplex die  $\text{N}_2$ -Eliminierung katalysierte. Die Episulfide **24a, b** sind thermisch soweit stabil, daß sie aus einer siedenden THF-Lösung von **22a, b** (1:2) in hoher Ausbeute (96%) als farbloses Öl anfallen. Das speziell interessierende Mengenverhältnis (ca. 2:1) ist an Hand der in  $\text{CDCl}_3$  und  $[\text{D}_6]$ Aceton typisch verschiedenen chemischen Verschiebungen der 2(3)-H-Signale [ $\delta = 3.11(3.20)$  bzw.  $2.81(2.94)$ ] zuverlässig bestimmbar.

Vor der Hydrid-Eliminierung wird das **8a, b**-Gemisch (2:1) in Triglyme bei 190°C isomerisiert. Danach sind immerhin 96% als Gemisch der Tautomeren **9a, b** (mit sehr wenig **8a, b**) chromatographisch isolierbar. Daß das *cis:trans*-Verhältnis von 2:1 erhalten geblieben ist, geht aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D) der als beigefarbenes Kristallpulver (82%) gewonnenen Tetrafluoroborate **10a, b** hervor, in welchem die 2''(3'')-H-Triplets ( $\delta = 6.22$ ) übereinander fallen, die 1''(4'')-H-Dubletts (**10a**  $\delta = 4.50$ , **10b** 4.28) sich integrieren lassen (2:1). Nach Umsetzung mit Triethylamin bei Raumtemperatur und rascher Aufarbeitung (s. oben) kristallisiert **4** rein aus (21%). Die Mutterlauge enthält wiederum kein **3** (<sup>1</sup>H-NMR); dafür wird chromatographisch aus dem komplexen Rückstand ein tiefrotes und hochzersetzliches C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>-Isomeres (*m/e* = 232, M<sup>⊕</sup>) abgetrennt (11%), das laut UV/VIS- [Cyclohexan,  $\lambda_{\max} = 325$  nm ( $\epsilon = 5400$ ), 444 nm (sh, 180)] und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kein durchkonjugiertes Polyen und auch nicht das  $\alpha,\omega$ -Cyclisat **41** sein kann. Gesichert ist die unsymmetrische Struktur **27** mit dem Chromophor des vinylogenen Heptafulvens [ $\lambda_{\max}$  (Ether) = 326 nm ( $\epsilon = 47900$ ), 443 (500)<sup>28</sup>]. Aus der Lage des 6-H-Signals bei  $\delta = 4.95$  folgt, daß das Norcaradien **27'** zu ca. 20% am Gleichgewicht beteiligt ist<sup>29</sup>. Die Versuche zur Dehydrierung zu **28** oder nach 14 $\pi$ -Elektrocyclisierung zu **29** blieben ohne Erfolg. Die Bildung von **27/27'** auf Kosten von **3** versteht sich in der Annahme, daß bei Raumtemperatur im *cis*-Monokation **25** die Cyclisierung zu **26** rascher ist als die Deprotonierung. Bei -60°C läßt sich diese Nebenreaktion reduzieren, nicht aber gänzlich vermeiden – was mit stärkeren Basen gelingen könnte. In einem typischen Ansatz werden nach fraktionierender Kristallisation 27% **3** (mit Spuren **4**), 30% **4** und 13% **27/27'** gewonnen. Eine chromatographische Trennung ist nicht möglich, da sich **3** – im Gegensatz zu **4** – an Kieselgel und deaktiviertem Aluminiumoxid zersetzt. Für das in schwarzvioletten, metallisch glänzenden Nadeln isolierte **3** wurde beim raschen Aufheizen einer unter Schutzgas ein-



geschmolzenen Probe ein Schmelzpunkt von 133°C eingegrenzt. **3** und **4** sind bei 0°C unzersetzt in Trifluoressigsäure unter C-1''(4'')-Protonierung zu **10a, b** löslich; daneben erfolgt sehr untergeordnet auch Protonierung an C-2''(3'') (bei den <sup>1</sup>H-NMR-Messungen in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D verlieren die Signale mit  $\delta = 4.50/4.28$  sehr viel rascher als das Signal mit  $\delta = 6.22$  an Intensität).

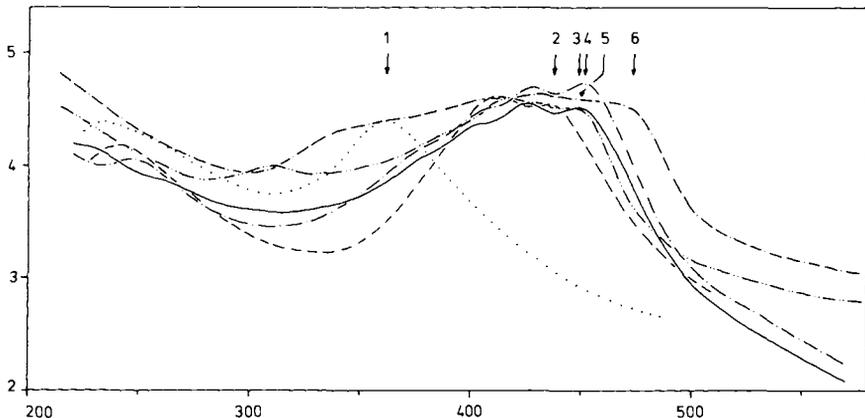
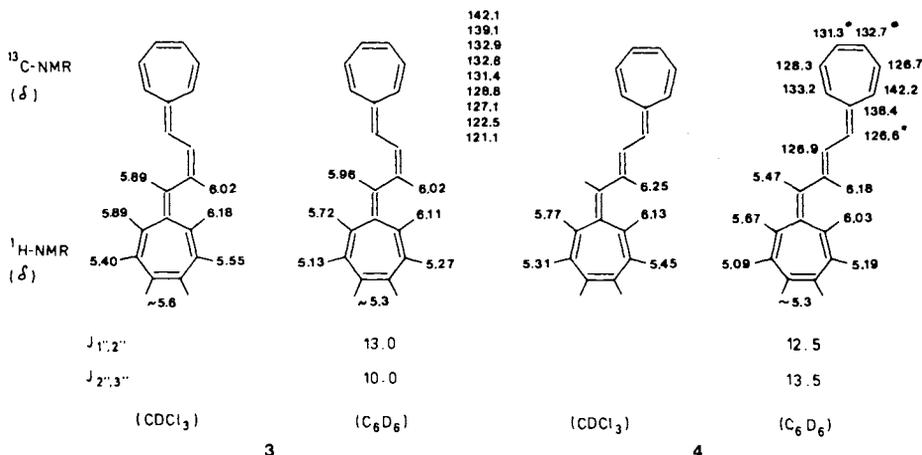


Abb. 1. Elektronenspektren von 1 (.....) (Ethanol), 2 (---), 3 (—), 4 (- · - · -), 5 (- - - -) und 6 (· - · - ·) (Cyclohexan)

Die UV/VIS-Absorptionskurven von 3/4 (Abb. 1) verraten bei den üblichen minimalen *Z/E*-Unterschieden typischen Fulvalenhabitus. Der Wechsel von Cyclohexan zu Acetonitril verursacht eine sehr geringfügige Blauverschiebung. Bemerkenswert ist einmal mehr die gute Übereinstimmung im langwelligen Bereich mit dem Spektrum des linear konjugierten Eicosanonaens ( $\lambda_{\max}(\text{Ether}) = 440.5, 412.5, 391, 372 \text{ nm}$ )<sup>30</sup>. Die für 3/4 gemessenen  $J_{1'',2''}$  ( $J_{3',4''}$ )-Kopplungen von 13.0 bzw. 12.5 Hz bestätigen auch bei diesem Paar das Überwiegen der, nicht unbedingt völlig coplanaren, *s-trans,s-trans*-Konformeren, was sich auch in der um 0.49 ppm tieferen Lage des 1''(4'')-H-Signals ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) für 3 und in den  $\Delta\delta$ -Werten von 0.39 bzw. 0.36 ppm der 1(6)- und 1'(6')-H-Signale ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spiegelt. Bei  $J_{2,3(4,5)}$  ( $J_{2',3'(4',5')}$ )-Werten von 6.5 bzw. 7.0 Hz sind die Siebenringe in 3/4 erwartungsgemäß stark eingeebnet<sup>1</sup>). Von den <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind nur die von 4 durch selektive Entkopplungsexperimente sicher zugeordnet. Für die auf-

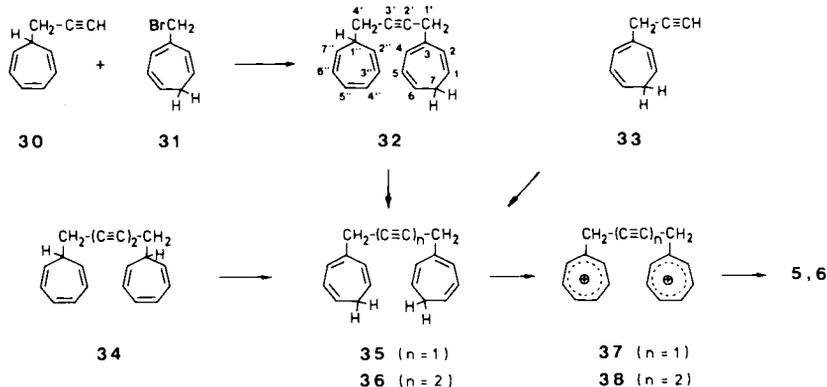


fallend großen Unterschiede der chemischen Verschiebung von C-1''(4'') bzw. C-2''(3'') in **4** gegenüber (*E*)-Pentafulvatrien finden sich Parallelen bei einfacheren Fulvenen und Heptafulvenen<sup>31)</sup>.

