

Fulvene mit inverser Ringpolarisation, 17 [1]

Heptafulvene und Heptafulvenradikalkationen: Ringverengung durch Abspaltung eines C₁-Fragments bei der Einelektronen-Oxidation von Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven

Fulvenes with Inverse Ring Polarisation, 17 [1]

Heptafulvenes and Heptafulvene Radical Cations: Ringcontraction by Elimination of a C₁-Fragment
in the One Electron Oxidation of Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulvene

Jörg Daub*, Erika Pirzer, Christa Trieschmann⁺ und Andreas Merz

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

Z. Naturforsch. **39b**, 1586–1592 (1984); eingegangen am 12. Juni 1984

Cross Conjugated Polyenes, Stereochemistry, Oxidation with Ag(I), I₂, Cu(II),
Extrusion of a C₁-Fragment

Disubstituted dibenzoheptafulvenes **4** are obtained from dibenzocycloheptene **8** via the carboxylic acid amide **10**, and are characterized by spectroscopic methods and cyclic voltammetry. These dibenzoheptafulvenes are nonplanar, geometric enantiomorphy is shown by ¹H-NMR of 12-dimethyl-amino-12-siloxydibenzoheptafulvene **4c**.

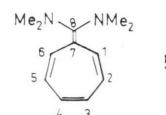
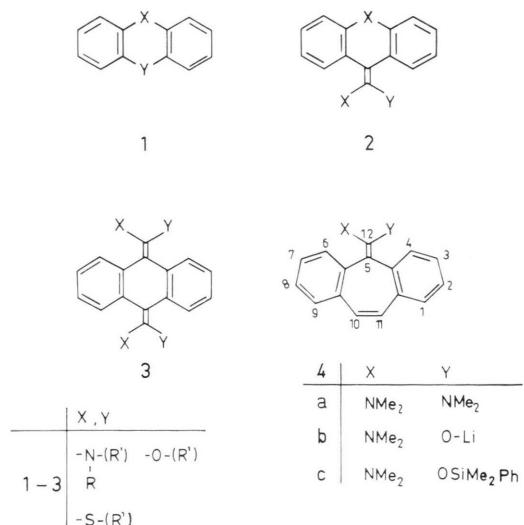
Oxidation of 12,12-bis(dimethylamino)dibenzo[a,d]-heptafulvene **4a** with Ag(I), I₂ or Cu(II) leads to the radical cation **7**. In solution **7** is converted to dibenzocycloheptatriene and anthracene amidinium salts **18** and **19**. The ratio of these two amidinium salts depends on the reaction conditions. H-radical trapping from the medium is proposed for the formation of **18**, while **19** must be formed under elimination of a C₁-unit.

Hohe Elektronendichte im mittleren Ring und damit auch die Neigung zur Abgabe von Elektronen ist den Verbindungen **1–4** gemeinsam. Insbesondere bei den Heterocyclen des Strukturtyps **1** wurde die Oxidation schon ausführlich untersucht, auch wegen der Verwandtschaft dieser Verbindungen zu den biologisch wichtigen Flavinen [2, 3]. Die durch Abgabe eines Elektrons entstehenden Radikalkationen von **1** sind relativ stabil [4].

Die Bisdimethylaminoverbindung **4a** enthält wiederum das gleiche kreuzkonjugierte π-System wie Bis(dimethylamino)heptafulven **5** [5, 6]. **5** ist ein guter Elektronendonator, das bei der Elektronenabgabe entstehende Radikalkation **6** reagiert sofort weiter unter Dimerisierung [7]. Die Dimerenbildung ist in **7** erschwert; damit ist für **7** eine höhere kinetische Stabilität zu erwarten. Daß dies zutrifft, konnte durch eine ESR-spektroskopische Untersuchung von **7** be-

* Dissertation C. Trieschmann, Universität Regensburg 1982;

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Daub.
0340–5087/84/1100–1586/\$ 01.00/0

