

Ladungstrennung auf molekularer Basis: Chemoselektivität, Regio- und Stereoselektivität der C–C-Verknüpfung als Sonden für Elektronentransfer-Prozesse¹⁾

Irmgard Aurbach, Pier Paolo Ponti^{*)}, Erika Salbeck, Heike Schmuck und Jörg Daub^{*}

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

Eingegangen am 10. Dezember 1987

Enolate können mit Carbonylverbindungen nach einem polaren Mechanismus oder einem Mechanismus mit SET (single-electron transfer)-Teilschritten reagieren. Die Umsetzungen von Lithium-8-(dimethylamino)heptafulven-8-olat (**1**) mit Iodmethan und mit den Carbonylverbindungen Benzaldehyd (**2a**), Benzophenon (**2b**), Phenylglyoxylsäure-methylester (**2c**), Benzil (**2d**) und 4-Nitrobenzaldehyd (**2e**) werden unter diesem Gesichtspunkt untersucht. Die Struktur und die Verteilung der aus konkurrierenden Reaktionsabläufen entstehenden Verbindungen dienen der mechanistischen Diskussion. Die Chemoselektion führt entweder zur oxidativen Dimerisierung des Heptafulvens **1** bzw. Reduktion der jeweiligen Carbonylverbindung oder zur „aldolartigen“ C–C-Verknüpfung. Beide Reaktionswege enden bei Gemischen stereoisomerer und regioisomerer Verbindungen. Die Beteiligung von Einelektronübertragungsschritten folgt zweifelsfrei aus der Produktzusammensetzung. Eine Korrelation zwischen dem Reduktionspotential der Carbonylverbindungen und dem Produktspektrum wird gefunden.

Charge Separation on Molecular Basis: Chemoselectivity, Regio-, and Stereoselectivity of C–C Bond Formation as Probes for Electron-Transfer Processes¹⁾

Lithium 8-(dimethylamino)heptafulven-8-olate (**1**), containing the cross-conjugated heptafulvene structural unit, was investigated with respect to SET (single-electron transfer)-type and polar mechanisms in reactions with methyl iodide and with the carbonyl compounds benzaldehyde (**2a**), benzophenone (**2b**), methyl phenylglyoxylate (**2c**), benzil (**2d**), and 4-nitrobenzaldehyde (**2e**). The selectivity of product formation was used as a mechanistic probe. Experimentally, two reaction pathways with different chemoselectivity were observed: Oxidative dimerisation of the heptafulvene **1** accompanied by reduction of the carbonyl compound and „aldol-type“ reactions. The specific outcome depends on the electronic properties of the carbonyl compounds. A qualitative correlation between the reduction potentials of the carbonyl compounds and the products formed has been found.

Das Konzept der Einelektronübertragung (Single-Electron Transfer, SET) gewinnt in der mechanistischen Betrachtung chemischer Reaktionen immer mehr an Bedeutung²⁾. Dieser SET-Mechanismus, welcher sich in der anorganischen Chemie schon früh etabliert hat, wird nun auch immer häufiger bei organischen Reaktionen erkannt³⁾. Bei SET-Prozessen werden aus diamagnetischen Reaktanden durch Übergang eines Elektrons zumindest zwischenzeitig paramagnetische Zwischenstufen, welche ihrerseits wiederum Folgereaktionen eingehen können. Die Übertragung des einzelnen Elektrons läßt sich durch Licht⁴⁾, thermische Energie⁵⁾ oder auf elektrochemischem Wege⁶⁾ induzieren. Schema 1 gibt eine detailliertere Beschreibung des Reaktionsablaufs: Die Bildung des Radikationenpaares erfolgt über einen vorgelagerten Anlagerungskomplex der Reaktionspartner. Je nach Stabilität der beteiligten Radikationen kann entweder eine Weiterreaktion im Lösungsmittelkäfig („cage“ reaction) oder außerhalb unter Dissoziation der paramagnetischen Teilchen stattfinden („escape“ reaction)⁷⁾.

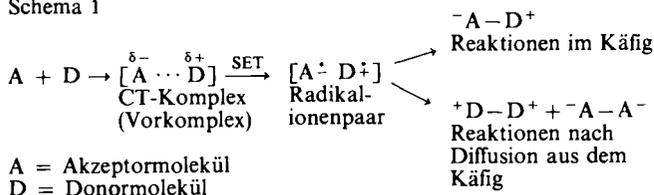
Einelektronübertragungen sind auch an der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie beteiligt. Die Löschung des

durch Ladungstrennung entstehenden Radikalkation/Radikalanion-Paares (bzw. Elektron/Loch-Paares) durch Rückreaktion muß dabei verhindert werden. Was bei der Photosynthese durch die molekulare Strukturierung des Reaktionszentrums optimiert⁸⁾ ist, kann bei den bisher vorhandenen artifiziellen Systemen nur annäherungsweise realisiert und experimentell genutzt werden. Die photochemische Erzeugung von Elektron/Loch-Paaren bei Halbleitern⁹⁾ und von getrennten Ladungen durch innermolekularen lichtinduzierten Elektronentransfer bei Donor/Akzeptor-substituierten Porphyrinen¹⁰⁾ sei exemplarisch erwähnt.

Verbindungen, die wir unter dem Gesichtspunkt der „Annäherung der HOMO-LUMO-Orbitalenergien“ untersuchen, sollten zu Elektronentransfer-Reaktionen und bei Umsetzungen mit geeigneten Reaktanden auch zur Ausbildung von Radikationenpaaren – also zur Ladungstrennung auf molekularer Basis – in besonderem Maße neigen¹¹⁾.

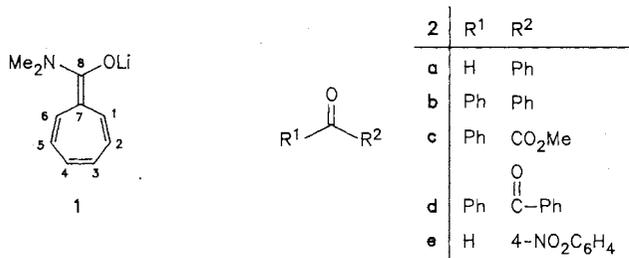
Dies führte zu den hier beschriebenen Untersuchungen. Lithium-8-(dimethylamino)heptafulven-8-olat (**1**)¹²⁾*) wird mit Carbonylverbindungen unterschiedlicher Reduktionspotentiale (Elektronenaffinitäten) **2** umgesetzt. Konkurrierende Reaktionen werden über eine qualitative und quantitative Produktanalyse detektiert, d.h. die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten dienen als Sonden. Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus und auf Zwischenstufen werden dann gezogen¹³⁾.

Schema 1



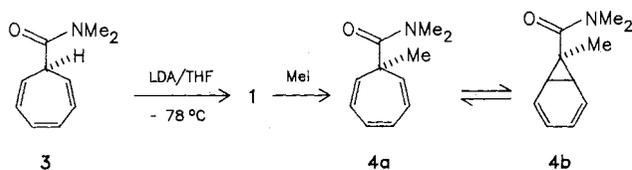
^{*)} Gastprofessor von der Universität L'Aquila, Istituto di Chimica, 67100 L'Aquila, Italien.