### Heptafulvadienine 5/6

Parallel zu der gerade für **3** in jeder Hinsicht unbefriedigenden Herstellung aus **7** wurde die *cis*-Hydrierung des Heptafulvadienins **5** verfolgt. Für Letzteres waren mit dem 7-Propargyl- (**30**)<sup>32)</sup> und dem 3-(Brommethyl)cycloheptatrien **31**<sup>3)</sup> gut zugängliche Edukte beschrieben (Schema 4). Deren Kupplung zu **32** gelingt über das Cu(I)-Salz von **30** in umsatzbezogener Ausbeute von 66%, wobei – je nach Isomerenreinheit von **31** – neben **32** weitere Tautomere vorliegen können. Nach 8 Stunden Erhitzen auf 150°C gewinnt man destillativ 65% eines Gemischs mit **35** als überwiegender Komponente (<sup>1</sup>H-NMR). Es bringt keinen Vorteil, wenn die Kupplung *nach* der Wasserstoffverschiebung in **30** mit **33** vorgenommen wird (63% **35** i. a.). Nach der zweifachen Hydrid-Eliminierung (begleitet von Polymerisation) wird das hellgelbe Ditropyliumsalz **37** ohne weitere Charakterisierung in der bei **10a, b** praktizierten Weise deprotoniert. Nach Chromatographie und Kristallisation isoliert man 34% **5** in blauschwarzen metallisch glänzenden Nadeln (in Lösung weinrot). Diese sind licht- und luftempfindlich, bei –60°C unter Schutzgas haltbar, zersetzen sich beim Erhitzen ab 40°C und schmelzen bei schnellem Aufheizen (unter Argon) bei 111°C (Zers.). Fulvalen-typisch sind u. a. die strukturierte längstwellige Bande im Elektronenspektrum (Cyclohexan) (Abb. 1) mit Maximum bei 415 nm ( $\epsilon = 38500$ ) und Schultern bei 434 (35600) und 450 nm (31600), der intensive M<sup>⊕</sup>-Peak (100%) und der  $\Delta\delta$ -Wert von 0.35 ppm ([D<sub>6</sub>]Aceton) für die 1(1')/6(6')-H-Signale.

Schema 4



Das Heptafulvadiendiin **6** war als Vorstufe für (*Z,Z*)-Heptafulvatetraen (**39**) vorgesehen. Die Kupplung von zwei Einheiten **30** nach *Glaser*<sup>33)</sup> oder *Eglinton et al.*<sup>34)</sup> erbrachte nur ca. 5% an **34**; 54% werden mit der Grignardverbindung und dem in situ erzeugten Iodid (*Cadiot-Chodkiewicz*<sup>35)</sup>) erreicht. Noch extensiver als bei **32** beeinträch-

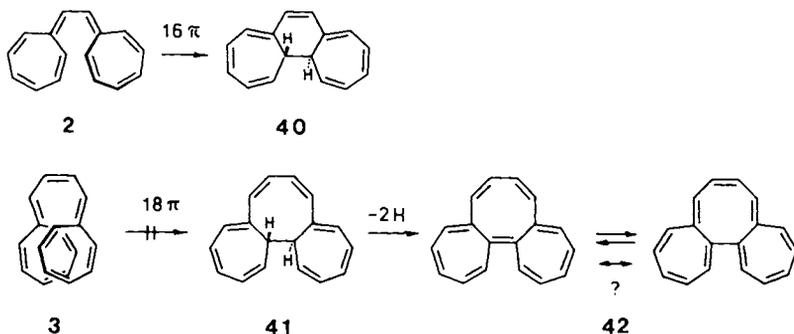
tigt Polymerbildung die thermische Isomerisierung von **34** zu **36** (25% Gemisch). In diesem Fall ist es günstiger, **36** ausgehend von **33** herzustellen (45%). Nach Dehydrierung über das gelbe Dikation **38** und übliche Basenbehandlung isoliert man 18% **6** als violett-schwarze Nadeln. Die UV/VIS-Bande (Cyclohexan) mit  $\lambda_{\max} = 432 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 43400$ ), Schultern bei 400 ( $\epsilon = 36100$ ) und 474 nm ( $\epsilon = 33100$ ) liegt gegenüber **5** wie erwartet <sup>36</sup> längerwellig, der  $M^{\ominus}$ -Peak ( $m/e = 254$ , 100%) ist wiederum Basis-Peak.

Es ist nicht gelungen, die Dreifachbindungen in **5** bzw. **6** mit kommerziellen Lindlar-Katalysatoren selektiv zu hydrieren. In Übereinstimmung mit Befunden an Ditropylacetylen <sup>37</sup>) lassen die bei 150 °C aufgenommenen Hydrierkurven keinerlei Selektivität erkennen. Dementsprechend besteht eine bei **5** nach Aufnahme von ca. 1 Äquivalent  $H_2$  analysierte Probe aus mehreren im Siebenring hydrierten Bestandteilen (kein **3**). Mit durch Chinolin <sup>38</sup>) oder 1,2-Bis(2-hydroxyethylthio)ethan <sup>39</sup>) modifizierten Katalysatoren – Phenylacetylen wurde damit einheitlich zu Styrol hydriert – war die Hydriergeschwindigkeit herabgesetzt, die Selektivität indes nicht besser.



### Thermolysen mit 3/4

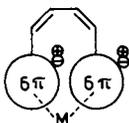
Die rasche und perispezifische  $\alpha,\omega(16\pi)$ -Electrocyclisierung des Heptafulvadiens **2** zum Dihydro-*as*-tropazen **40**<sup>6)</sup> war einer der Anstöße für das Vorhaben, über die  $\alpha,\omega(18\pi)$ -Cyclisierung des (*Z*)-Heptafulvatriens (**3**) den Tricyclus **41** als potentielle Vorstufe für das neue 18 $\pi$ -Perimeter-Molekül **42** zugänglich zu machen. War diese Zielsetzung schon wegen der unbefriedigenden, wenngleich nicht optimierten Ausbeuten bei der Herstellung von **3** in Frage gestellt, ist sie nach ersten, unter präparativ sinn-



vollen Bedingungen ( $10^{-1} \text{ M}$  Lösungen) durchgeführten Thermolyseexperimenten mit **3/4** eindeutig nicht realisierbar. Beim Erhitzen von **4** in ca.  $10^{-1} \text{ M}$  entgasten  $C_6D_6$ -Lösungen ( $^1H$ -NMR-Kontrolle,  $C_6H_6$  als interner Standard) wird zwischen 80 ( $t_{1/2}$  ca. 1 h)

und 100°C der langsame Verbrauch des Edukts – ohne jeden Hinweis auf ein neues Monomeres – registriert. Unter gleichen Bedingungen bleibt die Probe von **3** bei 50°C mindestens für 1 h praktisch unverändert. Bei 70°C ist **3** nach 1 h unter partieller Polymerisation etwa hälftig zu **4** isomerisiert; parallel dazu wird in sehr geringer Menge (5%) eine zusätzliche, tiefrote Komponente erkennbar, die an desaktiviertem Aluminiumoxid zwar abtrennbar ist, an Hand der <sup>1</sup>H-NMR-Daten aber nicht aufgeklärt werden konnte; sie polymerisiert wie **4** oberhalb 80°C. Unter den bei Penta- und Sesquifulvatrien erfolgreich praktizierten Bedingungen ließ sich **4** nicht, **3** nur zu einem sehr kleinen Anteil verdampfen – weshalb Kurzzeit-Thermolysen in der Gasphase nicht durchführbar waren.

Als Resumee dieser Studie zur Chemie der höhervinylogenen Penta-, Sesqui- und Heptafulvalene seien folgende Feststellungen formuliert: (i) Unsubstituierte, hoch reaktive (*Z*)/(*E*)-Penta-, Sesqui- und Heptafulvatriene konnten erstmals hergestellt und kristallin isoliert werden. (ii) In den *Z*-Isomeren ist – anders als in den zugehörigen Fulvadienen – weder die  $\alpha,\omega$ -Elektrocyclisierung noch eine der prinzipiell in Frage kommenden Alternativen (s. Schema 2 in Lit.<sup>4)</sup>) kinetisch (thermodynamisch) soweit ausgezeichnet, daß selbst in verdünnten Lösungen die z. T. überraschend große Neigung zu Additions-(Polymerisations)-Reaktionen überspielt würde. (iii) Zu überprüfen bleibt, ob sich solche  $\alpha,\omega$ -Cyclisierungen in den zugehörigen Dikationen/Dianionen, sterisch fixiert als Metallkomplexe, bewerkstelligen lassen. Bei der Reduktion des freien *cis*-Dikations **10a** (Zn) war – vgl. die Versuche von *Okamoto* et al.<sup>40)</sup> – keine Achtringbildung eingetreten.



Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn Dr. *D. Hunkler* danken wir für umfangreiche NMR-Analysen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop, nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: Perkin Elmer 457. – UV: Zeiss DMR 21. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Varian EM 390, Bruker WP 80, WM 250, WH 270, HX 360 ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ; wo nicht anders spezifiziert, sind die 90-MHz-Daten angegeben; die durch \* markierten Zuordnungen sind vertauschbar). – MS: Varian-MAT CH-4. – Sämtliche Experimente wurden in entgastem und wasserfreien Lösungsmitteln unter Schutzgas (Ar) durchgeführt. – DC-Platten: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub>.

*meso/d,l-1,4-Di-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl-2,3-butandiol (11a/11b)*: Unter Rühren und Eiskühlung läßt man im Stickstoffstrom 10.5 ml (18.1 g, 95.5 mmol) frisch dest. Titanatetrachlorid in 200 ml THF tropfen. Anschließend gibt man 13.0 g (200 mmol) Zinkstaub in kleinen Portionen zu. Zu der schwarzen Suspension tropft man eine Lösung von 10.0 g (75 mmol) **7**<sup>10)</sup> in 50 ml THF. Das Gemisch wird unter Rühren 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen gibt man 150 ml gesätt. Natriumcarbonat-Lösung zu, filtriert die anorganischen Salze über eine mit Kieselgel beschichtete Fritte ab und wäscht sie mit THF. Man engt i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in

300 ml Wasser auf, extrahiert fünfmal mit je 100 ml Ether, trocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und engt i. Vak. ein. Das Rohprodukt (ca. 10 g) wird an Kieselgel [30/6 cm, Ether/Petrolether (30–50°C) 7:3] chromatographiert. Zunächst eluiert man eine gelbe Zone mit ca. 1 g eines komplexen Substanzgemisches, danach mit Ether 7.4 g (73%) **11a/11b** als farbloses, zähes Öl. HPL-chromatographisch (reverse phase, Methanol/Wasser 60:40, Detektor  $\lambda = 280$  nm) ermittelt man ein *meso*/d.t.-Verhältnis von 25:75. Chromatographisch war eine Trennung nicht erreichbar. – IR (Film): 3400, 3010, 2930, 2855, 1695, 1600, 1435, 1400, 1225, 1055, 785, 745, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} = 257$  nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.55$  (mc, 4', 5'-H), 6.08 (mc, 3', 6'-H), 5.08 (mc, 2', 7'-H), 3.85–3.25 (m, OH, 2-, 3-H), 1.95–1.45 (m, 1-, 4-, 1'-H).

*cis/trans-4,5-Bis(2,4,6-cycloheptatrien-1-ylmethyl)-2-ethoxy-1,3-dioxolan (12a/b)*: Die Lösung von 10.0 g (37.0 mmol) **11a/b** in 30.0 g (203 mmol) Triethylorthoformiat wird unter Rückfluß erhitzt (ca. 150°C). Nach vollständigem Umsatz (ca. 30 min, DC) zieht man überschüssigen Orthoester i. Vak. ab und chromatographiert an Kieselgel [50/6 cm, Ether/Petrolether (30–50°C) 1:4]: 8.9 g (74%) **12a/b** als gelbstichiges Öl. Laut HPLC (reverse phase, Methanol/Wasser 80:20) beträgt das Verhältnis **12a/b** ca. 4:1. – IR (Film): 3010, 2980, 2920, 1600, 1400, 1375, 1355, 1165, 1070, 1020, 745, 710  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$  1:1, 250 MHz):  $\delta = 6.61$  (mc, 4'', 5''-H), 6.17 (mc, 3'', 6''-H), 5.75, 5.72, 5.69 (s, 2-H), 5.3–5.1 (m, 2'', 7''-H), 4.43, 4.27, 4.04, 3.85 (mc, 4-, 5-H), 3.65–3.7 (m,  $\text{OCH}_2$ ), 2.15–1.7 (m, 1', 1''-H), 1.25–1.15 (m,  $\text{CH}_3$ ).

*(Z/E)-(2-Buten-1,4-diy)bis(cycloheptatrien) (Isomere ngemisch) (9a/b)*

a) Aus **12a/b**: 5.0 g (15.3 mmol) **12a/b** werden unter Zusatz von 5 Tropfen Eisessig bis ca. 70proz. Umsatz (ca. 80 min, DC) auf 190°C erhitzt. Das dunkelbraune, teilweise verharzte Reaktionsgemisch wird an einer Kieselgelsäule [30/4 cm, Ether/Petrolether (30–50°C) 1:9] chromatographiert. Man eluiert 1.9 g (77%, bez. auf Umsatz) **9a/b**. Mit Ether/Petrolether (30–50°C) (1:1) eluiert man sodann 1.6 g (32%) partiell isomerisierte Edukte **18a/b**.

b) Aus **8a/b**: Die Lösung von 4.7 g (19.9 mmol) **8a/b** (2:1, aus **22a, b**) in 20 ml Triäthylenglycol-dimethylether wird 3 h im Ölbad auf 190°C erhitzt. Nach Abkühlen versetzt man mit je 50 ml Ether und Wasser, extrahiert die wäbr. Phase mit 50 ml Ether und wäscht die Ether-Extrakte mit 50 ml Wasser (zur Entfernung von Glycolether). Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand über eine Kieselgelsäule (7/4 cm, Petrolether) filtriert: 4.52 g (96%) farbloses Öl. – IR (Film): 3015, 2965, 2885, 2840, 1625, 1540, 1435, 1395, 1380, 1340, 1300, 1195, 970, 860, 770, 735, 710  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 264$  nm (7600). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 6.55$ –6.45 (m), 6.45–6.35 (m), 6.20–5.95 (m), 5.65–5.45 (m), 5.45–5.25 (m), 3.15–2.85 (m), 2.35–2.15 (m). – MS (70 eV):  $m/e = 236$  (7%,  $\text{M}^{\oplus}$ ), 221 (0.5), 167 (1), 165 (1), 143 (23), 129 (20), 115 (12), 92 (9), 91 (100,  $\text{C}_7\text{H}_7^{\oplus}$ ).

*(E)-7,7-(2-Butendiyliden)bis(1,3,5-cycloheptatrien) (4)*: Unter Eiskühlung tropft man langsam (5 min) zu einer gut gerührten Suspension von 4.0 g (12.1 mmol) Trityltetrafluorborat<sup>41)</sup> in 80 ml wasserfreiem Methylenchlorid (über Aluminiumoxid, bas., Akt. III, filtriert) eine Lösung von 1.2 g (5.1 mmol) **9a/b** (aus **12a/b**) in 20 ml Methylenchlorid. Anschließend rührt man 20 min bei Raumtemp. Aus der tieffarbigen Lösung scheidet sich nach Zugabe von 150 ml Petrolether (30–50°C) **10b** als schmutzig-grüner teilkristalliner Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt, mit Petrolether gewaschen, in 150 ml Methylenchlorid digeriert und die Mischung innerhalb 10 min einer intensiv gerührten Lösung von 5.0 g (49.5 mmol) Triethylamin in 30 ml Methylenchlorid zugesetzt. Nach 20 min wird i. Vak. eingeeengt, der ölige Rückstand in wenig Ether aufgenommen und durch rasches Filtrieren über Kieselgel (5/4 cm, Ether) von erheblichen Mengen an polymeren Bestandteilen abgetrennt. Man zieht i. Vak. Lösungsmittel und Triethylamin ab und löst den festen Rückstand in 100 ml heißem Ligroin. Bei –60°C kristallisieren 260 mg (22%) **4** als metallisch glänzende, violett-schwarze Nadeln aus. Bei schnellem Aufheizen in einer unter Argon abge-