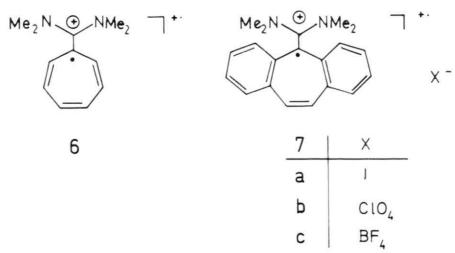


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

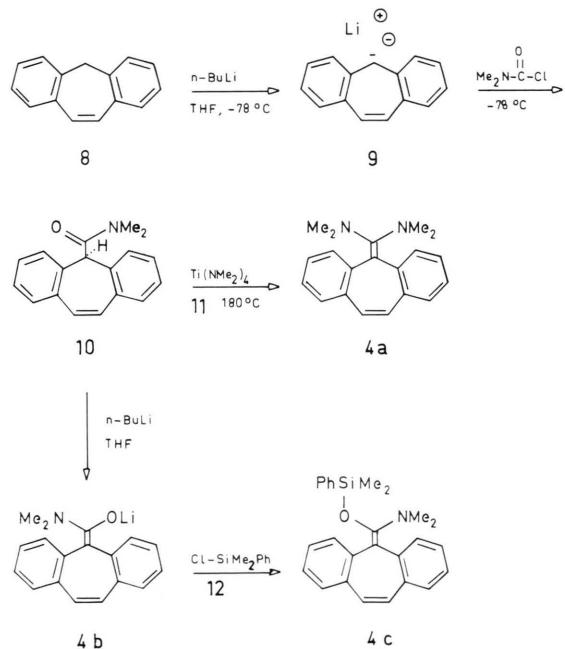


reits gezeigt werden [8]. Im folgenden ist über weitere Strukturuntersuchungen und über die Chemie der Verbindungen **4** und **7** berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der Dibenzoheptafulvene 4

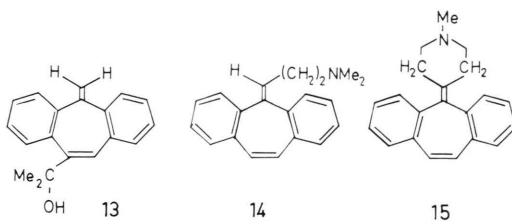
Die Lithiumverbindung **9**, hergestellt durch Deprotonierung von 5H-Dibenzo[a,d]cycloheptan **8** mit *n*-Butyllithium wurde durch Umsetzung mit N,N-Dimethylcarbamylchlorid in das Säureamid **10** umgewandelt. Das Ketenaminal **4a** wurde aus dem Säureamid **10** mit Tetrakisdimethylaminotitan **11** hergestellt [9]. Zur Silylverbindung **4c** gelangt man über die Umsetzung des Amidenolats **4b** mit Dimethylphenylchlorsilan **12** [5]. Das Lithiumenolat **4b** ist aus **10** und *n*-Butyllithium zugänglich.



Spektroskopie und Struktur der Dibenzoheptafulvene 4

Spektroskopische Daten der Heptafulvene sind in Tab. I aufgeführt: Die ^{13}C -Verschiebungen von C-7/C-8 bzw. C-5/C-12 sind in **5** und in den dibenzokondensierten Verbindungen **4** nahezu gleich. Dagegen unterscheiden sich **5** und **4** wie zu erwarten in den chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen H-3, H-4 bzw. H-10, H-11. In **4** absorbieren diese olefinischen Protonen durch die Anisotropie der Benzolringe um ca. 2 ppm bei tieferem Feld. In der Dibenzoverbindung **4a** sind die Banden des Elektronenspektrums im Vergleich zu **5** hypsochrom verschoben. Dies ist ein erster Hinweis auf die ausgeprägte Nichtplanarität von **4** [5, 8, 10]. Die hohe Lebensdauer der Bootform von **4c** zeigt auch das ^1H -NMR-Spektrum. Im ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, in Dichlorethan) sind die Methylgruppen des Silylrestes bis 100 °C anisochron. Bei 116 °C koaleszieren die beiden Signale zu einem breiten Singulett.