^{*)} Chem.-Abstr.-Nomenklatur: Lithium-*N,N*-dimethyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-carboxamid.

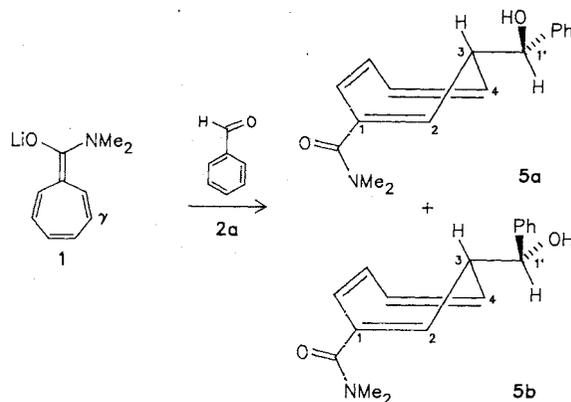


Lithiumamidenolat **1** wurde aus folgenden Gründen für die Untersuchungen ausgewählt: 1) **1** gehört zu den in Lit.^{11a)} als Kategorie II bezeichneten Verbindungen. Wie eine HMO-Betrachtung zeigt, führen zwei Donorsubstituenten an C-8 über eine durch den Atomorbitalkoeffizienten begünstigte Wechselwirkung zur Anhebung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO). Die Verbindung ist somit ein gutes Reduktionsmittel. 2) C–C-Verknüpfungsreaktionen von **1** können an C-1 bis C-7 erfolgen, somit stehen mehrere Wahlmöglichkeiten für chemoselektives, regio- und stereoselektives Verhalten zur Verfügung¹⁴⁾. 3) Die molekulare Struktur von **1** ist ausführlich untersucht^{12,15)}. Eine direkte Bindung zwischen Lithium und dem Enolatsauerstoff in Lösung zeigen eindeutig NMR-Untersuchungen^{12,15a,b)}. Die gleiche kovalente Verknüpfung liegt auch im Festzustand vor. Allerdings ergibt die Kristallstrukturanalyse ein Dimeres als kleinste molekulare Einheit mit der Summenformel $[\text{Li}(\text{THF})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO})]_2$ ^{15c)}. Kryoskopische Messungen und Elektronenspektren wiederum zeigen, daß in Lösung monomere und dimere Verbindungen im schnellen und dynamischen Gleichgewicht stehen. Der Assoziationsgrad beträgt nach den kryoskopischen Messungen 1.56, d.h. bei Raumtemperatur liegen im Tetrahydrofuran 56% des Dimeren und 44% einer monomeren Verbindung vor^{15d)}.

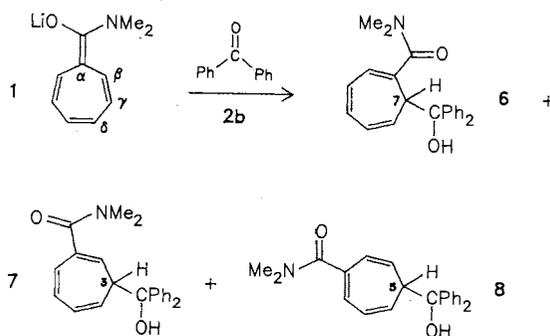
Die Umsetzungen von **1** mit den Carbonylverbindungen **2a–e** werden unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt¹⁶⁾. Das Lithiumamidenolat **1** wird dabei aus Cycloheptatriencarbonsäureamid **3** durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran in situ hergestellt. Aufgrund der möglicherweise strukturspezifischen Minderung der CH-Acidität in **3** im Vergleich beispielsweise zu acyclischen ungesättigten Carbonsäureamiden, könnte sich ein Gleichgewicht zwischen Amidolenat **1** und **3** ausbilden¹⁷⁾. Deshalb wurde erst die Alkylierung von **1** mit Methyljodid durchgeführt. Als einziges Alkylierungsprodukt entsteht dabei die C-7-Methylverbindung **4** mit 88% isolierter Ausbeute. Das Deprotonierungsgleichgewicht ist unter diesen Bedingungen extrem auf die Seite von **1** verschoben¹⁷⁾. Die beiden konstitutionsisomeren Verbindungen befinden sich im schnellen Gleichgewicht zwischen dem Cycloheptatrien- **4a** und dem Norcaradien-Valenzisomeren **4b**¹⁸⁾.



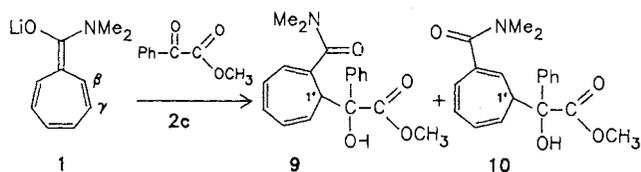
Bei der Umsetzung von **1** mit Benzaldehyd (**2a**) entsteht ausschließlich das γ -Regioisomere **5**, mit den beiden diastereomeren Verbindungen **5a** und **5b** im Verhältnis 65:35. Die Strukturzuordnungen erfolgen durch ¹H-NMR-Spektroskopie nach einem bereits früher angewandten Verfahren¹⁶⁾.



Die Reaktion von Benzophenon (**2b**) und Lithium-8-(dimethylamino)heptafulven-8-olat (**1**) liefert ein Gemisch, bestehend aus regioisomeren und stereoisomeren Hydroxyamiden. Die Verbindungen **6**, **7** und **8** mit C–C-Verknüpfungen in β -, γ - und δ -Stellung entstehen in einer Gesamtausbeute von 88%. Das Produktverhältnis β : γ : δ = 6:1:1 ergibt sich durch HPLC-Analyse. Die Konstitution der jeweiligen Verbindung ist wiederum eindeutig durch ¹H-NMR zu ermitteln.

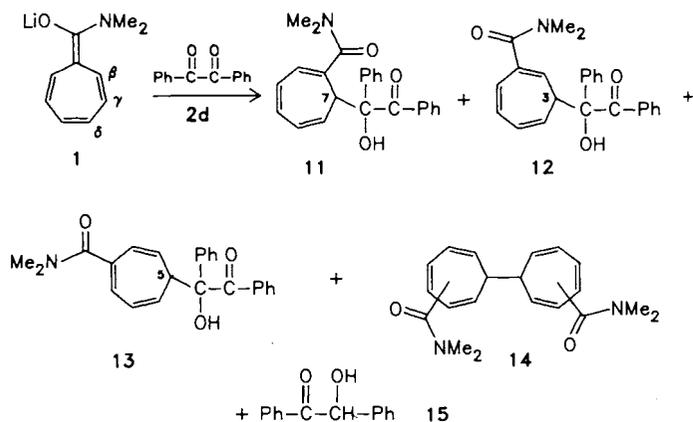


1 reagiert mit Phenylglyoxylsäure-methylester (**2c**) zu den Hydroxysäureamiden **9** und **10**. Die Konstitutionsisomeren **9** und **10**, die aus jeweils beiden Diastereomeren bestehen, werden durch Säulenchromatographie aufgetrennt. Aus dem HPLC-Chromatogramm geht hervor, daß **9** und **10** im Verhältnis 7:3 vorliegen.

