

**152. Synthese neuer Heptafulvene, Röntgenstrukturanalyse von
'8,8-(1',4'-Dioxotetramethylen)heptafulven'
(2-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yliden)cyclopentan-1,3-dion)¹⁾**

von Peter Bönzli²⁾ und Markus Neuenschwander*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Peter Engel

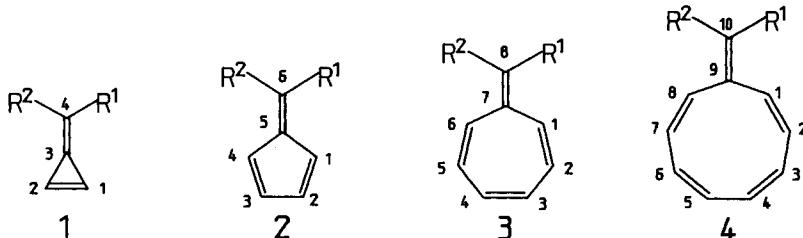
Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie, Universität Bern, Freiestrasse 3,
CH-3012 Bern

(22.VI.90)

**Synthesis of New Heptafulvenes; X-Ray Analysis of '8,8-(1',4'-Dioxotetramethylene)heptafulvene'
(2-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-ylidene)cyclopentane-1,3-dione)**

Experimental procedures for the synthesis of heptafulvene (**3a**), 8,8-dichloroheptafulvene (**3b**), 8,8-tetramethyleneheptafulvene (**3c**) and '8,8-(1',4'-dioxotetramethylene)heptafulvene' (2-(cyclohepta-2,4,6-trien-1-ylidene)cyclopentane-1,3-dion; **3d**) are described. The most important sequences include a low-temperature reaction of tropylum salts with lithium or *Grignard* carbenoids (*Scheme 1*) to give **3a** and **3b** as well as hydride abstraction from substituted cycloheptatrienes followed by deprotonation to give **3c** and **3d**. Limitations of these sequences are discussed. Two other heptafulvenes **3h** and **3i** are available by silylation of heptafulvenolates according to well-known procedures. NMR-Spectroscopic evidence as well as an X-ray analysis of **3d** are presented. Compound **3d** is a relatively polar heptafulvene with a planarised seven-membered ring as well as a partly delocalised π system.

1. Einleitung. – Zahlreiche Untersuchungen der letzten drei Jahrzehnte lehren, dass sich Fulvene bezüglich ihrer Synthese, ihres reaktiven Verhaltens sowie ihrer spektroskopischen Eigenschaften in zwei Klassen einteilen lassen³⁾: Triafulvene (**1**), Heptafulvene (**3**), Hendecafulvene ... mit 3-, 7- bzw. 11gliedrigen Ringen werden vor allem aus den entsprechenden 'Hückel-Kationen' hergestellt und durch Elektronenakzeptorgruppen R¹, R² stabilisiert, welche die cyclische π -Delokalisierung begünstigen. Andererseits geht die Synthese von Pentafulvenen (**2**), Nonafulvenen (**4**), Tridecafulvenen ... mit 5-, 9- bzw.



¹⁾ 58. Mitteilung über Fulvene, Fulvalene; 57. Mitt.: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

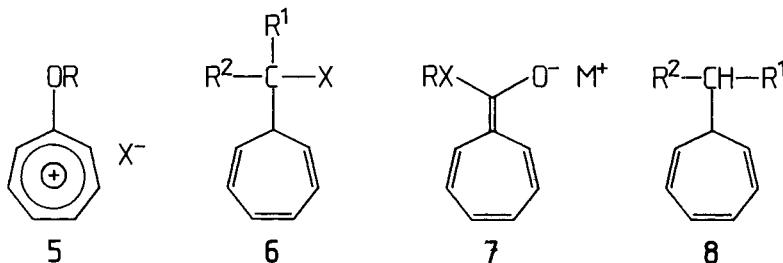
³⁾ Neuere Zusammenfassungen: Übersicht: [3]; Triafulvene: [4]; Pentafulvene: [5]; Heptafulvene: [6].

13gliedrigen Ringen meist von den geeigneten 'Hückel-Anionen' aus, während exocyclische Elektronendonator-Gruppen sowohl die thermische Stabilität erhöhen als auch die cyclische π -Delokalisierung fördern.

Die Einflüsse exocyclischer Substituenten R^1 , R^2 sollten sich auch in den NMR-Spektren von Fulvenen zu erkennen geben. In der Tat bewirken bei Pentafulvenen **2** Elektronendonator-Gruppen R^1 , R^2 einen zunehmenden Ausgleich der vicinalen $^3J(H,H)$ -Kopplungskonstanten $J(1,2)/J(3,4)$ und $J(2,3)$ [7] sowie der $^1J(C,C)$ -Kopplungskonstanten des 5Rings [8]. Ferner lässt sich die zunehmende negative Ladungsdichte der Ring-C-Atome an den Hochfeld-Verschiebungen der Ring-C-Atome ablesen [7] [9]. Bei Nonafulvenen **4** sind grundsätzlich ähnliche Substituenteneinflüsse zu erwarten, doch wird das spektroskopische Verhalten durch den meist nicht ebenen 9-Ring verfälscht [10] [11].

Während in der zweiten Fulven-Klasse fast keine Triafulvene **1** mit unsubstituiertem 3Ring bekannt sind [4], existieren eine ganze Reihe stabiler Heptafulvene **3** mit $(-M)$ -Gruppen R^1 , R^2 , und durch die Arbeiten von *Daub* [12]⁴⁾ sind auch zahlreiche 'Heptafulvene inversen Elektronenbedarfs' synthetisiert worden. Im Hinblick auf die NMR-Untersuchung einer systematischen Reihe von Heptafulvenen berichten wir über die Synthese neuer Heptafulvene sowie über die Röntgenstrukturanalyse eines besonders attraktiven Vertreters.

2. Synthese neuer Heptafulvene. – Seit den grundlegenden Arbeiten von *Doering* und *Wiley* [13] sind eine Reihe von Heptafulven-Synthesen bekanntgeworden. So lassen sich aus Tropon Alkoxy- und Acyloxy-tropylium-Salze **5** gewinnen, welche anschliessend methyliert werden. Die abschliessende Eliminierung von HOR führt zum Heptafulven.

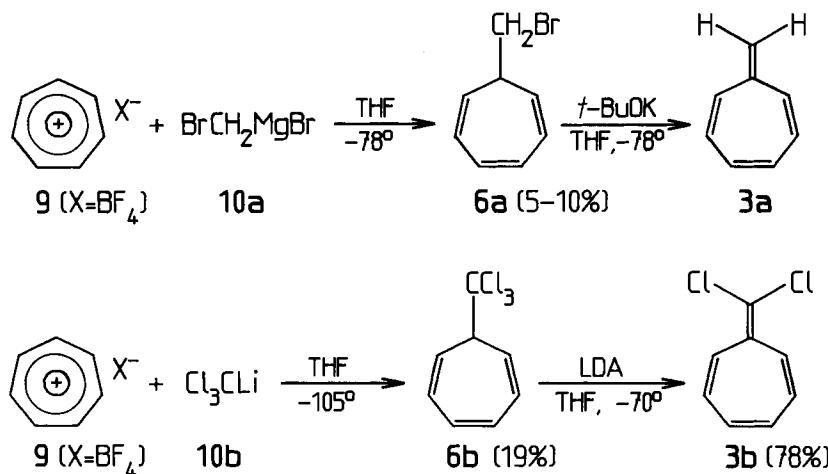


Das Verfahren ist relativ beschränkt und dient hauptsächlich zur Synthese von elektrisch stabilisierten Heptafulvenen [14] [15], doch sind nach Acylierung bei tiefer Temperatur in mehrstufiger Reaktion auch die Grundkörper Heptafulven (**3a**) und Sesquifulvenen zugänglich [16]. Als aussichtsreiche Heptafulven-Vorstufen kommen ferner substituierte Cycloheptatriene **6** mit geeigneten Abgangsgruppen X in α -Stellung zum 7Ring in Frage. Allerdings macht die vergleichsweise geringe Acidität von **6** sehr starke Basen wie LDA oder KH erforderlich. Diese Methode diente erstmals zur Synthese des Grundkörpers **3a** [13] sowie in neuerer Zeit von 8-Methoxyheptafulven [17] [18] und wird vor allem auch zur Deprotonierung von Acyl-cycloheptatrienen verwendet. Die Silylierung der dabei entstehenden Heptafulvenolate **7** führt zu 'invers polarisierten' Heptafulvenen [12].

⁴⁾ Übersichtsartikel: [12], dort weitere Zitate.