Da bei Temperaturen unter dem Koaleszenzpunkt der Frequenzunterschied dieser diastereotopen Methylgruppen 3,15 Hz (90 MHz) ist, lässt sich eine ΔG^\ddagger für das Umklappen der Bootstruktur von ca. 21,5 kcal/mol bei 116 °C abschätzen. Diese Schwelle liegt im Bereich der Verbindungen **13** ($\Delta G^\ddagger = 21,1$ kcal/mol bei 109 °C) und **14** ($\Delta G^\ddagger = 22,6$ kcal/mol bei 20 °C) und ist etwas niedriger als bei **15** ($\Delta G^\ddagger = 30,1$ kcal/mol bei 20 °C) [11, 12].



Oxidationsreaktionen

Cyclische Voltammetrie: Die cyclische Voltammetrie macht den Stabilitätsunterschied der Radikal-Kationen **6** und **7** deutlich. Die elektrochemische Oxidation von **5** ergibt ein Voltammogramm typisch für eine irreversible Reaktion und damit ein Anzeichen für die schnelle Folgereaktion unter Bildung von Bicycloheptaatrienyl-Verbindungen [7, 9]. Dagegen entspricht das cyclische Voltammogramm von **4a** einem reversiblen Redox-Prozess. Im Vergleich zu **4**

	5[9a]	4a	4c
¹ H-NMR, δ-Werte in ppm	in CD ₂ Cl ₂ 4,8 (H-3, H-4)	in CDCl ₃ 6,85 (H-10, H-11)	in CDCl ₃ 6,78 (H-10, H-11)
¹³ C(¹ H)-NMR, δ-Werte in ppm	in CDCl ₃ C-7:105,7 C-8:151,5	in CDCl ₃ C-5:108,9 C-12:153,7	in [D ₆]-Aceton C-5:105,8 C-12:150,7
Elektronen- spektren $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$	in Et ₂ O 335(3,4) 430(2,45)	in Hexan 276(4,3) 290(4,25)	

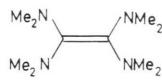
Tab. I. NMR- und Elektronenspektren von Bis(dimethylamino)heptafulvenen **5** und den Dibenzoheptafulvenen **4a** und **4c**.

Tab. II. Reversible Redoxpotentiale E_{O'} (vs SCE) von **4a**, **5**, **16** und **17** für die Bildung der entsprechenden Radikalkationen in Acetonitril.

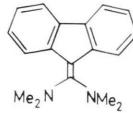
	E _{O'}	Lösungsmittel/Leitsatz
4a	0,49	CH ₃ CN(TBAP) ^a
5	-0,52 ^b	CH ₃ CN(TBAP) ^a
16 [13]	-0,77	CH ₃ CN(TEAP) ^c
17 [13]	0,24	CH ₃ CN(TEAP) ^c

^a TBAP: Tetrabutylammoniumperchlorat; ^b da das cyclische Voltammogramm einen irreversiblen Reaktionsablauf zeigt, ist das Halbpeakpotential: E_{p1/2}^a bei 100 mV/sec angegeben; ^c TEAP: Tetraethylammoniumperchlorat.

wird **5** leichter oxidiert, die Dibenzoverbindung **4** ist also der schwächere Elektronendonator. In Tab. II sind die Halbstufenpotentiale für die Oxidation von **4** und **5** und der strukturell verwandten Verbindungen **16** und **17** aufgelistet.