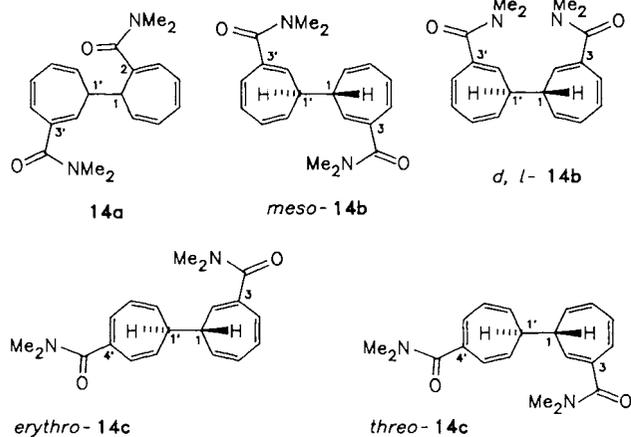


Die Reaktion von **1** mit Benzil (**2d**) liefert ein noch komplexeres Gemisch von Reaktionsprodukten. Einerseits entstehen die drei regioisomeren Amidalkohole **11–13**, ande-

rerseits ein Gemisch der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen **14**. **14** entsteht durch oxidative Dimerisierung von **1**. Die Gesamtausbeute von **11–14** ist 75% (bezogen auf rückisoliertes **3**). Aus **2d** entsteht Benzoin (**15**), das durch DC nachgewiesen und säulenchromatographisch isoliert wird. Die Regioisomeren **12** und **13** werden durch präparative HPLC aufgetrennt. Die regioisomeren Bicycloheptatrienyl-Verbindungen **14** werden analytisch durch HPLC aufgetrennt und identifiziert.



Schema 2

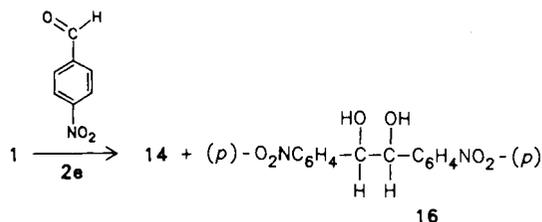
Tab. 1. Isomerenverteilung der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen **14** aus den Umsetzungen von **1** mit **2d**, **2e** und Iod

Peak Nr.		Oxidationsmittel ^{a)}		
		2d	2e	Iod
1	<i>threo</i> - oder <i>erythro</i> - 14a	12.9	13.1	9.6
2	<i>meso</i> - 14b	16.2	13.5	22.5
3	unbekannt	11.3	21.2 ^{b)}	24.1 ^{b)}
4	<i>threo</i> - oder <i>erythro</i> - 14c	16.3		
5	unbekannt	10.9	12.4	4.0
6	<i>threo</i> - oder <i>erythro</i> - 14c	18.3	18.2	20.3
7	<i>d,l</i> - 14b	14.1	20.7	19.6

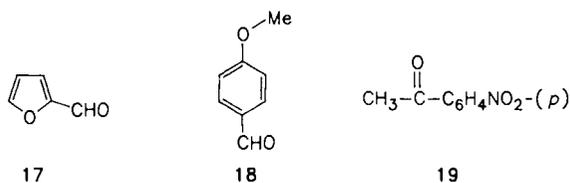
^{a)} Isomerenverteilung in %. – ^{b)} Peaks nicht aufgelöst.

Beim Vergleich der HPLC-Diagramme mit dem bei der Reaktion von **1** mit Iod entstehenden Produktgemisch wurde im wesentlichen die gleiche quantitative Zusammensetzung gefunden (Tab. 1)¹⁹⁾.

Bei der Umsetzung von Amidanion **1** mit 4-Nitrobenzaldehyd (**2e**) werden ausschließlich die Produkte der oxidativen bzw. reduktiven Dimerisierung isoliert. Der Umsatz, bezogen auf zurückisoliertes **3**, beträgt 61%. Das Reduktionsprodukt des 4-Nitrobenzaldehyds, 1,2-Bis(4-nitrophenyl)-1,2-ethandiol (**16**), wird chromatographisch abgetrennt und spektroskopisch identifiziert. Die prozentuale Verteilung der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen **14** ist wiederum vergleichbar mit dem bei der Umsetzung von **1** mit Benzil (**2d**) bzw. mit Iod erhaltenen Produktgemisch (Tab. 1).



In Tab. 2 sind die Umsetzungen von **1** mit den Carbonylverbindungen **2** bezüglich der Chemo- und Regioselektivität zusammengefaßt und durch die Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit den Aldehyden **17**, **18** und dem Keton **19** ergänzt. Bis auf die Reaktion mit 4-Nitroacetophenon (**19**) werden bei diesen Umsetzungen ausschließlich γ -verknüpfte Hydroxyamide gefunden. **19** ergibt wie **2e** oxidative Dimerisierung von **1** unter Bildung von **14**.



Der Heptafulvenolat-Chromophor erweist sich als äußerst empfindlicher Detektor für komplexe Reaktionshyperfleichen, wie das unselektive Reaktionsverhalten zeigt. Im einzelnen interpretieren wir die Ergebnisse wie folgt: Die

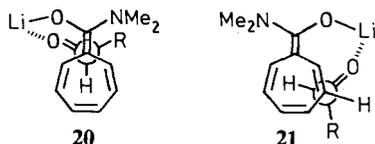
Tab. 2. Chemo- und regioselektives Verhalten bei der Umsetzung von **1** mit Carbonylverbindungen; Halbstufenpotentiale (Peakpotential) für die Reaktion der Carbonylverbindungen (Potentialangaben in mV vs. FOC)

Carbonylverb.	Reaktionsablauf	Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^0$
17 ^{11b)}	γ ^{a)}	
18 ^{11b)}	γ	
2a	γ	–2380 ^{c)}
2c	β ^{b)} , γ	–1710
2b	β , γ , δ ^{c)}	–2190
2d	β , γ , δ , Dimer	–1550
2e	Dimer ^{d)}	–1250
19 ^{13c)}	Dimer	

^{a)} Hydroxysäureamid mit C–C-Verknüpfung an C-2 in **1**. – ^{b)} Hydroxysäureamid mit C–C-Verknüpfung an C-1 in **1** (vgl. **11**). – ^{c)} Hydroxysäureamid mit C–C-Verknüpfung an C-3 in **1**. – ^{d)} Dimer: Oxidative Dimerisierung unter Bildung von **14**. – ^{e)} Irreversibel, Peakpotential E_{red}^0 .