Auch Cycloheptatriene **8** ohne exocyclische Abgangsgruppen lassen sich dann in Heptafulvene überführen, wenn es gelingt, durch Hydrid-Abstraktion die entsprechenden Tropylium-Salze zu erzeugen. Gelingt dieser kritische Schritt, so ist die abschliessende Deprotonierung bei tiefen Temperaturen leicht zu bewerkstelligen. Die Deprotonierung von substituierten Tropylium-Salzen hat denn bis heute auch den weitesten Anwendungsbe- reich gefunden (vgl. z. B. [19–23]). Schliesslich lassen sich auch geeignet substituierte Heptafulvene zur Synthese neuer Heptafulvene heranziehen. So lässt sich das elektro- nisch stabilisierte ‘8-Cyanoheptafulven’ (2-Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yliden)acetonitril) durch Elektrophile an C(8) substituieren [24], und das reaktive ‘8-Oxoheptafulven’ rea- giert mit Ketenen nach einer [2 + 2]-Cycloaddition und nachfolgender CO_2 -Eliminierung zu neuen 8,8-disubstituierten Heptafulvenen [25]. Wichtigste Ausgangsverbindungen zur Synthese von Heptafulvenen sind jedoch bis heute substituierte Cycloheptatriene des Typs **6** und **8** geblieben.

2.1. *Heptafulvene aus 8-(Halogenomethyl)cycloheptatrienen.* (Halogenomethyl)-cyclo- heptatriene des Typs **6a** und **6b** sind sehr attraktive Vorstufen zur Synthese reaktiver Heptafulvene (*Schema 1*). Sie lassen sich grundsätzlich durch Umsetzung von Tropylium-Salzen mit Cl_3CLi und ähnlichen Li-Carbenoiden herstellen. Obwohl schon lange bekannt ist, dass der (Halogen/Li)-Austausch zwischen CCl_4 und BuLi bei tiefen Tem- peraturen sehr leicht verläuft und dass Cl_3CLi bei -105° in THF stabil ist [26], wurde bisher u. W. die Umsetzung von Li-Carbenoiden mit Tropylium-Salzen nicht versucht.

Schema 1⁵⁾

Hauptschwierigkeit dürfte die schlechte Löslichkeit von Tropylium-Salzen unter den Bedingungen sein, wo Li-Carbenoide noch genügend stabil sind.

Tatsächlich reagiert Tropylium-tetrafluoroborat (**9**) mit Cl_3CLi (**10b**) in THF bei -105° sehr träge; die Ausbeute ist selbst nach einer Reaktionszeit von 20 h schlecht und lässt sich bei Verwendung eines Überschusses an **9** nur unwesentlich steigern. 7-(Trichlo-

⁵⁾ Wegen der Instabilität von **3a** sowie der Verunreinigung von **6a** durch ein Alkyl-cycloheptatrien wurde die Ausbeute an **3a** nicht bestimmt.

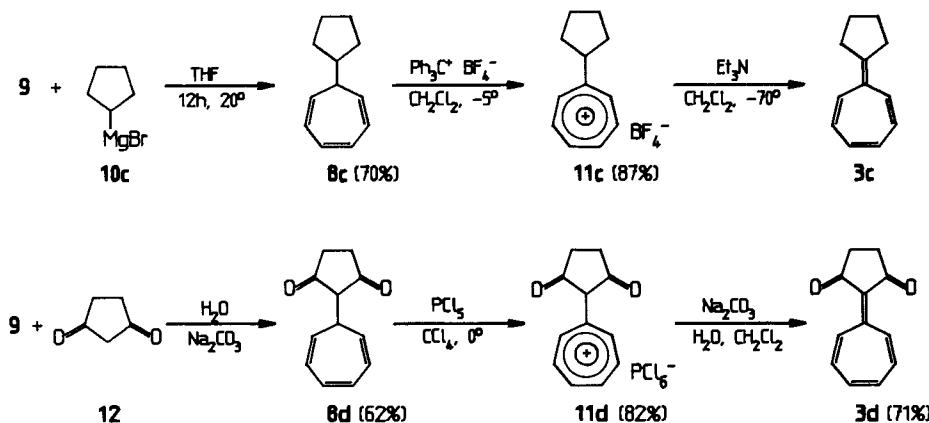
romethyl)cycloheptatrien (**6b**) ist ein bei Raumtemperatur recht stabiles blassgelbes Öl. Die Umsetzung von **6b** mit starken Basen wie LDA führt bei -70° mit hoher Ausbeute zu dem thermisch sowie gegenüber Säuren und O_2 sehr empfindlichen 8,8-Dichloroheptafulven (**3b**), das durch Tieftemperatur-Kristallisation gereinigt wird und bei Raumtemperatur als tiefrotes Öl vorliegt.

Andererseits kann $BrCH_2MgBr$ (**10a**) bequem bei -78° aus (*i*-Pr)MgBr und CH_2Br_2 dargestellt [27] und mit Tropylium-tetrafluoroborat (**9**) in träger Reaktion umgesetzt werden. 7-Bromomethylcycloheptatrien (**6a**) ist erheblich reaktiver als **6b**, so dass die chromatographische Aufarbeitung bei -40° erfolgen muss und keine vollständige Reinigung gewährleistet. Zur Eliminierung von HBr wird **6a** bei -78° zu einer Suspension von *t*-BuOK in THF gespritzt, wobei sich augenblicklich tiefrotes Heptafulven bildet. Der sehr instabile Grundkörper⁵⁾ kann durch Tieftemperatur-Chromatographie und Hochvakuum-Destillation aufgearbeitet werden [16].

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sich Li-Carbenoide (**10b**) und (Halogenomethyl)-Grignard-Reagenzien (**10a**) bei tiefen Temperaturen mit Tropylium-Salzen **9** umsetzen lassen; die Reaktion verläuft allerdings wegen der Schwerlöslichkeit von **9** recht träge und mit schlechten Ausbeuten. Andererseits sind auf diesem einfachen Weg reaktive (Halogenomethyl)cycloheptatriene zugänglich, welche aussichtsreiche Vorstufen der instabilen Heptafulvene **3a** und **3b** sind.

2.2. Heptafulvene durch Hydrid-Abstraktion aus Cycloheptatrienen. In der Literatur ist die Synthese zahlreicher Alkyl-cycloheptatriene **8** beschrieben worden [28]; sobald keine α -Eliminierung droht, lassen sich nämlich Alkyl-Li-Verbindungen und Grignard-Reagenzien mit Tropylium-Salzen bei Raumtemperatur bequem umsetzen. Wesentlich problematischer ist dagegen nach *Schema 2* der zentrale Schritt der Hydrid-Abstraktion **8** \rightarrow **11** dann, wenn unerwünschte Redox-Prozesse auftreten können, oder wenn das abzulösende Methin-H-Atom sterisch stark abgeschirmt wird. In diesem Falle empfiehlt

Schema 2⁶⁾



⁶⁾ Bei der Lagerung oder beim Umfüllen von **3c** ins NMR-Röhrchen entsteht ein nichtidentifiziertes aromatisches Nebenprodukt.

sich eine thermische Behandlung des Cycloheptatriens **8**⁷⁾: Im Zuge einer Serie von sigmatropen [1,5]-H-Verschiebungen wandert das Methin-H-Atom an die Ring-Peripherie und kann anschliessend leichter abgelöst werden. Die nachfolgende Deprotonierung **11** → **3** erfolgt meist sehr leicht, bietet jedoch bei den thermisch instabilen 8-Alkyl- und 8,8-Dialkyl-heptafulvenen wegen eintretender Polymerisation Schwierigkeiten [28].

Nach *Schema 2* führt die Umsetzung von **9** mit Cyclopentyl-*Grignard*-Verbindung **10c** zum bisher unbekannten 8-Cyclopentylcyclohepta-1,3,5-trien (**8c**). Im Vergleich zu **6a** und **6b** (*Schema 1*) erzielt man durch Erhöhung der Temperatur eine beachtliche Ausbeutesteigerung an **8c** auf 70%. Die Hydrid-Abstraktion **8c** → **11c** kann direkt mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ realisiert werden. Werden bei der nachfolgenden Deprotonierung **11c** → **3c** mit schwachen Basen tiefe Temperaturen eingehalten, so lässt sich das tiefrote reaktive 8,8-Tetramethylenheptafulven **3c** nach der Aufarbeitung bei -50° kristallin isolieren⁸⁾.

Grössere Schwierigkeiten treten bei der Synthese des elektronisch stabilisierten '8,8-(1',3'-Dioxotetramethylen)heptafulvens' (**3d**) auf (*Schema 2*), obwohl das gewünschte Cycloheptatrien **8d** durch Umsetzung von **9** mit dem C–H-aziden Cyclopentan-1,3-dion in $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ leicht zugänglich ist: **8d** reagiert überraschend nicht mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$, während der Versuch einer thermischen Tautomerisierung an der Instabilität von **8d** scheiterte. Ebenso schlug der Versuch zur direkten Oxidation von **8d** zu **3d** mittels Chloranil fehl, obwohl andere Heptafulvene ähnlicher Elektronenstruktur auf diesem Wege synthetisiert worden sind [30]⁸⁾. Erst die Umsetzung von **8d** mit PCl_5 ergab in CCl_4 die gewünschte Heptafulven-Vorstufe **11d** mit beachtlicher Ausbeute. Die abschliessende Deprotonierung von **11d** wurde im Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit 1M Na_2CO_3 durchgeführt und lieferte das elektronisch stabilisierte Heptafulven **3d**.