schmolzenen Kapillare schmilzt **4** bei 156 °C (Zers.). Bei der chromatographischen Analyse der Mutterlauge an einer Kühlmantelsäule bei -10 °C [bas. Aluminiumoxid, Akt. III, 20/3 cm, Ether/Petrolether (30–50 °C) 1:1] wird kein **3** gefunden. – IR (KBr): 3020, 1575, 1560, 1460, 1395, 1360, 1250, 985, 955, 920, 890, 860, 730, 575, 560, 525 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub>(ε) = 247 (11400), 377 (sh, 14500), 406 (sh, 32200), 427 (51200), 452 nm (53700); (Acetonitril): λ<sub>max</sub>(ε) = 247 (9400), 378 (sh, 14500), 400 (sh, 30000), 424 (52000), 449 nm (57700). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 360 MHz): δ = 6.18 (mc, 2'', 3''-H), 6.03 (mc, 1-, 1'-H), 5.67 (mc, 6-, 6'-H), 5.47 (mc, 1'', 4''-H), ≈ 5.3 (mc, 3-, 3'', 4-, 4'-H), 5.19 (mc, 2-, 2'-H), 5.09 (mc, 5-, 5'-H); J<sub>1,2</sub> = 12.0, J<sub>1,3</sub> = 1.0, J<sub>1,6</sub> = 2.0, J<sub>1,4''</sub> = 1.0, J<sub>2,3</sub> = 7.0, J<sub>2,4</sub> = 1.0, J<sub>2,4''</sub> = 1.5, J<sub>3,4</sub> = 11.0, J<sub>3,5</sub> = 1.0, J<sub>4,5</sub> = 7.0, J<sub>4,6</sub> = 1.0, J<sub>5,6</sub> = 12.0, J<sub>6,4''</sub> ≈ 1, J<sub>1'',2''</sub> = 12.5, J<sub>1'',3''</sub> = -1.0, J<sub>1'',4''</sub> = 0.5, J<sub>2'',3''</sub> = 13.5 Hz. – (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): δ = 6.25 (mc, 2'', 3''-H), 6.13 (mc, 1-, 1'-H), 5.77 (mc, 6-, 6'-H), 5.45 (mc, 2-, 2'-H), 5.31 (mc, 5-, 5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.2 (C-6-, 6'), 138.4 (C-7-, 7'), 133.2 (C-1-, 1'), 132.7 (C-3-, 3')\*, 131.3 (C-4-, 4')\*, 128.3 (C-2-, 2'), 126.9 (C-2'', 3''), 126.7 (C-5-, 5'), 126.6 (C-1'', 4'')\*. – MS (70 eV, 110 °C): m/e = 233 (M<sup>⊕</sup> + 1, 19%), 232 (M<sup>⊕</sup>, 100), 231 (22), 217 (21), 216 (26), 215 (41), 204 (13), 203 (21), 141 (43), 128 (62).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.89 H 6.89

*anti,anti/syn,anti-2,4,6-Cycloheptatrien-1-acetaldehyd-azin (20a/b)*: Zur Lösung von 22.8 g (0.17 mol) frisch destilliertem 7<sup>10</sup>) in 50 ml Methanol wird bei Raumtemp. während 2 h eine Lösung von 5.32 g 80proz. Hydrazinhydrat (85 mmol Hydrazin) in 50 ml Methanol getropft. Man engt i. Vak. bis zur beginnenden Abscheidung eines Öls ein und gibt dann gerade soviel Methanol zu, daß die Lösung klar bleibt. Bei Raumtemp. setzt rasch Kristallisation ein; nach 12 h bei 4 °C 20.5 g blaßgelbe Nadeln; Schmp. 58 °C. Die Mutterlauge wird i. Vak. eingengt, der ölige Rückstand mehrere h i. Vak. getrocknet und mit 10 ml Methanol versetzt. Bei -25 °C kristallisieren weitere 630 mg **20a/b**, insgesamt 94% (laut <sup>1</sup>H-NMR ca. 10:1). – IR (KBr): 3015, 2960, 1710, 1650, 1435, 1400, 1335, 1305, 1280, 1225, 1200, 1175, 1120, 1075, 1040, 905, 750, 710, 690, 585, 465 cm<sup>-1</sup>. – UV (Isooctan): λ<sub>max</sub>(ε) = 257 nm (6900). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): **20a**: δ = 7.90 (t, 1-, 1'-H), 6.66 (mc, 4'', 5'', 4''', 5'''-H), 6.20 (mc, 3'', 6'', 3''', 6'''-H), 5.23 (mc, 2'', 7'', 2''', 7'''-H), 2.74 (dd, 2-, 2'-H), 2.01 (ttt, 1'', 1'''-H); J<sub>1,2(1',2')</sub> = 5.5, J<sub>2,1'(2',1'')</sub> = 7.5, J<sub>1'',2''(1'',2'')</sub> = 5.5, J<sub>1'',3''(1'',3'')</sub> = 1.5, J<sub>2'',3''(2'',3'')</sub> = 9.0 Hz. – Erkennbare Signale von **20b**: δ = 7.65 (t, 1-H), 7.21 (t, 1'-H), 2.85 (dd, 2'-H), 2.77 (dd, 2-H); J<sub>1,2</sub> = 5.5, J<sub>1',2'</sub> = 5.0 Hz. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **20a**: δ = 163.1 (d, C-1-, 1'), 131.0 (d, C-4'', 5'', 4''', 5'''), 125.3, 125.0 (jeweils d, C-2'', 3'', 6'', 7'', 2''', 3''', 6''', 7'''), 36.3 (d, C-1'', 1'''), 35.9 (t, C-2-, 2'); Erkennbare Signale von **20b**: δ = 159.9 (d, C-1)\*, 159.7 (d, C-1')\*, 32.2 (t, C-2').

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (264.4) Ber. C 81.78 H 7.63 N 10.60 Gef. C 81.62 H 7.68 N 10.58

*cis/trans-2,5-Bis(2,4,6-cycloheptatrien-1-ylmethyl)-1,3,4-thiadiazolidin (21a/b)*: In die Lösung von 10.0 g (37.8 mmol) **20a/b** in 100 ml Chloroform leitet man bei 0 °C 1.5 h einen kräftigen H<sub>2</sub>S-Strom bis zum völligen Umsatz (<sup>1</sup>H-NMR). Der Ansatz wird nach 24 h Stehenlassen bei 0 °C im gut verschlossenen Kolben zu **8a/b** verarbeitet. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der Chloroform-Lösung liegen **21a/b** im Verhältnis ca. 3:7 vor. Wird H<sub>2</sub>S bei 40 °C eingeleitet und der Ansatz sofort aufgearbeitet, so fallen die Isomeren zu praktisch gleichen Anteilen an. Zur Charakterisierung wird ein Teil der Rohlösung i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand mit Methanol digeriert. Bei -25 °C kristallisieren langsam (evtl. nach Wochen) blaßgelbe kugelförmige Kristalle (*cis*: *trans* = 1:2, <sup>1</sup>H-NMR), Schmp. 66 °C (Zers.). – IR (KBr): 3280 (NH), 3240, 3020, 2915, 2900, 2840, 1440, 1430, 1400, 1250, 1075, 905, 870, 820, 740, 710, 590, 480 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub>(ε) = 258 nm (6400). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): **21a**: δ = 6.64 (mc, 4'', 5''-H), 6.18 (mc, 3'', 6''-H), 5.20 (mc, 2'', 7''-H), 4.81 (dd, 2-, 5-H), 3.54 (br. s, NH), 2.18 (ddd, 1'α-H), 1.97 (ddd, 1'β-H), 1.86 (ddtt, 1''-H); J<sub>2,1'α</sub> = 6.5, J<sub>2,1'β</sub> = 6.5, J<sub>1'α,1'β</sub> = 13.0, J<sub>1'α,1''</sub> = 8.0, J<sub>1'β,1''</sub> = 8.0, J<sub>1'',2''</sub> = 5.0, J<sub>1'',3''</sub> = 1.0 Hz. – **21b**: δ = 6.64 (mc, 4'', 5''-H), 6.18 (mc, 3'', 6''-H), 5.20 (mc,

2''-, 7''-H), 4.76 (dd, 2-, 5-H), 3.63 (br. s, NH), 2.18 (ddd, 1'α-H), 1.98 (ddd, 1'β-H), 1.86 (ddtt, 1''-H);  $J_{2,1'\alpha} = 6.5$ ,  $J_{2,1'\beta} = 6.5$ ,  $J_{1'\alpha,1'\beta} = 13.0$ ,  $J_{1'\alpha,1''} = 8.0$ ,  $J_{1'\beta,1''} = 8.0$ ,  $J_{1'',2''} = 5.0$ ,  $J_{1'',3''} = 1.0$  Hz.

$C_{18}H_{22}N_2S$  (298.5) Ber. C 72.44 H 7.43 N 9.39 Gef. C 72.17 H 7.49 N 9.39