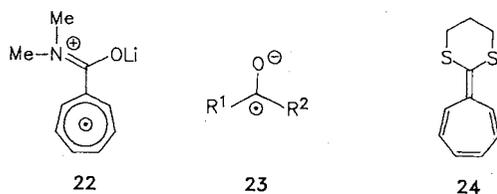
Methylierung nimmt den für einen S_N2 -Mechanismus zu erwartenden Verlauf. Die C–C-Verknüpfung erfolgt am Kohlenstoff mit höchster Elektronendichte. Dies ist beim Lithiumamidolat **1** C- α (kinetisch kontrollierte Reaktion)²⁰.

Bei den Umsetzungen mit den Carbonylverbindungen **2** müssen zusätzliche intermolekulare Chelatbindungen in die Betrachtungen miteinbezogen werden, wie beispielsweise die Chelatkomplexe **20** und **21** für mögliche C–C-Verknüpfungen an C- α bzw. C- γ in **1**.



In **20** wird ein metallocyclischer Sechsering, in **21** ein Achtring ausgebildet. Bei der Umsetzung von **1** mit Benzaldehyd (**2a**) ist der Reaktionsweg über den metallocyclischen Achtring begünstigt. Das Diastereomere **5a** entsteht in geringem Überschuß, d. h. der Phenylsubstituent nimmt dabei die sterisch günstigere Position ein ($R = C_6H_5$).

Bei den Umsetzungen von Benzophenon (**2b**), Phenylglyoxylsäure-methylester (**2c**), Benzil (**2d**) und 4-Nitrobenzaldehyd (**2e**) mit **1** ist ein SET-Mechanismus der aldoltypischen Reaktion kinetisch überlegen²¹. Durch Einelektronübertragung wird ein Radikalanionenpaar, bestehend aus **22** und **23**, gebildet. Die Stabilitätsverhältnisse der beiden Partner bestimmen dann das weitere Geschehen (Schema 1). Im Falle einer Reaktion innerhalb des „Käfigs“ erfolgt die C–C-Verknüpfung zwischen Radikalkation **22** und Radikalanion **23**. Bei einer Reaktion außerhalb des Käfigs reagieren jeweils Radikalanion und Radikalkation unter eigener C–C-Kupplung²². Allen C–C-Verknüpfungen nach dem Radikalanionen-Weg ist geringe Selektivität gemeinsam, wie bereits die Dimerisierung des durch Iodoxidation erzeugten Radikalkations **22** zu Bicycloheptatrienylverbindungen zeigte¹⁹. Die Regioselektivität wird dabei wesentlich auch durch sterische Effekte bestimmt.



$$\Delta G^\ddagger \approx \Delta G^0 = -23.06 (E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0) \quad (1)$$

E^0 in V; ΔG^0 in kcal/mol

Das gefundene Reaktionsverhalten kann qualitativ mit den Elektrodenpotentialen der Reduktion der Carbonylverbindungen (A/A^- -Gleichgewicht) in Beziehung gesetzt werden. Die Halbstufenpotentiale von **2** wurden deshalb bestimmt (Tab. 2)²³. Wie erwartet, nimmt die Tendenz zur SET-Reaktion mit zunehmendem Reduktionspotential der Carbonylverbindungen zu. Aufgrund von Gleichung (1) sollten SET-Mechanismen bei $E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} > -0.4$ V begünstigt sein²⁴. E_{ox} entspricht dabei dem Oxidationspotential des

Elektronendonors **1**. Dies würde für $1 E_{\text{ox}} \approx -1800$ mV vs. FOC ergeben. Untersuchungen bei strukturell vergleichbaren Verbindungen ergaben, daß die Dithioverbindung **24** tatsächlich ein Peakpotential für die extrem irreversible Oxidation in diesem Potentialbereich aufweist²⁵.

Nichtalternierende Verbindungen mit der Grundstruktur **1** haben, wie die hier beschriebenen Untersuchungen zeigen, gute strukturelle Voraussetzungen für den intermolekularen Einelektrontransfer und die Trennung der dabei entstehenden Radikationen. Untersuchungen über die Anwendung dieses Strukturprinzips bei Modellverbindungen für die Ladungstrennung sind im Gange.

Dipl.-Chem. J. Salbeck danken wir für die elektrochemischen Messungen und für wertvolle Diskussionsbeiträge. Die HPLC-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. E. Eibler durchgeführt. Die spektroskopischen und analytischen Messungen erfolgten teilweise durch die Zentrale Analytik der Universität Regensburg: Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse) und durch Dr. W. Rozdzinski (Universität Stuttgart).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi SMP 20 nach Dr. Tottoli und Kupferblock; unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1 bzw. 3. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker-Physik WM 250, TMS als interner Standard. – Elektronenspektren (UV/VIS): Shimadzu Spectronic UV 210 A. – Massenspektren: Varian MAT CH-5, Varian MAT 311 A. – Cyclovoltammetrie: Amel-568, Funktionsgenerator und Amel-553-Potentiostat. Die ungeteilte Meßzelle war mit einer Pt-Scheibenelektrode (\varnothing 3 mm), einer Ag/AgCl-Quasireferenzelektrode und einer Pt-Spirale als Gegenelektrode bestückt. Die Eichung der Quasireferenzelektrode wurde nach jeder Messung mit Ferrocen (FOC) durchgeführt²⁶. Dünnschichtchromatographie: DC-Aluminiumfolien, Fa. Merck, 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm. – Säulenchromatographie: Kieselgel 63–200 μ m, Fa. Woelm. – HPLC-Analyse a) der Oxidationsprodukte **14** (5 μ SI-100 Hypersil, 26% THF/7% CH₃CN/7% CH₂Cl₂/60% Hexan, 1.5 ml/min); b) der Aldolprodukte **9**, **10**, **12**, **13** (5 μ SI-100 Diol, 2% 2-Propanol/98% Hexan, 1.5 ml/min).

Wenn nicht anders angegeben, werden wasserfreie Lösungsmittel verwendet. Die Reaktionen werden unter Stickstoff durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Lithium-8-(dimethylamino)heptafulven-8-olat (1): In einer ausgeheizten, mit Stickstoff gesättigten Apparatur wird Diisopropylamin in wasserfreiem THF vorgelegt. Bei 0°C wird eine *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan) über ein Septum zugespritzt. Nach ca. 20 min. Rühren im Eisbad wird auf –78°C abgekühlt (Aceton/Trockeneis). Bei Zugabe des *N,N*-Dimethyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-carboxamids (**3**)²⁷ schlägt die Farbe von Farblos nach Violett um. Der Reaktionsansatz wird 3 h im Kältebad gerührt.