Die in *Schema 3* zusammengefassten vergeblichen Versuche zur Synthese unbekannter Heptafulvene bzw. des bekannten Heptafulvalens **15** [32] illustrieren die Probleme bei der Hydrid-Abstraktion **8** → **11** eindrücklich: 7-(Dimethoxymethyl)cycloheptatrien (**8e**), das mit LDA zu 8-Methoxyheptafulven umgesetzt worden ist [17] [18], reagiert mit Tritiyum-fluoroborat bei Raumtemperatur nicht. Durch thermische Behandlung lässt sich **8e** ins Gemisch der Tautomeren mit peripherer CH_2 -Gruppe (vgl. 13') überführen. Nun ist eine Hydrid-Abstraktion mittels $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ in CH_2Cl_2 bei 0° möglich, doch werden nur Polymere isoliert. – Ebenso misslingt der Hydridenentzug aus dem erstmals hergestellten 7-(Dinitromethyl)cyclohepta-1,3,5-trien (**8f**) sowohl mit Tritiyum-tetrafluoroborat – welches nicht reagiert – wie mit PCl_5 in CCl_4 – wo undefinierte Zersetzungprodukte entstehen.

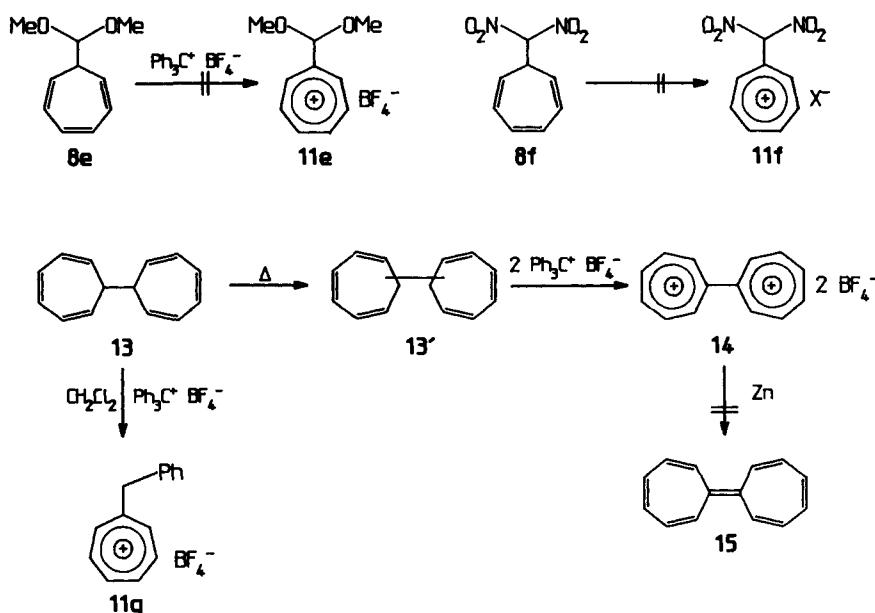
Eine einfache Sequenz zur Synthese von Heptafulvalen (**15**) (*Schema 3*) geht von 7,7'-Bi(cycloheptatrienyl) (**13**) aus, welches erstmals von *Doering* durch reduktive Kupplung von Tropylium-tetrafluoroborat (**9**) mit Zn hergestellt wurde [32]. Zweifache Hydrid-Abstraktion würde das unbekannte Bi(tropylium)-difluoroborat (**14**) ergeben, und die nachfolgende Reduktion mit Zn könnte zu Heptafulvalen führen. Es zeigt sich, dass **13** mit Tritiyum-tetrafluoroborat wohl reagiert, dass jedoch nur ein Ring eine Hydrid-Abstraktion eingeht, worauf eine Umlagerung zum bekannten [33] Benzyltropylium-te-

⁷⁾ Das Verfahren wurde von verschiedenen Autoren bei Heptafulven- und Sesquiulvalen-Synthesen benutzt.

Vgl. z. B. [29].

⁸⁾ Gescheitert ist auch der Versuch zur Umsetzung von Ethoxytropylium-tetrafluoroborat (**5**, R = Et, X = BF_4^-) mit **12** analog zur Synthese von '8,8-Dicyanoheptafulven' (2-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yliden)propandinitril) [15] [31].

Schema 3. Misserfolge bei Heptafulven-Synthesen



trafluoroborat (**11g**) eintritt⁹). Durch Erhitzen von **13** auf 100° lassen sich die Tautomeren **13'** mit peripheren CH₂-Gruppen begünstigen. In der Tat führt die Behandlung des Tautomerengemisches **13'** mit Ph₃C⁺BF₄⁻ in CH₂Cl₂ mit 69% Ausbeute zu schwarzen Kristallen, welchen wir vorläufig die Struktur **14** zuweisen¹⁰). Versuche zu einer Reduktion **14** → **15** sind bisher gescheitert.

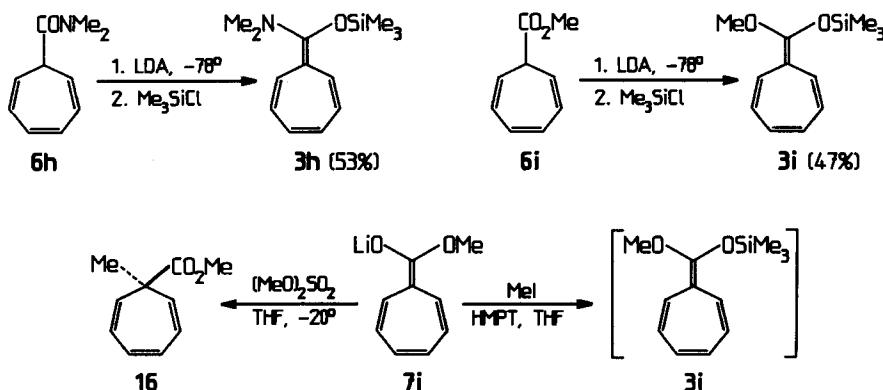
2.3. *Heptafulvene durch Silylierung und Alkylierung von Heptafulvenolaten*. Wie Daub und Mitarbeiter eindrücklich gezeigt haben, lassen sich Acyl-cycloheptatriene ohne exocyclische Abgangsgruppen durch Deprotonierung mittels starker Basen in intensiv blau oder grün gefärbte Heptafulvenolate **7** überführen [35] [12]. Die anschliessende Umsetzung mit Me₃SiCl [18] oder TsF [36] führt zu neuen Heptafulvenen ‘inversen Elektronenbedarfs’ [12]. Wir benützen diese Verfahren zur Synthese der Heptafulvene **3h** und **3i** (Schema 4).

Grössere Schwierigkeiten sind bei der Alkylierung zu erwarten, da neben der gewünschten *O*-Alkylierung auch *C*-Alkylierungsprodukte entstehen können. Tatsächlich führt die Umsetzung des Fulvenolats **7i** mit (MeO)₂SO₂ in THF vorwiegend zum *C*-Alkylierungsprodukt **16**, während mit MeI oder Trimethyloxonium-tetrafluoroborat unter analogen Bedingungen (THF, 0 bis –70°) Polymere anfallen. Wird die Reaktion von **7i** mit MeI dagegen in THF/HMPT durchgeführt, so tritt eine intensive Rotfärbung der Lösung auf, was auf die Bildung des Heptafulvens **3i** hinweist. Leider liess sich HMPT

⁹⁾ Diese Umlagerung dürfte durch eine (Cycloheptatrien-Norcaradien)-Valenzisomerisierung des intermediär gebildeten (Cycloheptatrien)tropylium-Kations eingeleitet werden.

¹⁰⁾ Der Strukturbeweis wird durch die schlechte Löslichkeit des Salzes erschwert, das sich nur in starker Säure löst, z. B. in konz. H₂SO₄. In polaren organischen Solventien tritt, wie bei Bi(tropylium)-di(hexafluorophosphat) [34], Zersetzung ein.

Schema 4



destillativ nicht abtrennen, und selbst Tieftemperatur-Chromatographie führte zur Zerstörung des Produkts.

3. Skizzierung des Strukturbeweises am Beispiel von '8,8-(1',4'-Dioxotetramethylene)heptafulven' (2-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yliden)cyclopentan-1,3-dion; 3d). – Zunächst belegt das bei Hochauflösung gemessene Molekülion des Massenspektrums die Summenformel $C_{12}H_{10}O_2$. Im UV-Spektrum (Hexan) absorbiert die intensive ($\varepsilon = 19050$) langwellige Bande im erwarteten Bereich bei 437 nm, während zwischen 200 und 270 nm mehrere intensive Banden überlappen. Im IR-Spektrum weist die kleine Wellenzahl von 1633 cm^{-1} der ($C=O$)-Streckschwingung auf eine vergleichsweise kleine π -Bindungssordnung der ($C=O$)-Bindungen hin und belegt die Elektronenakzeptorwirkung der ($C=O$)-Gruppen. Weitere intensive IR-Absorptionen liegen bei 1500, 1400 und 1255 cm^{-1} .