*cis/trans-2,5-Bis(2,4,6-cycloheptatrien-1-ylmethyl)-Δ<sup>3</sup>-1,3,4-thiadiazolin (22a/b)*: Die Lösung von **21a/b** (3:7) (aus 3.0 g, 11.3 mmol, **20a/b**) wird i. Vak. bei 0°C von überschüssigem H<sub>2</sub>S befreit, rasch mit 30 g (0.34 mol) Mangan(IV)-dioxid (Merck, gefällt, aktiv) und 10 ml Methylenchlorid versetzt und bei 0°C 1 h kräftig gerührt. Man saugt ab, wäscht mit 50 ml Methylenchlorid und engt das Filtrat i. Vak. bei 0°C zur Trockne ein, wobei schon Stickstoff-Abspaltung zu **24a/b** einsetzt. Der Rückstand wird an einer Kühlmantelsäule bei -10°C (Kieselgel, 35/2 cm) mit Petrolether (30-50°C)/Ether (10:1) chromatographiert (bei Raumtemp. zersetzt sich die Substanz spontan auf der Säule). Man eluiert 180 ml, engt im Wasserstrahlvak. bei 0°C vorsichtig zur Trockne ein und kristallisiert aus 20 ml Petrolether (30-50°C) bei -20°C: 2.19 g (65%) farblose Kristalle von fettiger Konsistenz, Schmp. 46°C (Zers.). Das Produkt besteht laut <sup>1</sup>H-NMR zu 80% aus **22b** und zu 20% aus **22a** (vermutlich zersetzt sich **22a** rascher). - IR (KBr): 3015, 2940, 2910, 2850, 1580 (N=N), 1435, 1400, 1385, 1210, 1185, 1085, 1015, 895, 750, 710, 635, 600, 485 cm<sup>-1</sup>. - UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub>(ε) = 257 (7000), 322 nm (sh, 480). - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250 MHz): **22b**: δ = 6.49 (mc, 4'', 5''-H), 6.06 (mc, 3'', 6''-H), 6.1-6.0 (m, 2-, 5-H), 5.05 (mc, 2''-, 7''-H), 2.42 (ddd, 1'α-H), 2.09 (ddtt, 1''-H), 1.84 (ddd, 1'β-H);  $J_{2,1'\alpha} = 5.5$ ,  $J_{2,1'\beta} = 8.0$ ,  $J_{1'\alpha,1'\beta} = 13.5$ ,  $J_{1'\alpha,1''} = 8.5$ ,  $J_{1'\beta,1''} = 7.0$ ,  $J_{1'',2''} = 5.0$ ,  $J_{1'',3''} = 1.0$ ;  $J_{2,5}$  (über <sup>13</sup>C-Satelliten) = 4.5 Hz (?); erkennbare Signale von **22a**: δ = 5.90 (mc, 2-, 5-H), 2.55 (ddd, 1'α-H), 1.94 (ddd, 1'β-H);  $J_{2,1'\alpha} = 5.5$ ,  $J_{2,1'\beta} = 7.5$ ,  $J_{1'\alpha,1'\beta} = 13.0$ ,  $J_{1'\alpha,1''} = 7.5$ ,  $J_{1'\beta,1''} = 7.0$  Hz.

*cis/trans-2,3-Bis(2,4,6-cycloheptatrien-1-ylmethyl)thiiran (24a/b)*: Die Lösung von 400 mg (1.35 mmol) **22a/b** (1:4) in 10 ml wasserfreiem THF wird bis zur völligen N<sub>2</sub>-Eliminierung (1 h) unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird an einer Kieselgelsäule (30/2.5 cm) mit Petrolether (30-50°C)/Ether (20:1) chromatographiert: Man isoliert insgesamt 350 mg (96%) eines farblosen zersetzlichen Öls (*cis/trans*-Verhältnis 4:1). Die Thiirane sind wegen ihrer Unbeständigkeit nur spektroskopisch im Gemisch charakterisiert. - IR (Film): 3015, 2930, 2890, 2840, 1780, 1695, 1600, 1435, 1400, 1325, 1230, 1205, 1020, 740, 700, 595 cm<sup>-1</sup>. - UV (Isooctan): λ<sub>max</sub>(ε) = 258 nm (5400). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): **24a**: δ = 6.67 (mc, 4'', 5''-H), 6.22 (mc, 3'', 6''-H), 5.30 (mc, 2''-, 7''-H), 3.11 (mc, 2-, 3-H), 2.32 (ddd, 1'α-H), 1.94 (ddtt, 1''-H), 1.85 (ddd, 1'β-H);  $J_{2,1'\alpha} = 4.0$ ,  $J_{2,1'\beta} = 6.5$ ,  $J_{1'\alpha,1'\beta} = 12.0$ ,  $J_{1'\alpha,1''} = 6.5$ ,  $J_{1'\beta,1''} = 7.0$ ,  $J_{1'',2''} = 6.0$ ,  $J_{1'',3''} = 1.5$  Hz. - **24b**: δ = 6.65 (mc, 4'', 5''-H), 6.19 (mc, 3'', 6''-H), 5.22 (mc, 2''-, 7''-H), 2.81 (mc, 2-, 3-H), 2.10 (ddd, 1'α-H), 1.98 (ddd, 1'β-H), 1.87 (ddtt, 1''-H);  $J_{2,1'\alpha} = 6.0$ ,  $J_{2,1'\beta} = 6.5$ ,  $J_{1'\alpha,1'\beta} = 13.5$ ,  $J_{1'\alpha,1''} = 8.0$ ,  $J_{1'\beta,1''} = 7.0$ ,  $J_{1'',2''} = 6.0$ ,  $J_{1'',3''} = 1.5$  Hz. - MS (70 eV): *m/e* = 268 (1%, M<sup>⊕</sup>), 236 (1.8, M<sup>⊕</sup> - S), 235 (9, M<sup>⊕</sup> - SH), 221 (1), 91 (100, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>⊕</sup>).

*(Z,E)-7,7'-(2-Buten-1,4-diyl)bis(1,3,5-cycloheptatrien) (8a/b)*: Die Lösung der rohen Thiadiazoline **22** (aus 13.2 g, 50.0 mmol, **20a, b**) in 200 ml Toluol wird mit 60 ml (0.5 mol) Trimethylphosphit versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt (*Vorsicht*: Vor Zugabe von Trimethylphosphit müssen überschüssiges H<sub>2</sub>S entfernt und die Thiadiazoline in Toluol gelöst sein, da es sonst zu explosionsartiger Verpuffung kommen kann). Lösungsmittel, restliches Trimethylphosphit und Trimethylthiophosphat werden i. Vak. abdestilliert (50°C, 10<sup>-1</sup> Torr). Der orangefarbene Rückstand wird an 1.5 kg Kieselgel (100/7 cm) mit Petrolether (30-50°C)/Ether (20:1) chromatographiert, wobei das Rohprodukt in 60 ml Laufmittel aufgebracht wird. Nach ca. 2.6 l Vorlauf eluiert man in ca. 2.8 l Eluat 7.7-8.3 g **8a/b** (7:3, 65-70%, bez. auf **20a, b**) farbloses Öl. Je nach Einheitlichkeit werden einzelne Fraktionen des Eluats nochmals chromatographiert. Die bei der ersten Chromatographie miteluierten Verunreinigungen bleiben als gelbe Zonen auf der Säule zurück [DC-Kontrolle: Cyclohexan/Ethylacetat 10:1; *R<sub>F</sub>*(**22a/b**) = 0.57, *R<sub>F</sub>*(**24a/b**) = 0.74,

$R_F(\mathbf{8a/b}) = 0.80$ ]. Zur Analyse wird eine Probe im Kugelrohr bei  $80^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr destilliert. Eine Isomerentrennung gelang weder an einer GC- (2.5% Carbowax,  $170^\circ\text{C}$ ) noch an einer HPLC-Säule (LiChrosorb RP 18, Methanol/Wasser). – IR (Film): 3015, 2910, 2840, 1775, 1690, 1615, 1600, 1435, 1400, 1355, 1290, 1225, 1205, 1005, 965, 740, 695,  $590\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 258\text{ nm}$  (7000). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz): **8a**:  $\delta = 6.62$  (mc, 3-, 4-, 3'-, 4'-H), 6.17 (mc, 2-, 5-, 2'-, 5'-H), 5.57 (tt, 2'', 3''-H), 5.18 (mc, 1-, 6-, 1'-, 6'-H), 2.51 (ddd, 1'', 4''-H), 1.73 (ttt, 7-, 7'-H);  $J_{1,7} = 5.0$ ,  $J_{2,7} = 1.5$ ,  $J_{7,1''} = 7.5$ ,  $J_{1'',2''} = 4.5$ ,  $J_{1'',3''} = 1.0$ ,  $J_{2'',3''}$  (über  $^{13}\text{C}$ -Satelliten) =  $10.0\text{ Hz}$ . – **8b**:  $\delta = 6.62$  (mc, 3-, 4-, 3'-, 4'-H), 6.17 (mc, 2-, 5-, 2'-, 5'-H), 5.59 (tt, 2'', 3''-H), 5.18 (mc, 1-, 6-, 1'-, 6'-H), 2.43 (ddd, 1'', 4''-H), 1.68 (ttt, 7-, 7'-H);  $J_{1,7} = 5.0$ ,  $J_{2,7} = 1.5$ ,  $J_{7,1''} = 7.5$ ,  $J_{1'',2''} = 4.0$ ,  $J_{1'',3''} = 1.5\text{ Hz}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 236$  (0.1%,  $\text{M}^{\oplus}$ ), 91 (100,  $\text{C}_7\text{H}_7^{\oplus}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$  (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.48 H 8.76

(*Z/E*)-(2-Buten-1,4-diy)bis(cycloheptatrienylum-tetrafluoroborat) (**10a/b**): In die Lösung von 3.63 g (11.0 mmol) Trityltetrafluoroborat<sup>41)</sup> in 65 ml Methylenchlorid rührt man bei  $0^\circ\text{C}$  in 20 min eine Lösung von 1.18 g (5.0 mmol) **9a/b** (aus **8a/b**) in 15 ml Methylenchlorid, wobei sich langsam gelbliche Kristalle abscheiden. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. saugt man scharf ab und wäscht mit 5 ml Methylenchlorid: Das beigefarbene pulverige Gemisch (2:1, 1.67 g, 82%) zersetzt sich rasch an der Luft, Schmp.  $70-74^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr): 3015, 1630, 1600, 1510, 1485, 1450, 1295, 1030, 710, 590,  $520\text{ cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon, \text{Näherungswerte}) = 276$  (13000), 295 (sh, 11000), 350 (sh, 1500), 432 (sh, 500), 456 (500), 506 nm (sh, 300). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ , 250 MHz): **10a**:  $\delta = 9.30-9.15$  (m, 12H), 6.22 („t“, 2'', 3''-H), 4.50 (str. d, 1'', 4''-H);  $J_{1'',2''} = 4.0\text{ Hz}$ . – **10b**:  $\delta = 9.30-9.15$  (m, 12H), 6.22 („t“, 2'', 3''-H), 4.28 (str. d, 1'', 4''-H);  $J_{1'',2''} = 4.0\text{ Hz}$ .