Umsetzung von 1 mit Iodmethan: Eingesetzte Mengen: 0.9 ml (6.1 mmol) Diisopropylamin, 3.7 ml (6.1 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan), 990 mg (6.1 mmol) **3**, 0.4 ml (6.1 mmol) Iodmethan. Darstellung der Lithiumverbindung siehe allgemeine Arbeitsvorschrift. Zur Reaktionslösung werden bei –78°C 0.4 ml (6.1 mmol) Iodmethan über ein Septum zugespritzt. Eine Farbveränderung von Tiefviolett nach Hellbraun tritt auf. Nach 15 min läßt man den Ansatz auf Raumtemp. kommen und rührt noch 24 h bei gleicher Temperatur. Zur Hydrolyse werden 25 ml 20proz. NH₄Cl-Lösung zugesetzt. Die wäßrige Phase wird 3mal mit je 20 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrock-

net. Nach Abziehen des Solvens erhält man ein braunes Öl, das laut DC noch geringe Mengen an unumgesetztem **3** enthält. Chromatographie [Kieselgel, CH₂Cl₂/CH₃CN (97:3)] ergibt 945 mg (88%) *N,N,N*-Trimethyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-carboxamid (**4a**); *N,N*,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-7-carboxamid (**4b**) als braunes Öl. — IR (Film): 3020 cm⁻¹, 2940, 1650, 1500, 1400, 1390, 1270, 1223, 740, 712, 680. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 3H, CH₃), 2.97 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.95 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, 2-H, 7-H), 6.09–6.15 (m, 2H, 3-H, 6-H), 6.30–6.34 (m, 2H, 4-H, 5-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 177 (41, M⁺), 162 (5, M – CH₃), 148 (5), 132 (5), 105 (100, M – CON(CH₃)₂)²⁸.

Umsetzung von 1 mit Benzaldehyd (2a): Eingesetzte Mengen: 0.6 ml (4.4 mmol) Diisopropylamin, 2.6 ml (4.2 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan), 718.0 mg (4.4 mmol) **3**, 413.0 mg (3.9 mmol) **2a**, 10.0 ml wasserfreies THF. Die Darstellung der Lithiumverbindung erfolgt wie in der allgemeinen Vorschrift beschrieben. Zu der lithiumorganischen Verbindung werden bei –78°C 413.0 mg (3.9 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd (**2a**) gegeben. Anschließendes Rühren bis Raumtemp. führt zu einer gelbbraunen Reaktionslösung. Zur Hydrolyse werden 20 ml 20proz. NH₄Cl-Lösung zugegeben. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen; Ausb. 780 mg beiger Feststoff **5** (74%). Im DC des Rohproduktes sind die diastereomeren (*R**,*R**; *S**,*S** und *R**,*S**; *S**,*R**)-3-(Hydroxyphenylmethyl)-*N,N*-dimethyl-1,4,6-cycloheptatrien-1-carboxamide (**5a** bzw. **5b**) erkennbar. Laufmittel: CH₂Cl₂/CH₃CN (7:3). Mit ¹H-NMR (250 MHz) wird das Verhältnis **5a**:**5b** zu 65:35 ermittelt.

5a: Farbloser mikrokristalliner Feststoff mit Schmp. 132 bis 133°C. — IR (KBr): 3360 cm⁻¹ (OH), 3020, 3000, 2930, 2880, 1620, 1610, 1590, 1500, 1400, 1260, 1180, 1050, 850, 770. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.15–2.23 (m, 1H, 3-H), 2.75 (s, 3H, NCH₃), 2.94 (s, 3H, NCH₃), 3.13 (br. s, 1H, OH), 4.88 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, 1'-H), 5.30 (dd, *J* = 9.5; 6.0 Hz, 1H, 4-H), 5.63 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, 2-H), 6.12–6.18 (m, 1H, 5-H), 6.71 (m, 2H, 6-H und 7-H), 7.24–7.34 (m, 5H, C₆H₅).

C₁₇H₁₉NO₂ (269.4) Ber. C 75.81 H 7.11 N 5.20
Gef. C 75.69 H 7.06 N 4.85

5b: Blaßgelbe Blättchen mit Schmp. 146–147°C. — IR (KBr): 3390 cm⁻¹ (OH), 3020, 2920, 2870, 1605, 1595, 1580, 1495, 1320, 1250, 1190, 1040, 800, 720, 695. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.02–2.10 (m, 1H, 3-H), 2.65 (s, 3H, NCH₃), 2.90 (s, 3H, NCH₃), 2.74 (br. s, 1H, OH), 4.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H, 1'-H), 5.32 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, 2-H), 5.69 (dd, *J* = 9.5; 5.4 Hz, 1H, 4-H), 6.21–6.26 (m, 1H, 5-H), 6.67–6.77 (m, 2H, 6-H und 7-H), 7.24–7.34 (m, 5H, C₆H₅).

Umsetzung von 1 mit Benzophenon (2b): Eingesetzte Mengen: 1.7 ml (12.2 mmol) Diisopropylamin, 7.4 ml (12.2 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan), 2.0 g (12.2 mmol) **3**, 2.2 g (12.2 mmol) **2b**, 35.0 ml wasserfreies THF. Darstellung der Lithiumverbindung siehe allgemeine Arbeitsvorschrift. Zum Reaktionsgemisch werden bei –78°C 2.2 g (12.2 mmol) **2b**, gelöst in wenig THF, zugespritzt. Die Lösung zeigt dabei keine Farbänderung. Man läßt den Ansatz auf Raumtemp. kommen und rührt noch 40 h bei gleicher Temperatur. Zur Hydrolyse wird gesättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung zugegeben. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und 2mal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen; Ausb. 3.7 g (88%) **6–8** als beiger Feststoff. Nach Aufnehmen des Rohproduktes in Methanol und Absaugen erhält man 1.6 g (38%) **6** als farblosen Feststoff. Chromatographie (Kieselgel,

CH₂Cl₂) des Filtrats liefert noch insgesamt 748 mg (18%) **6–8**. Das analytische HPLC-Chromatogramm des Rohproduktes ergibt ein Produktverhältnis von **6**:**7**:**8** zu **6**:**1**:**1**.

7-(Hydroxydiphenylmethyl)-*N,N*-dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-carboxamid (6): Farbloser Feststoff mit Schmp. 176°C. — IR (KBr): 3240 cm⁻¹, 3020, 2925, 1575, 1490, 1450, 1390, 1255, 1060, 980, 760. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.49 (s, 3H, NCH₃), 2.62 (s, 3H, NCH₃), 2.99 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H, 7-H), 6.07 (dd, *J* = 9.59; 6.4 Hz, 1H, 6-H), 6.14 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, 2-H), 6.34 (dd, *J* = 9.5; 5.5 Hz, 1H, 5-H), 6.62 (dd, *J* = 11; 5.9 Hz, 1H, 3-H), 6.70 (s, 1H, OH), 6.86 (dd, *J* = 11; 5.5 Hz, 1H, 4-H), 7.09–7.51 (m, 10H, 2 C₆H₅).

3-(Hydroxydiphenylmethyl)-*N,N*-dimethyl-1,4,6-cycloheptatrien-1-carboxamid (7): Farblose Kristalle mit Schmp. 203°C. — IR (KBr): 3340 cm⁻¹, 3020, 1610–1570, 1485, 1440, 1401, 1380, 1345, 1242, 1189, 1032, 740, 695. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.63–2.67 (m, 4H, 3-H, NCH₃), 2.90 (s, 3H, NCH₃), 5.44–5.51 (m, 2H, 2-H, 4-H), 6.20–6.26 (m, 1H, 5-H), 6.76–7.15 (m, 2H, 6-H, 7-H), 7.16–7.41 (m, 10H, 2 C₆H₅).