Im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum¹¹) von **3d** (Fig. 1) liegen H—C(1)/H—C(6) wegen des Anisotropie-Effektes der (C=O)-Gruppen bei sehr hoher Frequenz (9,62 ppm), während H—C(2)/H—C(5) bei 7,67 ppm und H—C(3)/H—C(4) bei 7,55 ppm absorbieren. Dieser Bereich ist für polare Heptafulvene wie z. B. '8,8-Dicyanoheptafulven' typisch, während beispielsweise die 7Ring-Protonen des Grundkörpers **3a** bei auffallend kleiner Frequenz (5,4–6,0 ppm) liegen! [16]. Die eingehende Analyse des *AA'MM'XX'*-Systems von **3d**¹²) ergibt nebst zahlreichen Fernkopplungen die vicinalen Kopplungen $J(1,2) = J(5,6) = 11,91$ Hz, $J(2,3) = J(4,5) = 8,39$ Hz und $J(3,4) = 10,45$ Hz. Somit alternieren die ³J-Werte noch deutlich, doch liegt $J(2,3)$ ¹³) dem Wert des delokalisierten Methoxytropylium-tetrafluoroborats (9,19 Hz) schon näher als demjenigen des nichtbe-nen und weitgehend lokalisierten Heptafulvens **3h** (6,66 Hz). Dies spricht dafür, dass das π -System von **3d** weitgehend eingeebnet worden ist und teilweise delokalisiert vorliegt.

In Analogie zu Pentafulvenen [7] ist zu erwarten, dass die ^{13}C -NMR-Signallagen der Ring-C-Atome¹¹⁾ von Heptafulvenen bei ähnlichen sterischen Gegebenheiten vor allem

¹¹⁾ Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren einer systematischen Reihe von Heptafulvenen werden in einer späteren Arbeit diskutiert werden.

¹²⁾ Zur Analyse der ^1H -NMR-Spektren von Heptafulvenen vgl. [1].

¹³⁾ Im Gegensatz zu $J(2,3)$ und $J(4,5)$ werden $J(1,2)$, $J(3,4)$ und $J(5,6)$ durch exocyclische Substituenten überraschend wenig beeinflusst!

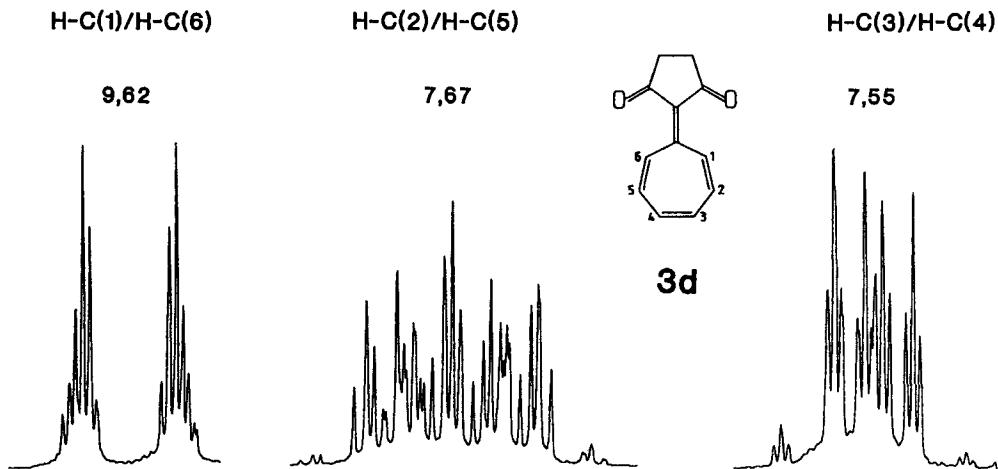


Fig. 1. Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, (D_6) Aceton) von **3d**: gedehnte Multiplette der Vinyl-Protonen

Ladungsdichteeffekte widerspiegeln. Dabei beeinflussen π -Donatoren und -Akzeptoren alternierend die β -, δ -, ... C-Atome, wobei der Einfluss mit zunehmender Entfernung recht rasch abfällt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3d** absorbieren die Ring-C-Atome wie folgt: C(7): 158,9; C(2)/C(5): 142,9; C(3)/C(4): 140,6; C(1)/C(6): 139,0 ppm. Verglichen mit dem weitgehend lokalisierten Heptafulven **3h** erfahren alle Ring-C-Atome eine Verschiebung $\Delta\delta$ nach hoher Frequenz, die in der Reihe von C(7): + 51,5 zu C(2)/C(5): + 19,7 zu C(3)/C(4): + 10 und zu C(1)/C(6): + 4,7 ppm abnimmt. Auch diese Werte zeigen eindrücklich, dass **3d** als polares Heptafulven anzusehen ist, dessen π -System jedoch noch nicht voll delokalisiert vorliegt.

4. Röntgenstrukturanalyse von **3d.** – Zur Gewinnung gesicherter Daten über die bevorzugte Konformation von Heptafulvenen bietet sich die Röntgenstrukturanalyse an. Es gelang jedoch einzig für **3d** geeignete Kristalle zu züchten. Nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ist **3d** ein polares Heptafulven, an dessen Grundzustand die dipolare Grenzform **3B** stark beteiligt ist. Demzufolge kann erwartet werden, dass der 7Ring von **3d** zumindest teilweise eingeebnet vorliegt, während das π -System – im Vergleich zu unpolaren Heptafulvenen – einen gewissen Bindungslängenausgleich im Ring zeigen dürfte. Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **3d** in Aceton/Et₂O 1:1 von Raumtem-

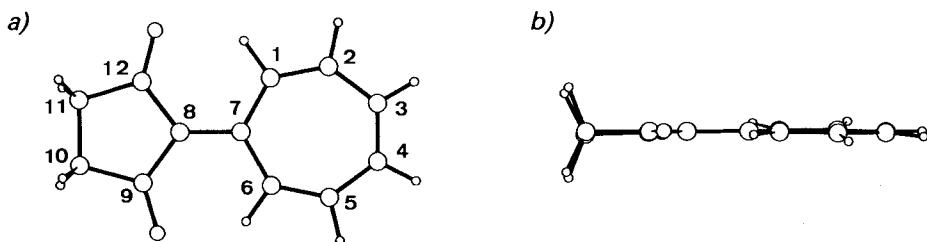


Fig. 2. Aufsicht (a) und Seitenaussicht (b) der Moleköl von **3d**

Tab. 1. Kristalldaten von **3d**

Formel	$C_{12}H_{10}O_2$	Kristallsystem	monoklin
Formelgewicht	186,2	Raumgruppe	$P2_1/c$
Dichte (ber.)	1,35 $g\text{cm}^{-3}$	Gitterkonstanten	$a = 7,73 (1) \text{\AA}$
Zellvolumen	912,9 \AA^3		$b = 8,74 (1) \text{\AA}$
$Z^a)$	4		$c = 15,29 (2) \text{\AA}$
$\mu(\text{Mo}K_\alpha)$	0,852 cm^{-1}		$\beta = 118,0 (1)^\circ$

a) Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tab. 2. Bindungslängen [\AA] mit Standardabweichungen von **3d**

C(1)–C(2)	1,364 (4)	C(8)–C(9)	1,463 (4)
C(2)–C(3)	1,411 (5)	C(9)–C(10)	1,514 (5)
C(3)–C(4)	1,351 (5)	C(10)–C(11)	1,526 (5)
C(4)–C(5)	1,402 (5)	C(11)–C(12)	1,518 (4)
C(5)–C(6)	1,362 (5)	C(12)–C(8)	1,466 (4)
C(6)–C(7)	1,439 (4)	C(12)–O(1)	1,220 (4)
C(7)–C(1)	1,433 (4)	C(9)–O(2)	1,216 (4)
C(7)–C(8)	1,407 (4)		

Tab. 3. Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichungen von **3d**

C(1)–C(2)–C(3)	131,5 (3)	C(7)–C(8)–C(9)	128,8 (3)
C(1)–C(7)–C(6)	122,0 (3)	C(8)–C(9)–C(10)	109,9 (3)
C(1)–C(7)–C(8)	119,0 (3)	C(8)–C(9)–O(2)	128,7 (4)
C(2)–C(1)–C(7)	130,1 (3)	C(8)–C(12)–C(11)	109,9 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	127,0 (2)	C(8)–C(12)–O(1)	128,8 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	127,4 (5)	C(9)–C(10)–C(11)	106,3 (3)
C(4)–C(5)–C(6)	131,1 (3)	C(9)–C(8)–C(12)	107,9 (2)
C(5)–C(6)–C(7)	130,8 (4)	C(10)–C(11)–C(12)	105,9 (3)
C(6)–C(7)–C(8)	119,1 (3)	C(10)–C(9)–O(2)	121,4 (2)
C(7)–C(8)–C(12)	126,3 (2)	C(11)–C(12)–O(1)	121,3 (3)

Tab. 4. Torsionswinkel (Diederwinkel; [$^\circ$]) nach IUPAC von **3d**

C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–1,1	C(5)–C(6)–C(7)–C(1)	–1,5
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	0,3	C(6)–C(7)–C(1)–C(2)	0,3
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–0,4	C(9)–C(8)–C(7)–C(6)	1,0
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	1,3	C(12)–C(8)–C(7)–C(1)	2,1

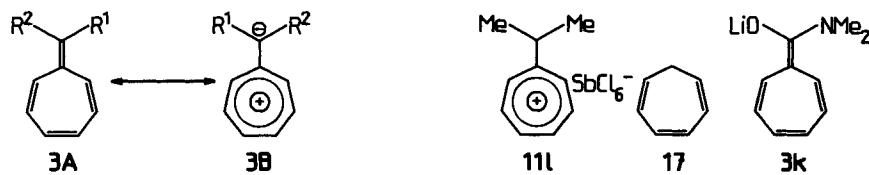
peratur auf -30° konnten rote Kristalle von **3d** gewonnen werden. Die Kristalldaten sind in Tab. 1, strukturelle Daten in Tab. 2–4 und eine Auf- und Seitenansicht der Moleköl in Fig. 2 gegeben.