(*Z/E*)-7,7'-(2-Butendiyliden)bis(1,3,5-cycloheptatrien) (**3/4**) und 8-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)bicyclo[5.4.0]undeca-1,3,5,9-tetraen (**27**): Die Suspension von 1.67 g **10a/b** in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt und während 10 min in 50 ml kräftig gerührtes, auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühltes Triethylamin getropft. Man rührt die dunkelrote Lösung 30 min bei  $-60^\circ\text{C}$ , läßt langsam auf  $0^\circ\text{C}$  kommen und zieht Lösungsmittel sowie restliches Triethylamin i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit 500 ml Petrolether ( $90-100^\circ\text{C}$ ) aufgerührt und das Ammoniumsalz abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisieren nach 24 h bei  $-30^\circ\text{C}$  350–390 mg **3/4** (1:2); nach Einengen auf 250 ml und 24 h Stehenlassen bei  $-80^\circ\text{C}$  250–270 mg eines 5:4-, nach Einengen auf 20 ml und 24 h bei  $-30^\circ\text{C}$  80–100 mg eines 6:1-Gemisches von **3/4** als schwarzviolette, metallisch glänzende Nadeln. Durch wiederholte Kristallisation werden reine Proben **3/4** gewonnen, Ausb. 309 mg (27%) **3** und 351 mg (30%) **4** (bez. auf **9a, b**). Bei der Chromatographie der Mutterlauge an einer Aluminiumoxid-Säule (400 g, basisch, Woelm, Akt. III, 35/4 cm) mit Petrolether ( $30-50^\circ\text{C}$ )/Ether (20:1) eluiert man vor wenig **4** (**3** zersetzt sich auf der Säule) eine hellbraune Zone mit 150 mg **27** (13%, bez. auf **9a, b**). Das nach Einengen als dunkelrotes Öl anfallende **27** konnte nicht kristallisiert werden; es ist sehr unbeständig und verharzt bei  $-80^\circ\text{C}$  unter Argon langsam. Führt man die Deprotonierung bei Raumtemp. durch, so isoliert man ausgehend von 2.36 g (10.0 mmol) **9a/b** bei gleicher Aufarbeitung 490 mg (21%) **4** und 250 mg (11%) **27**.

**3**: Schmilzt bei raschem Aufheizen (ca.  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) unter Schutzgas bei  $133^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr): 3020, 1570, 1555, 1455, 1385, 1340, 1285, 1240, 1160, 980, 955, 920, 885, 865, 730,  $525\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 225$  (sh, 14800), 251 (sh, 8400), 379 (sh, 12400), 401 (sh, 23100), 424 (35300), 449 nm (32900); (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 225$  (sh, 13200), 250 (sh, 7600), 378 (sh, 13900), 400 (sh, 26500), 423 (39800), 447 nm (39400). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 360 MHz):  $\delta = 6.11$  (mc, 1-, 1'-H), 6.02 (mc, 2'', 3''-H), 5.96 (mc, 1'', 4''-H), 5.72 (mc, 6-, 6'-H), 5.34 (mc, 3-, 4-, 3'-, 4'-H), 5.27 (mc, 2-, 2'-H), 5.13 (mc, 5-, 5'-H);  $J_{1,2} = 12.0$ ,  $J_{1,3} \approx 1.0$ ,  $J_{1,6} = 2.0$ ,

$J_{1,1''} \approx 1.0$ ,  $J_{2,3} \approx 6.5$ ,  $J_{2,4} = 1.0$ ,  $J_{2,1''} = 2.0$ ,  $J_{3,4} = 11.5$ ,  $J_{3,5} = 1.0$ ,  $J_{4,5} = 6.5$ ,  $J_{4,6} = 1.0$ ,  $J_{5,6} = 12.0$ ,  $J_{6,1''} = 0.5$ ,  $J_{1'',2''} = 13.0$ ,  $J_{1'',3''} = -1.5$ ,  $J_{1'',4''} \approx 0.5$ ,  $J_{2'',3''} = 10.0$  Hz. – (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\delta = 6.18$  (mc, 1-, 1'-H), 6.02 (mc, 2'', 3''-H), 5.89 (mc, 6-, 6'-, 1'', 4''-H),  $\approx 5.62$  (mc, 3-, 4-, 3', 4'-H), 5.55 (mc, 2-, 2'-H), 5.40 (mc, 5-, 5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 142.1$ , 139.1 (C-1'), 132.9, 132.8, 131.4, 128.8, 127.1, 122.5, 121.1. – MS (70 eV): u. a.  $m/e = 233$  (M<sup>+</sup> + 1, 23%), 232 (M<sup>+</sup>, 100), 231 (22), 217 (30), 216 (35), 215 (58), 204 (11), 203 (22), 141 (64), 128 (78).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.80 H 6.80

27: IR (Film): 3020, 2850, 1695, 1595, 1490, 1445, 1410, 1370, 1170, 975, 840, 750, 710 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 224$  (sh, 12400), 239 (10600), 325 (5400), 444 nm (sh, 180); (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 224$  (sh, 10600), 239 (8900), 325 (5100), 444 nm (sh, 140). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 360 MHz):  $\delta = 6.72$  (dt, 9-H), 6.63 (mc, 3-, 4-H), 6.36 (mc, 7'-H), 6.23 (mc, 5-H), 6.04 (mc, 2'-H), 6.02 (mc, 2-H), 5.82 (mc, 4'-H)\*, 5.78 (mc, 5'-H)\*, 5.71 (ddd, 6'-H), 5.64 (ddd, 10-H), 5.61 (ddd, 3'-H), 4.95 (mc, 6-H), 3.01 (mc, 11 $\alpha$ -, 11 $\beta$ -H), 2.27 (mc, 7-H);  $J_{2,3} = 5.0$ ,  $J_{4,5} = 5.0$ ,  $J_{5,6} = 8.5$ ,  $J_{6,7} = 6.5$ ,  $J_{9,10} = 10.5$ ,  $J_{9,11\alpha} = J_{9,11\beta} = 2.5$ ,  $J_{10,11\alpha} = J_{10,11\beta} = 4.0$ ,  $J_{2',3'} = 12.0$ ,  $J_{3',4'} = 6.5$ ,  $J_{3',5'} = 1.0$ ,  $J_{4',6'} = 1.5$ ,  $J_{5',6'} = 6.0$ ,  $J_{6',7'} = 12.0$  Hz. – MS (70 eV): u. a.  $m/e = 233$  (8%, M<sup>+</sup> + 1), 232 (37, M<sup>+</sup>), 231 (12), 215 (44), 167 (87), 166 (53), 165 (100).

3-[4-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-2-butinyl]-1,3,5-cycloheptatrien (32): Zu einer Lösung von Ethylmagnesiumbromid in 50 ml THF (aus 2.6 g, 24 mmol, Ethylbromid und 0.70 g, 29 mmol, Magnesium) tropft man unter Rühren 2.6 g (20 mmol) 30<sup>32</sup>). Nach beendeter Ethanentwicklung läßt man die Lösung noch 10 min stehen. Die überstehende Lösung wird von nicht umgesetztem Magnesium dekantiert. Anschließend gibt man 300 mg (3.0 mmol) Kupfer(I)-chlorid zu und rührt 30 min, wobei sich das Kupfersalz von 30 als feiner, zitronengelber Niederschlag abscheidet. Man gibt 3.4 g (18.4 mmol) 31<sup>3)</sup> in einer Portion unter Rühren zu, wobei sich das Gemisch erwärmt. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, erhitzt man 45 min unter kräftigem Rühren unter Rückfluß. Die braune, klare Lösung wird zu 5.0 g NaCN/20.0 g NH<sub>4</sub>Cl in 100 ml Wasser gegossen. Man extrahiert dreimal mit je 20 ml Ether, trocknet und engt i. Vak. ein. Nicht umgesetztes 30 wird i. Vak. bei 40°C abgezogen und der braune Rückstand an Kieselgel (30/5 cm) mit Petrolether (30–50°C) chromatographiert. Man eluiert zunächst 0.4 g nicht umgesetztes 31, anschließend 2.5 g 32 (66%, bez. auf umgesetztes 31) als farbloses Öl. Zur Charakterisierung wird 32 im Kugelrohr bei 10<sup>-2</sup> Torr destilliert. – IR (KBr): 3000, 2950, 2890, 2870, 2830, 1620, 1430, 1395, 1290, 1010, 735, 700, 680, 645, 590 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 6.6$ –6.5 (m, 4-, 4''-, 5''-H), 6.2–5.9 (m, 2-, 5-, 3''-, 6''-H), 5.45–5.1 (m, 1-, 6-, 2''-, 7''-H), 3.2–3.15 (m, 1'-H), 2.6–2.45 (m, 4'-H), 2.21 (t, 7-H), 1.80 (mc, 1''-H);  $J_{1,7} = J_{6,7} = 6.5$  Hz.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.98 H 8.06

(2-Butin-1,4-diyl)bis(cycloheptatrien) (35 und Isomere): Eine entgaste Lösung von 2.0 g (8.55 mmol) 32 und 0.3 g Hydrochinon in 30 ml Benzol wird im Bombenrohr 8 h auf 150°C erhitzt. Das Thermolysat wird an Kieselgel (20/3 cm) mit Ether/Petrolether (30–50°C) (1:4) chromatographiert. Man eluiert 1.3 g (65%) eines farblosen Öls. Es handelt sich um ein komplexes Isomerengemisch mit 35 als Hauptprodukt. – IR (Film): 3250, 2955, 2870, 2830, 1620, 1610, 1545, 1435, 1425, 1405, 1385, 1370, 1340, 1290, 1190, 1010, 845, 730, 700, 645, 585 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 6.6$ –6.3 (m), 6.2–5.9 (m), 5.4–5.2 (m), 3.3–3.0 (m), 2.6–2.1 (m).