5-(Hydroxydiphenylmethyl)-*N,N*-dimethyl-1,3,6-cycloheptatrien-1-carboxamid (8): Farblose Kristalle mit Schmp. 178°C. — IR (KBr): 3320 cm⁻¹, 3060, 2945, 1620, 1610, 1595, 1490, 1445, 1350, 1290, 1070, 960, 760. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.63–2.67 (m, 1H, 5-H), 2.82 (s, 1H, OH), 3.00 (s, 6H, NCH₃), 5.44–5.53 (m, 2H, 4-H, 6-H), 6.25 (dd, *J* = 9.4; 6.0 Hz, 1H, 3-H), 6.34 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H, 2-H), 6.85 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, 7-H), 7.16–7.42 (m, 10H, 2 C₆H₅).

C₂₃H₂₃NO₂ (345.4) Ber. C 79.97 H 6.71 N 4.05
Gef. C 79.89 H 6.86 N 3.46

Umsetzung von 1 mit Phenylglyoxylsäure-methylester (2c): Eingesetzte Mengen: 0.9 ml (6.1 mmol) Diisopropylamin, 3.7 ml (6.1 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan), 990 mg (6.1 mmol) **3**, 0.9 ml (6.1 mmol) **2c**. Die Darstellung von **1** erfolgt wie in der allgemeinen Vorschrift beschrieben. Bei –78°C spritzt man dann zur tiefviolett Lösung 0.9 ml (6.1 mmol) **2c**. Eine Farbveränderung von Tiefviolett nach Braun tritt auf. Nach Entfernung des Kältebades wird auf Raumtemp. erwärmt und 24 h gerührt. Die Hydrolyse wird mit einer 20proz. NH₄Cl-Lösung durchgeführt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und 4mal mit je 40 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Rohausbeute ist quantitativ. Der erhaltene gelbliche Feststoff wird mit Ether versetzt und abgesaugt. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus 2-Propanol erhält man 409 mg (21%) **10** als farblose Kristalle mit Schmp. 174–175°C. — ¹H-NMR und DC des Filtrates zeigen, daß neben den regioisomeren Produkten **9** und **10**, die ihrerseits jeweils Diastereomerenpaare darstellen, noch unumgesetztes **3** (37%, ¹H-NMR-Analyse) vorhanden ist. Die HPLC-Analyse des Rohgemisches ergibt ein Produktverhältnis von **9**:**10** zu 7:3. Aus dem HPLC-Chromatogramm läßt sich das Diastereomerenverhältnis von **9** zu **1**:**1** bzw. von **10** zu **9**:**5** bestimmen.

2-[3-[(Dimethylamino)carbonyl]-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-2-hydroxy-2-phenylsäure-methylester (10): Schmelzbereich 174–175°C. — IR (KBr): 3500–3100 cm⁻¹ (OH), 3060, 3015, 2970, 2890, 1737, 1632, 1607, 1590, 1405, 1245, 717 cm⁻¹. — UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 207 nm (4.47), 257 (3.55). — Das ¹H-NMR-Spektrum erlaubt zumindest für gewisse Protonen des Diastereomerenmisches die Zuordnung der Signale. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): Diastereomeres von **10**: δ = 2.55–2.60 (m, 1H, 1'-H), 2.74 (s, 3H, NCH₃), 2.98 (s, 3H, NCH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 4.21 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, OH), 5.25 (ddd, *J* = 9.3; 5.6; 0.6 Hz, 1H,

7'-H), 5.37 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, 2'-H), 6.13 (dd, $J = 9.4$; 5.4 Hz, 1H, 6'-H), 6.71–6.87 (m, 2H, 4'-H), 7.28–7.40 (m, 3H, Phenyl-H), 7.51–7.57 (m, 2H, Phenyl-H).

Weiteres Diastereomeres von **10**: $\delta = 2.55$ – 2.60 (m, 1H, 1'-H), 2.74 (s, 3H, NCH₃), 2.98 (s, 3H, NCH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 4.19 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, OH), 5.18 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 2'-H), 5.42–5.48 (m, 1H, 7'-H), 6.27–6.33 (m, 1H, 6'-H), 6.71–6.87 (m, 2H, 4'-H, 5'-H), 7.28–7.40 (m, 3H, Phenyl-H), 7.51–7.57 (m, 2H, Phenyl-H). – MS (70 eV): m/z (%) = 327 (0, M⁺), 326 (1, M – H), 268 (19, M – CO₂CH₃), 163 [92, M – PhC(OH)CO₂CH₃], 162 [100, M – PhC(OH)CO₂CH₃ – H], 119 (22), 118 (19), 105 (61), 91 (32), 77 (37), 72 (28), 59 (16).

C₁₉H₂₃NO₄ (327.4) Ber. C 69.70 H 6.47 N 4.28
Gef. C 69.62 H 6.52 N 4.11

Analytische Daten des Diastereomerenmischens von 2-[2-[(Di-methylamino)carbonyl]-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-2-hydroxy-2-phenyllessigsäure-methylester (**9**): ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.42$ (s, 3H, NCH₃), 2.63 (s, 3H, NCH₃), 2.96–3.12 (m, 1H, 1'-H), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 6.00–6.06 (m, 1H, 7'-H), 6.09 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, 3'-H), 6.37 (dd, $J = 9.7$; 5.5 Hz, 1H, 6'-H), 6.58 (dd, $J = 11.2$; 5.9 Hz, 1H, 4'-H), 6.83 (dd, $J = 11.2$; 5.6 Hz, 1H, 5'-H), 7.27–7.37 (m, 3H, Phenyl-H), 7.58–7.61 (m, 2H, Phenyl-H).

Umsetzung von **1** mit Benzil (**2d**): Eingesetzte Mengen: 1.4 ml (9.2 mmol) Diisopropylamin, 5.6 ml (9.2 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan), 1.5 g (9.2 mmol) **3**, 1.9 g (9.2 mmol) **2d**, 15.0 ml wasserfreies THF. Die Darstellung von **1** erfolgt wie beschrieben. Zu der tiefvioletten Reaktionslösung gibt man nun bei -78°C 1.9 g (9.2 mmol) **2d** in 15 ml wasserfreiem THF. Man beobachtet eine Farbänderung von Tiefviolett nach Braun. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit einer 20proz. NH₄Cl-Lösung trennt man die wäßrige Phase ab, wäscht 4mal mit je 40 ml Ether und trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt. Im DC des Rohproduktes ist außer den Aldolprodukten **11**–**13**, dem dimeren Oxidationsprodukt **14** und der reduzierten Form des Benzils, dem Benzoin (**15**), noch unumgesetztes Edukt **3** sichtbar. Chromatographie [UV-Kieselgel, CH₂Cl₂/CH₃CN (7:3)]. Gesamtausbeute, bezogen auf rückisoliertes **3**: 75%. Das Aldolprodukt **11** konnte präparativ nicht isoliert werden, die Identifizierung erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch.