Zur Messung wurde ein Kristall der Dimension $0,40 \times 0,13 \times 0,125 \text{ mm}$ verwendet. Die Bestimmung der Gitterparameter und die Intensitätsmessung der Reflexe wurde mit einem *Nonius-CAD-4*-Diffraktometer mit monochromatischer $\text{Mo}K_\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Reflexe (20), die mit dem *NONIUS*-Peaksuchverfahren im Bereich $9^\circ < 2\theta < 21^\circ$ bestimmt worden waren, wurden sorgfältig zentriert. Die Zellparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Alle unabhängigen Reflexe im Bereich $2^\circ < 2\theta < 56^\circ$ wurden bei 20° mit Hilfe des (Ω - 2θ)-‘scan’-Verfahrens gemessen. Nach 200 Reflexionen wurde die Orientierung des Kristalls

kontrolliert, und alle 3,3 h wurden die Intensitäten des 013-Reflexes überprüft. Während der Messung konnte keine signifikante Abweichung beobachtet werden. Die typischen Extinktionen $h0l: l = 2n + 1, 0k0:k = 2n + 1$ definierten die Raumgruppe $P2_1/c$. Insgesamt wurden 2468 Reflexionen gemessen. Nach der Mittelung von äquivalenten Reflexen verblieben 2203 unabhängige Reflexe, wovon 741 mit $I < 2,58 \sigma(I)$ als nicht beobachtet vermerkt wurden. Die Intensitäten erhielten Lorentz- und Polarisationskorrektur, jedoch wurde keine Absorptionskorrektur angebracht ($\mu(\text{Mo}K_{\alpha}) = 0,852 \text{ cm}^{-1}$).

Die Kristallstruktur konnte mit direkter Phasenbestimmung nach dem symbolischen Additionsverfahren gelöst werden. In einer ersten *E-Fourier*-Synthese konnten alle Atome außer den H-Atomen sicher erkannt werden. Die H-Atome liessen sich mittels Differenz-*Fourier*-Synthese festlegen. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung der blockdiagonalen Normalgleichungen verfeinert. Bei den letzten Verfeinerungszyklen wurden die H-Atome mit isotropen Temperatur-Koeffizienten eingeschlossen, während für die C-Atome anisotrope Temperaturfaktoren Verwendung fanden. Die Atomformfaktoren wurden aus [37] entnommen. Für die beobachteten Reflexionen betrug der Gütefaktor $R = 0,08$. Eine abschliessende Differenz-*Fourier*-Synthese zeigte keine Peaks grösser als $0,2e \cdot \text{\AA}^{-3}$. Alle Berechnungen und Zeichnungen wurden mit dem Programmsystem KRIPROG [38] durchgeführt.

Diskussion. – Wie aus *Fig. 2* und *Tab. 4* hervorgeht, ist **3d** praktisch planar und unterscheidet sich dadurch von unpolaren und invers polarisierten Heptafulvenen, die in einer ausgeprägten Boot-Konformation vorliegen [42]. Die Planarisierung des 7Rings dürfte auf die zunehmende π -Delokalisierung und damit den grösseren Anteil der dipolaren aromatischen Grenzstruktur **3B** zurückzuführen sein.



Nach *Tab. 5* zeigen die unpolaren Heptafulvene **3a** und **15** sowie die invers polarisierte Verbindung **3k** eine deutliche Bindungslängenalternanz im 7Ring mit Bindungslängen, welche sich mit denjenigen von Cycloheptatrien (**17**) vergleichen lassen. Wenn man als Mass für die Bindungslängenalternanz die Differenz der Mittelwerte der Bindungslängen $C(1)-C(2)/C(5)-C(6)$ und $C(2)-C(3)/C(4)-C(5)$ (Δ) definiert, ergeben sich folgende Werte für Δ : $0,105 \text{ \AA}$ (**3a**), $0,086 \text{ \AA}$ (**15**), $0,119 \text{ \AA}$ (**3k**), $0,090 \text{ \AA}$ (**17**). Der Einfluss starker Akzeptor-Substituenten führt bei **3d** zu einer deutlichen Reduktion der Bindungslängenalternanz ($\Delta = 0,043 \text{ \AA}$). **3d** nimmt somit eine Mittelstellung ein zwischen den alternierenden Verbindungen des Typs **17** und **3k** sowie dem vollständig delokalisierten Tropylium-

Tab. 5. Vergleich der Bindungslängen [\AA] von **3d** mit andern Heptafulvenen, Isopropyltropylium-antimonhexachlorid (**11l**) und Cyclohepta-1,3,7-trien (**17**)

	$C(1)-C(2)$	$C(2)-C(3)$	$C(3)-C(4)$	$C(4)-C(5)$	$C(5)-C(6)$	$C(6)-C(7)$	$C(7)-C(1)$	$C(7)-C(8)$
11l^{a)}	1,369	1,366	1,324	1,366	1,369	1,368	1,368	1,570
3d	1,364	1,411	1,351	1,402	1,362	1,439	1,433	1,407
15^{b)}	1,341	1,430	1,332	1,427	1,343	1,459	1,454	1,373
3a^{c)}	1,365	1,470	1,334	1,470	1,365	1,450	1,450	1,350
3k^{d)}	1,340	1,456	1,331	1,460	1,338	1,451	1,461	1,385
17^{e)}	1,365	1,446	1,356	1,446	1,356	1,505	1,505	

^{a)} [39]. ^{b)} [40]. ^{c)} [41]. ^{d)} [42]. ^{e)} [43].

Ion 11I, das einen vollständigen Bindungslängenausgleich aufweist ($\Delta = 0,003 \text{ \AA}$). Erstaunlicherweise werden die Bindungslängen der formalen (C=C)-Bindungen durch π -Delokalisierung kaum beeinflusst: C(1)–C(2) 1,365 Å (**3a**), 1,364 Å (**3d**), 1,369 Å (**11I**). Dagegen werden die exocyclische (C=C)-Bindung sowie die formalen (C–C)-Bindungen im 7Ring durch Substituenteneffekte deutlich beeinflusst: Die Länge der exocyclischen (C=C)-Bindung nimmt von **3a** zu **3d** zu und die formalen (C–C)-Bindungen nähern sich mit zunehmender π -Delokalisierung an die Bindungslängen der (C=C)-Bindungen an (C(4)–C(5): 1,470 Å (**3a**), 1,402 Å (**3d**), 1,366 Å (**11I**)). Dieses erstaunliche Verhalten konnte bisher nicht befriedigend erklärt werden. Eine wichtige Rolle könnte jedoch die (Kern-Kern)-Repulsion spielen, die mit zunehmender positiver Ladung im Ring zunimmt [44]. Das beobachtete Verhalten bei Heptafulvenen unterscheidet sich auch deutlich von demjenigen von Pentafulvenen, wo durch den Einfluss von starken Donator-Substituenten an C(6) einerseits eine Verlängerung der formalen (C=C)-Bindungen, andererseits aber auch eine Verkürzung der formalen (C–C)-Bindungen beobachtet wird [7].

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekte Nr. 2.003-0.86 und 20-26167.89) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Reaktionen wurden mit abs. Reagenzien unter N₂ oder Ar durchgeführt. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert: UV: *Perkin Elmer 554*. IR: *Perkin Elmer 399B*. NMR: *Bruker AM-400*, *Varian EM 360L*. MS: *Varian MAT CH5-DF*.

1. 8,8-Dichloroheptafulven (7-(Dichloromethyliden)cyclohepta-1,3,5-trien; **3b).** – 1.1. *Tropylium-tetrafluoroborat* (**9**). S. [45].