16



17

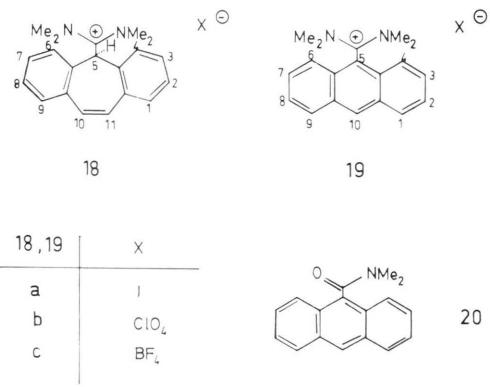
Chemische Oxidation

Die Oxidation von **4a** mit Iod und Silbersalzen ergibt dunkel gefärbte Feststoffe mit breiten Signalen im ¹H-NMR-Spektrum. Die Bande für den Amidinium-Strukturteil in **7b**, das bei der Umsetzung von **4a** mit Silberperchlorat erhalten wird, liegt im IR-Spektrum bei 1620 cm⁻¹. Die längstwellige Absorption im Elektronenspektrum von **7c** erfolgt bei 545 nm ($\log \epsilon = 3,2$). Ein Einfluß des Anions auf die

Lage dieser Bande wurde nicht gefunden. Vergleichbare Radikalkationen absorbieren ebenfalls in diesem Bereich [14].

Bei der Oxidation von **4a** mit Iod, oder Silberperchlorat ($\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Kupferperchlorat [$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] entstehen zwei Amidiniumsalze, für die die Strukturen **18** und **19** bewiesen wurden. **18** und **19** unterscheiden sich im ¹H-NMR-Spektrum durch die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen [**18c**: $\delta = 2,75$ ppm (s); **19b**: $\delta = 2,65$ ppm (s) und 3,65 ppm (s)]. Der kationische Strukturteil von **18a** und **18b** stimmt, wie das IR- und das NMR-Spektrum zeigen, mit dem durch Protonierung von **4a** mit HBF_4 erhaltenen Verbindung **18c** überein. Das Amidiniumsalz **19b** wurde durch Spektroskopie und durch die Synthese aus dem entsprechenden Säureamid **20** abgesichert.

Den Einfluß der Oxidationsmittel auf den Reaktionsablauf zeigen die folgenden Umsetzungen von **4a**: 1. Im ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) von **4a** zeigt sich bei der Iodzugabe eine ausgeprägte Linienverbreiterung, die nach einiger Zeit zum nahezu vollen Verschwinden der Signale führt. 2. Bei der



Umsetzung von **4a** mit Iod (1:1) in MeOH entstehen nach längerem Stehen die beiden Amidiniumsalze **18a** und **19a** mit ¹H-NMR-Signalen bei $\delta = 2,6$ und $3,7$ (entspricht den Methylgruppen in **19a** und $\delta = 2,8$ ppm (entspricht den Methylgruppen in **18a**). Aus den Integralen kann auf ein Verhältnis von 1:1 geschlossen werden. 3. Die Umsetzung von **4a** mit Silberperchlorat in Methanol ergibt **18b**:**19b** im Verhältnis 1:1. 4. Bei der Umsetzung von **4a** mit Iod und Kupferperchlorat entsteht **18a** und **19a** im Verhältnis 5:95. 5. **18b**:**19b** = 15:85 wird bei der Umsetzung von **4a** mit Silberperchlorat und Kupferperchlorat gefunden. In Tab. III sind die experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. III. Oxidationsreaktionen von Dibenzoheptafulven **4a** in Methanol*.

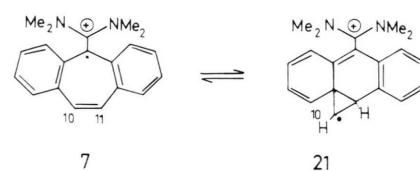
Reagentien	Ausbeuteverhältnisse 18 : 19
1./2. I ₂	50:50
3. AgClO ₄ · H ₂ O	50:50
4. Iod, Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	5:95
5. AgClO ₄ · H ₂ O, Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	15:85

* Die Reaktionspartner sind jeweils in 1:1 Verhältnissen eingesetzt.

Einige Bemerkungen

Im Fischer-Tropsch-Prozeß ist die C₁-Chemie beim Aufbau von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffderivaten aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff beteiligt [15]. Die Umwandlung von **4a** in **19** ist ein Beispiel für die umgekehrte Reaktion: Aus einer höhermolekularen Verbindung wird ein C₁-Fragment eliminiert [16]. Welche Voraussetzungen bringen dafür die Substrate, d.h. die intermediär gebildeten Radikalkationen **7** mit und welche Bedeutung hat das Kupfer(II)-Salz bei der Reaktionsfolge?