7-(1-Hydroxy-2-oxo-1,2-diphenylethyl)-*N,N*-dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-carboxamid (**11**): Die Diastereomeren lassen sich nicht getrennt auswerten. Die folgenden ¹H-NMR-Daten beinhalten beide Stereoisomeren. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.82$ – 2.84 (m, 4H, NCH₃, 7-H), 3.43 (s, 3H, NCH₃), 5.87 (dd, $J = 9.4$; 6.2 Hz, 1H, 6-H), 6.14 (dd, $J = 9.7$; 5.0 Hz, 1H, 5-H), 6.25 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, 2-H), 6.53–6.68 (m, 2H, 3-H, 4-H), 7.21–7.44 (m, 10H, 2 C₆H₅).

Die Aldolprodukte **12**, **13** fallen beim Aufnehmen in Ether als farblosere Feststoff aus; Ausb. 0.23 g (7%). Die entstandenen Regioisomeren, die sich jeweils aus einem Diastereomerenpaar zusammensetzten, wurden durch präparative HPLC getrennt.

3-(1-Hydroxy-2-oxo-1,2-diphenylethyl)-*N,N*-dimethyl-1,4,6-cycloheptatrien-1-carboxamid (**12**): Ein Diastereomeres: farblosere Feststoff mit Schmp. 161 °C. – IR (KBr): 3500–3100 cm⁻¹ (OH), 3070, 3030, 2930, 2860, 1680, 1623, 1607, 1590, 1505, 1450, 1407, 1263, 750, 717, 705. – UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 245 nm (4.30). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.61$ – 2.65 (m, 4H, 3-H, NCH₃), 2.91 (s, 3H, NCH₃), 5.17 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, 2-H), 5.36 (s, 1H, OH), 5.67 (dd, $J = 9.3$; 5.6 Hz, 1H, 4-H), 6.34 (dd, $J = 9.2$; 5.5 Hz, 1H, 5-H), 6.69 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, 7-H), 6.81 (dd, $J = 11.2$ Hz; 5.4 Hz, 1H, 6-H), 7.19–7.47 (m, 10H, 2 C₆H₅). – MS (70 eV): m/z (%)

= 373 (0, M⁺), 268 (19, M – PhCO), 223 (12), 195 (5), 179 (7), 163 (17), 162 (6), 107 (13), 105 (100, PhCO⁺), 91 (29), 77 (29), 74 (28), 59 (42).

C₂₄H₂₅NO₃ (373.5) Ber. C 77.18 H 6.21 N 3.75
Gef. C 76.83 H 6.21 N 3.91

Ein weiteres Diastereomeres **12**: – IR (KBr): 3500–3100 cm⁻¹ (OH), 3080, 3030, 2935, 2870, 1675, 1625, 1450, 1395, 1245, 1230, 745, 740, 700. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.63$ – 2.77 (m, 4H, 3-H, NCH₃), 2.93 (s, 3H, NCH₃), 5.24 (dd, $J = 9.2$; 5.2 Hz, 1H, 4-H), 5.43 (s, 1H, OH), 5.61 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, 2-H), 6.18 (dd, $J = 9.2$; 5.4 Hz, 1H, 5-H), 6.67 (dd, $J = 11.1$ Hz; 5.6 Hz, 1H, 6-H), 6.92 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H, 7-H), 7.19–7.50 (m, 10H, 2 C₆H₅).

5-(1-Hydroxy-2-oxo-1,2-diphenylethyl)-*N,N*-dimethyl-1,3,6-cycloheptatrien-1-carboxamid (**13**): Ein Diastereomeres: IR (KBr): 3500–3100 cm⁻¹ (OH), 3070, 3040, 2970, 2935, 2870, 1675, 1625, 1610, 1595, 1497, 1450, 1395, 1245, 750, 719, 705. – UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 247 nm (3.76). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.37$ (s, 3H, NCH₃), 2.55 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H, 5-H), 2.92 (s, 3H, NCH₃), 5.16 (dd, $J = 9.3$; 5.9 Hz, 1H, 6-H), 5.38 (s, 1H, OH), 5.74 (dd, $J = 9.5$; 5.5 Hz, 1H, 4-H), 6.22 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, 7-H), 6.41 (dd, $J = 9.4$; 5.9 Hz, 1H, 3-H), 6.99 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, 2-H), 7.17–7.50 (m, 10H, 2 C₆H₅).

Ein weiteres Diastereomeres **13**: IR (KBr): 3500–3100 cm⁻¹ (OH), 3080, 3040, 2970, 2940, 2870, 1680, 1635, 1620, 1600, 1497, 1450, 1395, 1265, 745, 705. – UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 247 nm (4.06). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.69$ – 2.73 (m, 1H, 5-H), 3.02 [s, 6H, N(CH₃)₂], 5.17–5.26 (m, 2H, 4-H, OH), 5.62 (dd, $J = 9.7$; 5.4 Hz, 1H, 6-H), 6.23 (dd, $J = 9.1$; 5.7 Hz, 1H, 3-H), 6.43 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H, 7-H), 6.72 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, 2-H), 7.20–7.52 (m, 10H, 2 C₆H₅).

Analytik der Dimerisationsprodukte **14**: Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein komplexes Gemisch. Eine qualitative und quantitative Bestimmung ist hiermit nicht möglich. Eine HPLC-Analyse des Dimerengemisches liefert die in Tab. 1 gezeigte Zusammensetzung.

Oxidation von **1** mit 4-Nitrobenzaldehyd (**2e**): Eingesetzte Mengen: 1.7 ml (12.2 mmol) Diisopropylamin, 7.4 ml (12.2 mmol) *n*-BuLi-Lösung (15proz. in Hexan), 2.0 g (12.2 mmol) **3**, 1.8 g (12.2 mmol) **2e**. Darstellung von **1** siehe allgemeine Arbeitsvorschrift. Zur Reaktionslösung gibt man bei -78°C 1.8 g (12.2 mmol) **2e** in 10 ml wasserfreiem THF. Man erwärmt auf Raumtemp., dabei tritt eine Farbänderung der Reaktionslösung von Violett nach Dunkelbraun auf. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung mit 60 ml 20proz. NH₄Cl-Lösung versetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und 5mal mit je 40 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man ein dunkelbraunes Öl. Im DC des Rohproduktes ist außer dem dimeren Oxidationsprodukt **14**, der reduzierten Form von **2e**, 1,2-Bis(4-nitrophenyl)-1,2-ethandiol (**16**)²⁹, noch Edukt **3** sichtbar. Chromatographie [Kieselgel, CH₂Cl₂/CH₃CN (7:3)] liefert 1.7 g (43%) **14** als braunes Öl. Die Gesamtausbeute, bezogen auf rückisoliertes **3**, beträgt 61%. Anhand des 250-MHz-¹H-NMR-Spektrums kann man auf ein komplexes Gemisch mehrerer Regioisomeren und Stereoisomeren schließen; eine qualitative Zuordnung ist jedoch nicht möglich. Die Zusammensetzung wird mittels analytischer HPLC ermittelt (s. a. Tab. 1).