1.2. *7-(Trichloromethyl)cyclohepta-1,3,5-trien* (**6b**). In einem 250-ml-Schlenk-Kolben werden 31,5 ml (50 mmol) einer 1,56M Lsg. von BuLi in Hexan unter Ar zu einer auf -105° gekühlten Lsg. von 7,69 g (50 mmol) CCl₄ in 135 ml THF innert 1 h getropft. Nach 2 h Röhren bei -105° werden 8,9 g (50 mmol) festes **9** in kleinen Portionen zugegeben, so dass die Temp. nicht über -100° ansteigt. Nach 4 h Röhren bei -105° und über Nacht bei -90° wird bei 0° über basisches Alox filtriert. Das blassgelbe Eluat wird bei $25^\circ/0,1$ Torr eingeengt und bei 0° mit Pentan über desaktiviertes Silicagel¹⁴⁾ chromatographiert: 2,05 g (19%) blassgelbes **6b**, das bei -30° gelagert wird. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 7,75 (m, 2 H); 6,35 (m, 2 H); 5,55 (m, 2 H); 2,61 (m, 1 H).

1.3. *8,8-Dichloroheptafulven* (**3b**). In einem 50-ml-Zweihals-Rundkolben wird eine Lsg. von 1,28 g (6 mmol) **6b** in 6 ml THF unter Ar bei -70° zu einer Suspension von 1,01 g (9 mmol) K(*t*-BuO) in 20 ml THF getropft. Die rote Lsg. wird 2 h bei -70° und 4 h bei -30° gerührt, bei -30° über desaktiviertes Silicagel¹⁴⁾ filtriert und bei $-30^\circ/0,1$ Torr eingedampft. Danach wird bei -30° mit Pentan über desaktiviertes Silicagel¹⁴⁾ chromatographiert. Die rote Fraktion wird bei -30° aufgefangen und bei $-30^\circ/0,1$ Torr eingeengt. Beim Abkühlen einer Lsg. in Pentan von -10° auf 78° bilden sich rote Kristalle von **3b** (820 mg, 78%). Schmp. -20° . UV (Hexan): 301 (19950), 222 (26920). IR (CCl₄/CS₂): 3030w–s, 2980w–m, 2900w, 1635w, 1572m–s, 1508w, 1455w, 1415w–m, 1390w–m, 1320w–m, 1300w–m, 1210w–m, 1010w–m, 905s, 890m, 860w–m, 843w–m, 793m–s, 728m–s. ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)Aceton): 6,30 (m, 2 H); 6,20 (m, 2 H); 6,15 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, (D₆)Aceton, -20°): 135,54 (s); 132,35 (d); 130,62 (d); 130,15 (d); 113,15 (s). MS: 176 (5), 174 (43), 172 (68, M⁺), 148 (13), 146 (21), 139 (27), 138 (9), 136 (87), 135 (9), 112 (4), 111 (9), 103 (7), 102 (100), 101 (64), 100 (4), 99 (4), 87 (7), 86 (9), 85 (4), 85 (4), 77 (7), 76 (9), 75 (36), 74 (16), 69 (8), 68 (29), 63 (9), 62 (7), 52 (4), 51 (44), 50 (33), 39 (11). HR-MS: 171,9846 (C₈H₆Cl₂, M⁺, ber.: 171,9865).

¹⁴⁾ Silicagel (300 g; *Merck* Nr. 7734) wird 1 h bei $170^\circ/0,1$ Torr getrocknet, dann unter N₂ auf RT. abgekühlt und mit 300–400 mg 5% EtMe₂N-Lsg. in Pentan aufgeschlämmt. Das Gemisch wird 30 min i.RV. ohne Vakuum rotiert und dann bei $25^\circ/5$ Torr eingedampft. Lgsm.-Reste und überschüssiges EtMe₂N werden bei $130^\circ/0,1$ Torr abgetrennt. Das desaktivierte Silicagel wird unter Ar aufbewahrt.

2. Heptafulven (7-Methylidencyclohepta-1,3,5-trien; 3a)¹⁵⁾. – 2.1. 7-(Bromomethyl)cyclohepta-1,3,5-trien (**6a**). In einem ausgeheizten 100-ml-Sulfierkolben werden 3,69 g (30 mmol) i-PrBr in 5 ml THF unter N₂ zu 730 mg (30 mmol) Mg-Spänen in 20 ml THF langsam unter Röhren getropft. Nach 2 h Röhren bei 40° wird die Lsg. auf –78° abgekühlt. Innert 1 h werden 10,44 g (60 mmol) CH₂Br₂ zugetropft, wobei die Temp. nicht über –70° ansteigen darf. Nach 1 h Röhren bei –78° werden 5,31 g (30 mmol) festes **9** in kleinen Portionen zugegeben. Nach 12 h Röhren bei –78° wird bei –40° über desaktiviertes Silicagel¹⁴⁾ filtriert und das Lsgm. bei –20°/0,01 Torr abgedampft. Das blassgelbe Öl, das noch polymere Nebenprodukte enthält, wird bei –40° mit Pentan über desaktiviertes Silicagel¹⁴⁾ chromatographiert. Dabei muss eine Temp. von –40° eingehalten werden, da sich sonst **6a** schon am Säulenkopf zersetzt. Nach dem Einengen bei –20°/0,01 Torr erhält man **6a** (450 mg, 6%) als blassgelbes Öl. Verbindung **6a** enthält laut NMR noch Spuren von Verunreinigungen, die sich aber chromatographisch nicht abtrennen lassen. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 6,63 (*m*, 2 H); 6,22 (*m*, 2 H); 5,25 (*m*, 2 H); 3,58 (*d*, *J* = 6, 2 H); 2,18 (*m*, 1 H).

2.2. *Heptafulven (3a)¹⁵⁾.* In einem 25-ml-Dreihalsrundkolben werden 270 mg (1 mmol) **6a** unter N₂ zu einer Suspension von 224 mg (2 mmol) K(*t*-BuO) in 12 ml THF bei –78° langsam getropft. Nach 1 h Röhren bei –78° wird die intensiv rote Lsg. bei –35° über basisches Alox filtriert und bei –40°/0,01 Torr auf 1 ml Lsg. konzentriert. Das verbleibende Lsgm. wird bei –65°/0,01 Torr abgedampft. Das rote Öl wird bei –78° mit 1 ml auf –78° vorgekühltem Pentan (enthaltend 1% Et₃N) versetzt und bei –35° mit Pentan/Et₃N 99:1 über basisches Alox chromatographiert. Das rote Eluat wird bei –78° aufgefangen und bei –40°/0,01 Torr auf 1 ml konzentriert. Der Grossteil des verbleibenden Lsgm. wird bei –70°/0,01 Torr abgedampft. Auf eine Bestimmung der Ausbeute wird verzichtet, da bei der Chromatographie grössere Verluste auftreten und das Produkt noch Lsgm.-Anteile enthält. Zur Messung des ¹H-NMR-Spektrums wird **3a** mit 0,6 ml auf –78° vorgekühltem abs. (D₆)Aceton versetzt und bei –40° unter Ar in ein ausgeheiztes NMR-Röhrchen abgefüllt. ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)Aceton, –20°): 5,97 (*m*, 2 H); 5,65 (*m*, 2 H); 5,48 (*m*, 2 H); 4,45 (*m*, 2 H).

3. 8,8-Tetramethylenheptafulven (7-Cyclopentylidencyclohepta-1,3,5-trien; 3c). – 3.1. 7-Cyclopentylcyclohepta-1,3,5-trien (**8c**). In einem 100-ml-Dreihals-Rundkolben wird eine Lsg. von 7,45 g (50 mmol) Bromocyclopentan in 10 ml THF unter N₂ zu 1,20 g (50 mmol) Mg in 40 ml THF langsam zugetropft. Nach 2 h Röhren bei RT. werden 8,95 g (50 mmol) festes **9** in kleinen Portionen zugegeben. Anschliessend wird 12 h bei 25° gerührt und die Lsg. über 50 ml Eiswasser gegossen. Man schüttelt mit 3 × 50 ml Et₂O aus, trocknet die vereinigten Et₂O-Phasen (MgSO₄) und engt bei 25°/0,1 Torr ein. Das blassgelbe Öl wird bei 25° mit Pentan über Silicagel chromatographiert. 5,63 g (70%) blassgelbes **8c**. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 6,53 (*m*, 2 H); 6,18 (*m*, 2 H); 5,13 (*m*, 2 H); 2,25–1,10 (*m*, 10 H).

3.2. Cyclopentyltrropylium-tetrafluoroborat (**11c**). In einem 100-ml-Zweihals-Rundkolben wird eine Lsg. von 640 mg (4 mmol) **8c** in 4 ml CH₂Cl₂ unter N₂ bei 0° zu einer Suspension von 1,32 g (4 mmol) Ph₃C⁺BF₄[–] in 8 ml CH₂Cl₂ innert 30 min getropft. Nach 4 h Röhren bei 0° wird die braunschwarze Lsg. mit 80 ml Et₂O versetzt, wobei ein dunkelbrauner Feststoff ausfällt. Die überstehende Lsg. wird abdekantiert, der Feststoff in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und wiederum bei 0° mit 80 ml Et₂O ausgefällt. Nach dem Abdekantieren des Lsgm. und Trocknen bei 25°/0,1 Torr erhält man 870 g (88%) hellbraunes **11c**, das sich für die weitere Umsetzung als genügend rein erweist. ¹H-NMR (60 MHz, (D₆)Aceton): 9,30 (br. *s*, 6 H); 3,85 (*m*, 1 H); 2,65–1,55 (*m*, 8 H).