7,7'-(2-Butindiylden)bis(1,3,5-cycloheptatrien) (5, Heptafulvadienin): Zu einer Suspension von 1.4 g (4.25 mmol) Trityltetrafluorborat<sup>41)</sup> in 20 ml Methylenchlorid gibt man bei Raumtemp. 400 mg (1.71 mmol) 35 und rührt intensiv. Nach 20 min fügt man 20 ml Petrolether (30–50°C) hinzu und läßt 37 absitzen. Nach Entfernen der überstehenden roten Lösung wäscht man den hellgelben Niederschlag zweimal mit 20 ml Petrolether (30–50°C), nimmt in 20 ml Methylenchlorid auf, fügt in einer Portion 3.0 g (29.7 mmol) Triethylamin zu und rührt weitere

20 min. Methylenchlorid und überschüssiges Triethylamin werden i. Vak. entfernt. Den braunen Rückstand nimmt man in wenig Ether auf und filtriert über Kieselgel (3/3 cm, Methylenchlorid, braune Verharzungsprodukte bleiben auf der Säule). Nach Einengen des Filtrats löst man den dunkelroten Feststoff in wenig Methylenchlorid und reinigt durch PSC [Kieselgel, Ether/Triethylamin/Petrolether (30–50°C) 0.6:0.6:8.8]. Aus der Zone mit  $R_F = 0.6$  eluiert man mit Ether 150 mg einer feinkristallinen, tiefroten Substanz. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (100°C) bei –60°C 135 mg (34%) **5** als blauschwarze, metallisch glänzende Nadelchen, die bei Raumtemp. rasch, bei –60°C unter Argon innerhalb von Monaten polymerisieren. Schmp. 111°C bei raschem Aufheizen in einer unter Argon abgeschmolzenen Kapillare. – IR (KBr): 3080, 3020, 3010, 1575, 1550, 1395, 1350, 1240, 920, 855, 820, 785, 735, 555, 540  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 310$  (9800), 415 (38500), 434 (sh, 35600), 450 nm (sh, 31600); (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} = 445$  (sh), 432 (sh), 418, 310 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, 360 MHz):  $\delta = 6.44$  (mc, 1-, 1'-H), 6.09 (dd, 6-, 6'-H), 5.85–5.7 (m, 2-, 2', 3-, 3', 4-, 4'-H), 5.58 (dd, 5-, 5'-H), 5.14 (br. s, 1'', 4''-H);  $J_{1,2} = 11-12$ ,  $J_{1,6} = 2.5$ ,  $J_{3,5} = 1.5$ ,  $J_{4,5} = 6.5$ ,  $J_{5,6} = 12.0$  Hz. – MS (70 eV, 80°C): u. a.  $m/e = 231$  ( $\text{M}^{\oplus} + 1$ , 19%), 230 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 100), 299 (29), 228 (85), 227 (15), 226 (15), 115 (11).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$  (230.3) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.84 H 6.42

*Versuche zur selektiven Hydrierung von 5 und 34:* 2, 5, 10 bzw. 15 mg Lindlarkatalysator<sup>38)</sup> werden in 2 ml Ether (oder Methylenchlorid) in einer auf 15°C thermostatisierten Mikrohydrierapparat vorhydriert. Dann fügt man 15.0 mg **5** zu. Nach Verbrauch der berechneten Wasserstoffmenge (ca. 10, 5, 3 bzw. 2 h) ist kein Knick in der  $\text{H}_2$ -Aufnahme erkennbar. Bei der Chromatographie an einer Kühlmantelsäule bei –10°C [10/2 cm, bas. Aluminiumoxid, Akt. III, Ether/Petrolether (30–50°C), 2:1] eluiert man ein Gemisch aus mindestens 5 partiell, vorzugsweise im Siebenring, hydrierten Komponenten (HPLC,  $^1\text{H-NMR}$ ). Nach Zusatz von 5, 20, 50 bzw. 100 mg Chinolin oder 5, 20, 100 bzw. 200 mg 1,2-Bis(2-hydroxyethylthio)ethan<sup>39)</sup> erfolgt die Wasserstoffaufnahme (entsprechend der Menge dieser Zusätze) wesentlich langsamer, die Produktsammensetzung ist praktisch unverändert.

15 mg **34** werden unter den gleichen Bedingungen über 50 bzw. 100 mg Lindlar-Katalysator hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge erfolgt sehr langsam (ca. 30 bzw. 16 h). Durch PSC [Kieselgel, Ether/Petrolether (30–50°C) 1:4,  $R_F = 0.7$ ] isoliert man ca. 15 mg eines Gemischs, das vorzugsweise durch Hydrierung in den Siebenringen entstanden ist. Bei Zusatz von Chinolin oder 1,2-Bis(2-hydroxyethylthio)ethan (20 bzw. 40 mg) wird die Hydrierung vollständig unterdrückt.

*7,7'-(2,4-Hexadiin-1,6-diyl)bis(1,3,5-cycloheptatrien) (34):* In die Lösung von Ethylmagnesiumbromid in 25 ml THF (aus 0.65 g, 6.0 mmol, Ethylbromid und 0.20 g, 8.2 mmol, Magnesium) rührt man rasch 0.65 g (5.0 mmol) **30**<sup>32)</sup>. Nach Abklingen der Ethanentwicklung läßt man die Lösung noch 15 min stehen. Anschließend fügt man 100 mg (1.0 mmol) Kupfer(I)-chlorid zu und rührt 20 min, wobei sich das gelbe, feinkristalline Kupfersalz von **30** abscheidet. Nach Zugabe von 635 mg (2.5 mmol) Iod (schwach exotherm) kocht man 1 h unter Rückfluß. Das brauntrübe Gemisch wird zu 5.0 g Natriumcyanid/20.0 g Ammoniumchlorid in 100 ml Wasser gegossen. Man extrahiert dreimal mit 20 ml Ether, trocknet und engt i. Vak. ein. Nach PSC des braunen Rückstands [Kieselgel, Ether/Petrolether (30–50°C), 1:10,  $R_F(\mathbf{34}) = 0.7-0.8$ ] 350 mg (54%) **34** als farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrt. – IR (Film): 3015, 2900, 2845, 2250, 1690, 1620, 1600, 1420, 1395, 1355, 1320, 1290, 1225, 1205, 1170, 1095, 1060, 1015, 780, 740, 705, 680, 590  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 256$  nm (56000). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.53$  (mc, 3-, 4-, 3', 4'-H), 6.08 (mc, 2-, 5-, 2', 5'-H), 5.15 (dd, 1-, 6-, 1', 6'-H), 2.57 (d, 1'', 6''-H), 1.87 (mc, 7-, 7'-H);  $J_{1,2} = 9.8$ ,  $J_{1,7} = 6.0$ ,  $J_{7,1''} = 6.7$  Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$  (258.3) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.57 H 6.72

*(2,4-Hexadiin-1,6-diyl)bis(cycloheptatrien)* (Isomerenmischung) (36)

a) *Durch thermische Isomerisierung von 34*: Die Lösung von 500 mg (1.94 mmol) **34** in 15 ml Benzol wird im Bombenrohr 8 h auf 150 °C erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird der braune Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und an Kieselgel (15/2 cm) mit Ether/Petrolether (30–50 °C) (1:10) chromatographiert: ca. 125 mg (ca. 25%) Isomerenmischung (**36** u. a.).

b) *Durch Kupplung von 33*: Wie bei **34** erhält man aus 0.65 g (5.0 mmol) **33** 290 mg (45%) eines praktisch gleichen Isomerenmischs (**36** u. a.). – IR (Film): 3020, 2960, 2880, 2830, 1625, 1430, 1410, 1380, 1340, 1280, 1190, 1065, 1010, 850, 780, 770, 755, 735, 705, 680, 650 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.65–6.4 (m), 6.25–5.95 (m), 5.5–5.05 (m), 3.4–3.05 (m), 2.7–2.55 (m), 2.45–2.1 (m).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub> (258.3) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.87 H 6.69