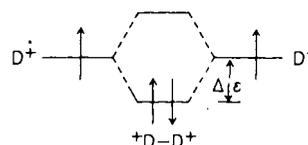
CAS-Registry-Nummern

1: 86233-66-1 / **2a**: 100-52-7 / **2b**: 119-61-9 / **2c**: 15206-55-0 / **2d**: 134-81-6 / **2e**: 555-16-8 / **3**: 32399-49-8 / **4a**: 113249-65-3 / **4b**: 113249-66-4 / (\pm)-**5a**: 113249-67-5 / (\pm)-**5b**: 113249-68-6 / (\pm)-**6**: 113249-69-7 / (\pm)-**7**: 113249-70-0 / (\pm)-**8**: 113249-71-1 / (\pm)-**9** (Iso-

mer 1): 113249-72-2 / (\pm)-9 (Isomer 2): 113249-74-4 / (\pm)-10 (Isomer 1): 113249-73-3 / (\pm)-10 (Isomer 2): 113273-52-2 / (\pm)-11 (Isomer 1): 113249-76-6 / (\pm)-11 (Isomer 2): 113249-77-7 / (\pm)-12 (Isomer 1): 113249-78-8 / (\pm)-12 (Isomer 2): 113249-79-9 / (\pm)-13 (Isomer 1): 113249-80-2 / (\pm)-13 (Isomer 2): 113249-81-3 / (\pm)-14a (Isomer 1): 113249-75-5 / (\pm)-14a (Isomer 2): 113249-84-6 / meso-14b: 89560-67-8 / (\pm)-14b: 89548-97-0 (\pm)-14c (Isomer 1): 113249-82-4 / (\pm)-14c (Isomer 2): 113249-83-5 / (\pm)-15: 579-44-2 / (\pm)-16: 86001-16-3 / MeI: 74-88-4

- ¹⁾ Fulvene mit inverser Ringpolarisation; vorhergehende Mitteilung: U. Seitz, W. Bauer, J. Bindl, J. Daub, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2023.
- ²⁾ Übersicht: L. Ebersson, *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry* **25** (1987) 1.
- ³⁾ H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York 1970.
- ⁴⁾ Übersicht: J. Mattay, *Angew. Chem.* **99** (1987) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 849.
- ⁵⁾ Vgl. E. C. Ashby, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 545.
- ⁶⁾ Vgl. J. M. Savéant, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 323.
- ⁷⁾ Vgl. W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 160, und dort zitierte Literatur.
- ⁸⁾ Übersicht: ^{8a)} C. L. Bering, *J. Chem. Educ.* **62** (1985) 659. — ^{8b)} Govindjee (Ed.), *Photosynthesis: Energy Conversion by Plants and Bacteria*, Academic Press, New York 1982. — ^{8c)} J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34** (1986) 416. — ^{8d)} H. T. Witt, *Nouv. J. Chim.* **11** (1987) 91.
- ⁹⁾ ^{9a)} A. J. Bard, *Science* **207** (1980) 139. — ^{9b)} M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 376. — ^{9c)} M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 314.
- ¹⁰⁾ Vgl. P. A. Liddell, D. Barrett, L. R. Makings, P. J. Pessiki, D. Gust, T. A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5350.
- ¹¹⁾ ^{11a)} J. Daub, *Chimia* **41** (1987) 52. — ^{11b)} W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1154.
- ¹²⁾ K. M. Rapp, T. Burgemeister, J. Daub, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2685.
- ¹³⁾ ^{13a)} P. P. Ponti, Untersuchungen Univ. Regensburg, 1983/84. — ^{13b)} I. Aurbach, *Diplomarbeit*, Univ. Regensburg, 1986. — ^{13c)} H. Schmuck, *Diplomarbeit*, Univ. Regensburg, 1987.
- ¹⁴⁾ Über die Regiochemie der C—C-Verknüpfung bei vergleichbaren Polyenen mit alternierendem π -System: ^{14a)} M. Majewski, G. B. Mpango, M. T. Thomas, A. Wu, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2029. — ^{14b)} D. Hoppe, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30** (1982) 196.

- ¹⁵⁾ ^{15a)} W. Bauer, J. Daub, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1777. — ^{15b)} G. Boche, F. Bosold, R. Eiben, *Angew. Chem.* **96** (1984) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 797. — ^{15c)} W. Bauer, T. Laube, D. Seebach, *Chem. Ber.* **118** (1985) 764. — ^{15d)} W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1972.
- ¹⁶⁾ Über vergleichbare Reaktionen bei Ester- und Säureenolaten: W. Bauer, J. Daub, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4773.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} Eine Abschätzung des pK_A -Wertes von **3** mit der Äquilibriumsmethode ergab einen Wert von 28: W. Bauer, *Zulassungsarbeit*, Univ. Regensburg, 1978. — Vgl. auch: ^{17b)} K. Takahashi, T. Suzuki, H. Toda, K. Takase, S. Koseki, T. Nakajima, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2666. — ^{17c)} A. W. Zwaard, M. D. Prins, H. Kloosterziel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **103** (1984) 174.
- ¹⁸⁾ Vgl. W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp, J. J. Stezowski, *Chem. Ber.* **115** (1982) 99.
- ¹⁹⁾ W. Bauer, J. Daub, E. Eibler, A. Gieren, V. Lamm, H. Lotter, *Chem. Ber.* **117** (1984) 809.
- ²⁰⁾ Die Deuterierung von **1** mit D_2O ergibt ebenfalls Reaktion an C-7^{15a)}.
- ²¹⁾ Über SET-Reaktionen bei vergleichbaren C—C-Verknüpfungen: ^{21a)} G. A. Russell, E. G. Janzen, E. T. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1807. — ^{21b)} E. C. Ashby, J. N. Argyropoulos, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 472.
- ²²⁾ Elektrochemische Untersuchungen zeigen, daß die C—C-Verknüpfung gleichgeladener Radikationen schnell erfolgt, vgl. J. M. Savéant, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 365; O. Hammerich, V. D. Parker, *ibid.* **37** (1983) 379. Die Coulomb-Abstoßung könnte durch die höhere Wechselwirkungsenergie ($\Delta\epsilon$) bei der Interaktion gleicher Radikationen übertroffen werden:



- ²³⁾ Die Messungen wurden von J. Salbeck durchgeführt.
- ²⁴⁾ H. O. House, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 59.
- ²⁵⁾ J. Salbeck, unveröffentlicht.
- ²⁶⁾ J. Salbeck, *Dissertation*, in Vorbereitung.
- ²⁷⁾ W. Betz, J. Daub, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1778.
- ²⁸⁾ Die 1H -NMR-Daten von **4** sind mit den Daten des entsprechenden Methylesters vergleichbar: F.-G. Klärner, S. Yaşpak, M. Wette, *Chem. Ber.* **110** (1977) 107.
- ²⁹⁾ W. S. Trahanovsky, J. R. Gilmore, P. C. Heaton, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 760.

[340/87]