3.3. 8,8-Tetramethylenheptafulven (**3c**). In einem 25-ml-Dreihals-Rundkolben wird eine Lsg. von 490 mg (2 mmol) **11c** in 7 ml THF bei –70° unter Ar zu einer Lsg. von 410 mg (4 mmol) Et₃N in 12 ml THF innert 1 h getropft. Die intensiv rote Lsg. wird 2 h bei –70° gerührt. Dann erwärmt man für 3 min auf 0° und filtriert über desaktiviertes Silicagel¹⁴⁾ bei –40°. Das rote Eluat wird bei –40°/0,01 Torr auf 1 ml konzentriert und bei –60°/0,01 Torr vollständig eingeengt. Man chromatographiert mit Pentan bei –40° über desaktiviertes Silicagel¹⁴⁾. Das rote Eluat wird bei –60°/0,01 Torr eingeengt. Dabei fällt ein roter Feststoff aus, der bei –30° schmilzt. Laut NMR enthält das Produkt eine aromatische Verunreinigung, die sich durch Chromatographie nicht abtrennen lässt. ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)Aceton, –30°): 5,82 (*m*, 2 H); 5,70 (*m*, 2 H); 5,51 (*m*, 2 H); 2,08 (*m*, 4 H); 1,65 (*m*, 4 H). ¹³C-NMR (100 MHz, (D₆)Aceton, –30°): 139,73 (*s*); 135,86 (*d*); 131,00 (*d*); 129,67 (*s*); 125,36 (*d*); 30,79 (*t*); 27,02 (*t*).

4. ‘8,8-(1’,4’-Dioxotetramethylen)heptafulven’ (2-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yliden)cyclopantan-1,3-dion; **3d).** – 4.1. 2-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)cyclopantan-1,3-dion (**8d**). In einem 25-ml-Zweihals-Rundkolben wird eine Lsg. von 520 mg (5,3 mmol) Cyclopantan-1,3-dion in 10 ml H₂O zu einer Lsg. von 530 mg (3 mmol) **9** in 7 ml H₂O langsam zugetropft. Dabei fällt ein weisser Feststoff aus. Nach 2 h Röhren wird mit 60 ml Et₂O ausgeschütt-

¹⁵⁾ Ausführliche Beschreibung der Reinigung von **3a**: [16].

telt, getrocknet (MgSO_4) und bei 25°/10 Torr eingeengt: 350 mg (63 %) farbloses Pulver **8d**. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3OD): 6,63 (*m*, 2 H); 6,12 (*m*, 2 H); 5,30 (*m*, 2 H); 2,54 (*s*, 4 H); 2,54 (*m*, 1 H). MS: 189 (11), 188 (86, M^+), 187 (24), 186 (5), 185 (5), 173 (4), 172 (4), 171 (34), 170 (7), 169 (3), 160 (13), 159 (30), 155 (8), 146 (15), 145 (46), 144 (4), 143 (4), 142 (6), 141 (23), 132 (6), 131 (31), 130 (3), 129 (21), 128 (28), 127 (25), 118 (8), 117 (31), 116 (13), 115 (34), 105 (6), 104 (15), 103 (29), 102 (15), 98 (12), 92 (17), 91 (100), 89 (9), 79 (10), 78 (55), 77 (39), 76 (7), 75 (4), 68 (5), 65 (3), 64 (4), 63 (11), 57 (6), 56 (6), 55 (23), 53 (5), 52 (10), 51 (19), 50 (7), 43 (33), 42 (6).

4.2. (*1,3-Dioxocyclopent-2-yl*)*tropylum-phosphorhexachlorid* (**11d**). In einem 25-ml-Dreihals-Rundkolben wird eine Lsg. von 750 mg (4 mmol) **8d** in 10 ml CCl_4 unter N_2 bei 0° zu einer Suspension von 1,67 g (8 mmol) PCl_5 in 5 ml CCl_4 zugetropft. Während 1 h Röhren bei 0° und 2 h bei 25° färbt sich die Lsg. allmählich gelb, und ein gelber Feststoff fällt aus. Die Suspension wird unter N_2 durch eine Fritte filtriert und der Niederschlag mit wenig CCl_4 gewaschen: 1,70 g (82%) gelbe Kristalle von **11d**. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2): 10,07 (*m*, 2 H); 8,68 (*m*, 4 H); 3,09 (*m*, 4 H).

4.3. *Heptafulven* **3d**. In einem 250-ml-Sulfierkolben werden 1,75 g (4 mmol) **11d** in 70 ml CH_2Cl_2 unter N_2 bei –5° zu 40 ml einer 1M wässr. Na_2CO_3 -Lsg. innert 30 min zugetropft. Dabei färbt sich die org. Phase intensiv rot. Nach 1,5 h Röhren bei –5° wird die org. Phase abgetrennt, mit wenig H_2O gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und bei 25°/10 Torr eingeengt. Man erhält rote Kristalle von **3d**, die in wenig Aceton gelöst und bei 0° mit Aceton über desaktiviertes Silicagel¹⁴) chromatographiert werden. Nach dem Abdampfen des Lsgm. bei 0°/0,1 Torr erhält man 530 mg (71%) rote Kristalle von **3d**, die in Aceton/ Et_2O 1:1 zwischen 25° und –30° umkristallisiert werden können. Schmp. 145° (Zers.). UV (Hexan): 437 (19050), 261 (9770), 239 (12590), 223 (16980). IR (CS_2/CCl_4): 3060w, 2955w, 2920w, 1633m–s, 1500s, 1400m–s, 1255m–s, 1230w, 1147w, 1004w. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_6)-Aceton): 9,62 (*m*, 2 H); 7,67 (*m*, 2 H); 7,55 (*m*, 2 H); 2,52 (*s*, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 204,52 (*s*); 158,94 (*s*); 142,93 (*d*); 140,60 (*d*); 139,02 (*d*); 114,52 (*s*); 34,21 (*t*). MS: 187 (4), 186 (26, M^+), 185 (19), 157 (4), 130 (12), 129 (19), 128 (6), 127 (4), 116 (4), 115 (12), 103 (7), 102 (30), 101 (17), 100 (6), 89 (4), 88 (4), 87 (4), 86 (100), 84 (39), 78 (12), 77 (8), 76 (15), 75 (9), 74 (8), 72 (4), 63 (8), 62 (4), 58 (61), 56 (7), 55 (8), 52 (4), 51 (13), 50 (12), 49 (7), 47 (12), 44 (17), 43 (10), 42 (16), 40 (39), 39 (8), 38 (19), 37 (8), 35 (58). HR-MS: 186,0680 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$, M^+ ; ber.: 186,0675).

5. 7-(Dinitromethyl)cyclohepta-1,3,5-trien (**8f**). – In einem 25-ml-Zweihals-Rundkolben werden 560 mg (3,9 mmol) Dinitromethyl-Kalium [46] in 10 ml H_2O bei 0° zu einer Lsg. von 690 mg (3,9 mmol) **9** in 10 ml H_2O und 0,32 ml (3,9 mmol) 37% HCl getropft. Die blassgelbe Lsg. wird 3 h bei RT. gerührt und mit 3 × 50 ml Et_2O ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Einengen: 330 mg (43%) **8f**. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 6,72 (*m*, 2 H); 6,59 (*m*, 2 H); 5,80 (*d*, *J* = 10, 1 H); 5,37 (*m*, 2 H); 4,05 (*dt*, 1 H).

6. *Bi(tropylum)-difluoroborat* (**14**). – 6.1. 7,7-*Bi(cycloheptatrienyl)* (**13**). S. [32]. 6.2. *Thermische Isomerisierung von 13*. Verbindung **13** (510 mg, 2,8 mmol) wird in einem 25-ml-Zweihals-Rundkolben unter N_2 6 h auf 160° erhitzt. Durch Filtration über Silicagel mit Pentan wird von polymeren Verunreinigungen abgetrennt. Nach dem Abdampfen von Pentan bei 10 Torr erhält man 410 mg (80%) Isomerengemisch **13'**, das weiter umgesetzt wird. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 6,80–6,65 (*m*); 6,40–6,05 (*m*); 5,70–5,10 (*m*); 2,75–1,85 (*m*).

6.3. *Bi(tropylum)-difluoroborat* (**14**). In einem 50-ml-Zweihals-Rundkolben wird eine Lsg. von 300 mg (1,7 mmol) Isomerengemisch **13'** in 2 ml CH_2Cl_2 unter N_2 bei 0° zu einer Suspension von 1,12 g (3,4 mmol) $\text{PH}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ in 10 ml CH_2Cl_2 innert 45 min getropft. Es wird 12 h bei RT. gerührt, wobei ein schwarzer Feststoff ausfällt. Nun wird die Lsg. mit 20 ml Et_2O versetzt, filtriert und i.V. getrocknet: 290 mg (69%) schwarze Kristalle von **13**, die in konz. H_2SO_4 löslich sind und sich in org. Lsgm. wie CDCl_3 oder CD_3COCD_3 allmählich zersetzen.