*7,7'-(2,4-Hexadiindiyli)denbis(1,3,5-cycloheptatrien)* (**6**, *Heptafulvadiendiin*): Zur Suspension von 2.1 g (6.4 mmol) Trityltetrafluoroborat<sup>41</sup>) in 20 ml Methylenchlorid rührt man 700 mg (2.7 mmol) **36**. Nach 20 min fügt man 20 ml Petrolether (30–50 °C) hinzu, läßt **38** absitzen und entfernt die überstehende, braunrote Lösung. Der gelbe Niederschlag wird zweimal mit 20 ml Petrolether (30–50 °C) gewaschen und in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen. Nach Zugabe von 5.0 g (49.5 mmol) Triethylamin in einer Portion rührt man 20 min und entfernt Lösungsmittel und Triethylamin vorsichtig i. Vak. Der braune, schmierige Rückstand wird in Ether aufgenommen und die Lösung über Kieselgel (3/3 cm, Ether) filtriert (beträchtliche Mengen an braunen Verharzungsprodukten bleiben auf der Säule). Nach Einengen des Filtrats erhält man einen dunkelroten Feststoff, der in wenig Methylenchlorid auf PSC-Platten (Kieselgel) aufgetragen wird. Man entwickelt zuerst mit Triethylamin/Petrolether (30–50 °C) (1:4) Triphenylmethan (*R<sub>F</sub>* = 0.8), dann mit Ether/Petrolether (30–50 °C) (1.5:8.5) Triphenylmethanol (*R<sub>F</sub>* = 0.3) und **6** (*R<sub>F</sub>* = 0.5, rote Zone, 135 mg). Letzteres wird aus Petrolether (100 °C) bei –30 °C kristallisiert: 120 mg (18%) violett-schwarze, metallisch glänzende Nadelchen, Schmp. 115 °C (Zers.). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3090, 3035, 2920, 2850, 2100, 1685, 1640, 1480, 1400, 1350, 1240, 1095, 925, 885, 850, 670, 570, 530 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub>(ε) = 474 (sh, 33100), 432 (43400), 400 (sh, 36100), 340 nm (sh, 21100); (Acetonitril): λ<sub>max</sub> = 470 (sh), 430, 400 (sh), 340 nm (sh). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CCl<sub>4</sub> 1:1, 360 MHz): δ = 6.69 (mc, 1-, 1'-H), 5.58 (br. d, 6-, 6'-H), 5.4–5.3 (m, 2-, 3-, 4-, 2', 3', 4'-H), 5.14 (dd, 5-, 5'-H), 4.81 (br. s., 1'', 6''-H); *J*<sub>1,2</sub> ≈ 12, *J*<sub>1,6</sub> ≈ 2.5, *J*<sub>3,5</sub> = 1.5, *J*<sub>4,5</sub> = 6.5, *J*<sub>5,6</sub> = 12.0, *J*<sub>6,1'</sub> ≈ 1.0 Hz. – MS (70 eV, Probestemp. 120 °C): u. a. *m/e* = 255 (M<sup>+</sup> + 1, 22%), 254 (M<sup>+</sup>, 100), 253 (14), 252 (54), 250 (12), 226 (11), 152 (9), 127 (6), 126 (8), 119 (9).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub> (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.55 H 5.43

<sup>1)</sup> 43. *Mitteil.*: O. Schweikert, T. Netscher, L. Knothe und H. Prinzbach, Chem. Ber. **117**, 2027 (1984), vorstehend, und dort zit. Lit.

<sup>2)</sup> W. v. E. Doering in *Theoretical Organic Chemistry*, The Kekule-Symposium, 1. Aufl., S. 44, Academic Press, N. Y. 1959; W. M. Jones und C. L. Ennis, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3069 (1967); T. Mukai, T. Nakazawa und K. Isobe, Tetrahedron Lett. **1968**, 565.

<sup>3)</sup> S. Kuroda, M. Oda und Y. Kitahara, Angew. Chem. **85**, 93 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 76 (1973).

<sup>4)</sup> O. Schweikert, T. Netscher, G. L. McMullen, L. Knothe und H. Prinzbach, Chem. Ber. **117**, 2006 (1984), und dort zit. Lit.

<sup>5)</sup> B. Uebersax, M. Neuenschwander und H. P. Kellerhals, Helv. Chim. Acta **65**, 74 (1982); B. Uebersax, M. Neuenschwander und P. Engel, ebenda **65**, 89 (1982), und dort zit. Lit.

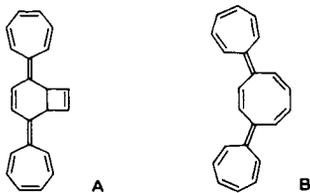
<sup>6)</sup> A. Beck, H. Bingham, S. Kagabu, L. Knothe, E. Hädicke und H. Prinzbach, Chem. Ber. **116**, 1963 (1983).

<sup>7)</sup> O. Schweikert, Dissertation, Univ. Freiburg 1980.

<sup>8)</sup> T. Netscher, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1981.

<sup>9)</sup> Das (Z)-Heptafulvatrien- bzw. (Z,Z)-Heptafulvatetraen (vgl. **39**)-Strukturelement ist in den Polyenen **A** und **B** enthalten, die jedoch infolge der Fixierung durch den zentralen Ring nicht

zu einer  $\alpha, \omega$ -Elektrocyclisierung fähig sind (Y. Kitahara, M. Oda und H. Miyazaki, *Angew. Chem.* **88**, 536 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 487 (1976)).



- 12) M. E. Vol'pin, I. S. Akhrem und D. N. Kursanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1957**, 1501 [*Chem. Abstr.* **52**, 7175c (1958)]; H. Bingmann, Dissertation, Univ. Freiburg 1978.
- 13) Preparation of Organic Intermediates (D. A. Shirley, Ed.), S. 174, Wiley, N. Y. 1951; S. Danilow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60**, 2390 (1927).
- 14) J. E. McMurry und M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4708 (1974).
- 15) J. E. McMurry und M. P. Fleming, *J. Org. Chem.* **41**, 896 (1976).
- 16) J. E. McMurry und K. L. Kees, *J. Org. Chem.* **42**, 2655 (1977).
- 17) T. Mukaiyama, T. Sato und H. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041.
- 18) D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 553; D. Tanner, O. Wennerström und E. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 1221.
- 19) F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 747 (1962).
- 20) E. J. Corey und R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2677 (1963).
- 21) J. N. Hines, M. J. Peagram, G. H. Whitham und M. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1593.
- 22) L. F. Fieser und M. Fieser in *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, S. 1089, Wiley, N. Y. 1967.
- 23) G. Crank und F. W. Eastwood, *Aust. J. Chem.* **17**, 1392 (1964); J. S. Josan und F. W. Eastwood, ebenda **21**, 2013 (1968).
- 24) H. J. Dauben jr., J. R. Honnen und K. M. Harmon, *J. Org. Chem.* **25**, 1442 (1960).
- 25) D. H. R. Barton und B. J. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 305; D. H. R. Barton, F. S. Guziec jr. und I. Shahak, ebenda **1974**, 1794; vgl. H. Rupp, W. Schwarz und H. Musso, *Chem. Ber.* **116**, 2554 (1983).
- 26) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- 27) J. Buter, S. Wassenaar und R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **37**, 4045 (1972).
- 28) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 78, Thieme, Stuttgart 1973.
- 29) D. Hunkler, persönl. Mitteil.
- 30) D. J. Bertelli, C. Golino und D. L. Dreyer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3329 (1964).
- 31) J. J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerisations*, Academic Press, N. Y. 1981.
- 32) F. Bohlmann und H.-J. Mannhardt, *Chem. Ber.* **89**, 1307 (1956).
- 33) L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687, und dort zit. Lit.; W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116**, 1154 (1983).
- 34) P. L. Pauson, G. H. Smith und J. H. Valentine, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1061.
- 35) C. Glaser, *Liebigs Ann. Chem.* **154**, 137 (1870); P. Cadiot und W. Chodkiewicz in *Chemistry of Acetylenes* (H. G. Viehe, Hrsg.) M. Dekker, N. Y. 1969.
- 36) G. Eglinton und A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889.
- 37) W. Chodkiewicz und P. Cadiot, *C. R. Acad. Sci.* **241**, 1055 (1955).
- 38) F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **86**, 63 (1953).
- 39) R. M. Hoskinson, *Aust. J. Chem.* **1970**, 399.
- 40) H. Lindlar und R. Dubuis, *Org. Synth., Coll. Vol. V*, 880 (1973); A. Steenhoek, B. H. v. Wijngaarden und H. J. J. Pabon, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 961 (1971).
- 41) F. Hoffmann-La Roche u. Co. AG, *Brit. Pat.* 1.051.003 (1966) (H. Gutmann und H. Lindlar in *Chemistry of Acetylenes*, H. G. Viehe, Hrsg., S. 357, M. Dekker, N. Y. 1969).
- 42) K. Komatsu, M. Oshida und K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4487.
- 43) H. J. Dauben, *J. Org. Chem.* **25**, 1442 (1960).

[273/83]