7. 8-(Dimethylamino)-8-[(trimethylsilyloxy]heptafulven (7-(Dimethylamino)[(trimethylsilyloxy]methylidene)cyclohepta-1,3,5-trien; **3h**). – 7.1. *N,N-Dimethylcyclohepta-2,4,6-trien-1-carboxamid* (**6h**). S. [47].

7.2. *Heptafulven* **3h**. In einem 10-ml-Dreihals-Rundkolben werden 7,05 ml (11 mmol) einer 1,56M BuLi -Lsg. in Hexan unter Ar bei –78° zu 1,1 g (11 mmol) (*i-Pr*)₂NH in 25 ml THF innert 20 min getropft. Innert 1 h wird auf –25° aufgewärmt. Nun kühlst man wiederum auf –78° ab und tropft während $\frac{1}{4}$ h eine Lsg. von 1,71 g (10,5 mmol) **8h** in 2 ml THF zu. Nach 2 h Röhren bei –78° werden 1,19 g (11 mmol) Me_3SiCl zu der intensiv blauen Lsg. innert $\frac{1}{4}$ h getropft. Dabei erfolgt ein Farbumschlag nach rot. Nach 1 h Röhren bei –78° wird auf 25° erwärmt und das Lsgm. i.V. abgedampft. Das rote Öl wird in wenig Pentan aufgenommen und ausgefallenes LiCl abfiltriert. Nach dem Einengen wird das rote Öl bei $98\% \times 10^{-4}$ mbar im Kugelrohr destilliert: 1,13 g (53%) rotes **3h**, das sich an der Luft rasch zersetzt, unter Ar aber längere Zeit bei RT. gelagert werden kann. UV (Hexan): 286 (3720). IR (CS_2/CCl_4): 3020w, 2955w, 2930w, 2890w, 2860w, 2835w, 2795w, 1695w–m, 1645m–s, 1603m, 1553m–s, 1478w–m, 1450m, 1432m, 1415m, 1385m, 1342m, 1252s, 1152m–s, 1048s, 987w–m, 965w, 921m, 868s, 848s, 785m–s, 761m–s, 728m–s, 707m, 660w–m, 630w–m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_6)-Aceton): 5,56 (*m*, 1 H); 5,44 (*m*, 1 H); 5,31 (*m*, 2 H);

5,10 (*m*, 2 H); 2,53 (*s*, 6 H); 0,15 (*s*, 9 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): 148,39 (*s*); 133,96 (*d*); 133,93 (*d*); 130,25 (*d*); 130,25 (*d*); 123,26 (*d*); 122,45 (*d*); 107,11 (*s*); 39,59 (*q*); 0,00 (*q*). MS: 149 (7), 148 (19), 147 (87), 131 (7), 92 (7), 91 (100), 90 (4), 89 (3), 74 (14), 73 (16), 66 (8), 65 (8), 59 (4). HR-MS: 235,1397 ($\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NOSi}$, M^+ ; ber.: 235,1392).

8. 8-Methoxy-8-[(trimethylsilyl)oxy]heptafulven (7-[(Methoxy)[(trimethylsilyl)oxy]methylidene]cyclohepta-1,3,5-trien; 3i) – 8.1. Cyclohepta-2,4,6-trien-1-carbonsäure-methylester (6i). S. [48].

8.2. *Heptafulven 3i*. Die Umsetzung erfolgt analog zu **3h**. Das Rohprodukt wird bei $95^\circ/5 \times 10^{-4}$ mbar destilliert: 47% rotes Öl **3i**. UV (Hexan): 248 (5010), 526 (66). IR (CS_2/CCl_4): 3025*m*, 2960*m*, 2935*m*, 2900*m*, 2845*w-m*, 1743*m*, 1720*m*, 1657*m*, 1613*m*, 1560*m-s*, 1392*w-m*, 1250*m-s*, 1212*m*, 1195*m*, 1167*m*, 1075*m*, 1035*m*, 990*w-m*, 947*w-m*, 915*w-m*, 850*m-s*, 760*m*, 742*m*, 700*m*. ^1H -NMR (60 MHz, $(\text{D}_6)\text{Aceton}$): 5,70 (*d*, 1 H); 5,5–5,2 (*m*, 5 H); 3,50 (*s*, 3 H); 0,23 (*s*, 9 H). MS: 222 (2, M^+), 207 (4), 179 (2), 150 (11), 149 (4), 147 (4), 119 (3), 118 (14), 105 (3), 92 (7), 91 (100), 90 (12), 89 (10), 79 (3), 77 (5), 75 (12), 73 (25), 65 (17), 63 (4), 51 (3), 45 (3).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Bönzli, M. Neuenschwander, *Magn. Reson. Chem.*, in Vorbereitung.
- [2] P. Bönzli, Dissertation, Universität Bern, 1987.
- [3] M. Neuenschwander, 'Fulvenes', in 'The Chemistry of Doublebonded Functional Groups', Ed. S. Patai, John Wiley, London, 1989, p. 1131–1268.
- [4] G. Becker, 'Triafulvenes', in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Thieme, Stuttgart, 1985, Vol. 5/2c, p. 476.
- [5] K. P. Zeller, 'Pentafulvenes', in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Thieme, Stuttgart, 1985, Vol. 5/2c, p. 504.
- [6] T. Asao, M. Oda, 'Heptafulvenes', in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Thieme, Stuttgart, 1985, Vol. 5/2c, p. 768.
- [7] P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1052.
- [8] H. Bircher, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1697.
- [9] M. Neuenschwander, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 55.
- [10] A. Otter, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 353.
- [11] J. Furrer, P. Bönzli, A. Frey, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 862.
- [12] J. Daub, *Chimia* **1987**, *41*, 52.
- [13] W. von E. Doering, D. H. Wiley, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 429; *Tetrahedron* **1960**, *11*, 189.
- [14] M. Oda, M. Funamizu, Y. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *92*, 2147.
- [15] K. Hafner, H. W. Riedel, M. Danielisz, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 344; *ibid. Int. Ed.* **1963**, *2*, 3215.
- [16] W. K. Schenck, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1099.
- [17] A. Hasenhündl, K. M. Rapp, J. Daub, *Chem. Lett.* **1979**, 597.
- [18] W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1154.
- [19] K. Hafner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1041; *ibid. Int. Ed.* **1964**, *3*, 165.
- [20] D. J. Bertelli, C. Golino, D. L. Dreyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3329; D. J. Bertelli, C. C. Ong, *ibid.* **1965**, *87*, 3719.
- [21] S. Kurada, M. Funamizu, Y. Kitahara, T. Asao, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1973.
- [22] K. Hafner, M. Römer, W. aus der Fünften, K. Komatsu, S. Tanaka, K. Okamoto, *Liebigs. Ann. Chem.* **1978**, 376.
- [23] M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Commun.* **1969**, 352; *Chem. Ind.* **1969**, 920.
- [24] M. Oda, Y. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *44*, 296.
- [25] K. Kato, Y. Kitahara, N. Morita, T. Asao, *Chem. Lett.* **1977**, 873.
- [26] D. F. Hoeg, D. I. Lusk, A. L. Crumbliss, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4147.
- [27] J. Villeras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1520.
- [28] T. Nozoe, K. Takahashi, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 3277.
- [29] M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Commun.* **1969**, 352.
- [30] T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka, N. Shishido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 1384.
- [31] E. Haug, B. Föhlisch, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2338, 2760.
- [32] W. von E. Doering, H. Krauch, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 661.
- [33] P. Beresford, A. Ledwich, H. J. Woods, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 257.
- [34] I. S. Akhem, E. I. Fedin, B. A. Kvasov, M. E. Vol'pin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 5265.

- [35] W. Bauer, J. Daub, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1777.
- [36] M. Hanack, K. Ritter, I. Stein, W. Hiller, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3357.
- [37] I. A. Ibers, W. C. Hamilton, 'Int. Tables for X-Ray Crystallography', The Kynoch Press, Birmingham, 1974. Vol. IV, S. 71.
- [38] P. Engel, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, *34*/S, 348.
- [39] R. F. Childs, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 111.
- [40] R. Thomas, P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1972**, *28*, 1800.
- [41] A. Bauder, C. Keller, M. Neuenschwander, *J. Mol. Spectr.* **1976**, *63*, 281.
- [42] W. Bauer, T. Laube, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 764.
- [43] M. Traetteberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4265.
- [44] D. Bertelli, *Top. Nonbenzoid Aromat. Chem.* **1973**, *1*, 29.
- [45] K. Conrow, *Org. Synth.* **1973**, *Coll. Vol. V*, 1138.
- [46] H. Feuer, G. B. Bachmann, J. P. Kispersky, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1360.
- [47] W. Betz, J. Daub, K. M. Rapp, *Liebigs. Ann. Chem.* **1974**, 2089.
- [48] W. Betz, J. Daub, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1778.