Es muß angenommen werden, daß die Valenzisomerisierung **7** ⇌ **21** erste Voraussetzung für die Bindungsschwächung [17] ist. Mit ESR wurde bereits gezeigt, daß für **7** hohe Spindichten bei 10-C und 11-C angenommen werden müssen. Cu(II) könnte durch die Bindungsbildung mit 10-C zu einer Begünstigung der „gespannten“ Struktur beitragen und damit auch zur Abspaltung des C₁-Fragments. Für die eigentliche Fragmentierung stehen zwei Wege offen: 1. Die



CH-Einheit wird durch die Metallionen übernommen oder 2. es erfolgt zunächst eine Dimerisierung und dann die Abspaltung von Acetylen. Der genaue Reaktionsablauf wird noch untersucht.

Die Bildung von **18** erfolgt durch H-Abstraktion von **7** aus dem Medium.

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp.: unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und Perkin Elmer 325. – ¹H-NMR-Spektren: T-60 Firma Varian, WH 90 Fa. Bruker und WM 250 Fa. Bruker. – ¹³C-NMR-Spektren: WH 90 Fa. Bruker; chemische Verschiebungen jeweils gegen TMS = 0. – Elektronenspektren: Acta M VI Fa. Beckman. – Massenspektren Varian MAT CH-5 und Varian MAT A 311. – Cyclische Voltammetrie: Acetonitril wurde dreimal von P₄O₁₀ Hochvak. destilliert. Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) wurde zweimal aus 65-proz. wäßrigem Ethanol umkristallisiert und im Hochvak. bei 50 °C getrocknet. Als Zelle wurde eine vakuumdichte H-Zelle mit Silberdraht als Quasi-Referenzelektrode verwendet. Die Kalibrierung der Potentiale erfolgte durch Zugabe von Ferrocen nach Beendigung der Messung. Das Lösungsmittel wurde einkondensiert, und die Messung erfolgte unter dem Dampfdruck des Lösungsmittels bei Raumtemperatur. Es wurden folgende Geräte verwendet: PAR Mod. 170 mit XY-Schreiber, Speicheröszilloskop und IR-Kompensation.

5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-carbonsäuredimethylamid **10** [19]

In einem 500-ml-Schlenkkolben werden unter einer Stickstoffatmosphäre 13,5 g (70,2 mmol) 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten **8** in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt. Dann werden innerhalb 1 h 45 ml (73,8 mmol) *n*-Butyllithium (15-proz. in Hexan) zugetropft. Nachdem noch 4 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Lösung auf –78 °C abgekühlt und es werden 7 ml (76,0 mmol) N,N-Dimethylcarbamylchlorid zugegeben. Es wird noch 1 h bei –78 °C und anschließend noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung auf 300 ml Eiswasser gegossen und danach

das Tetrahydrofuran weitgehend im Vak. entfernt. Der dabei entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Petrolether (40/60) gewaschen. Man erhält 14,5 g **10** (79% d. Th.) mit Schmp. 169 °C (Ether). – IR (KBr): 3050, 3020, 2940, 1645 (C=O), 800, 760 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,69 (s; 3H, N–CH₃), 2,87 (s; 3H, N–CH₃), 4,81 (s; 1H, H-5), 7,02 (s; 2H, H-10, H-11), 7,1–7,6 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 37,2 (CH₃), 53,7 (C-5). – MS (70 eV): m/e = 263 (0,5%, M⁺), 191 [100%, M–(C₁₅H₁₁)].

C₁₈H₁₇NO (263,3)

Ber. C 82,10 H 6,51 N 5,32,
Gef. C 82,12 H 6,69 N 5,31.

*12,12-Bis(dimethylamino)dibenzo[a,d]-heptafulven **4a***

Unter einer Stickstoffatmosphäre werden zu 5,0 g (19,0 mmol) **10** 3 ml (hoher Überschuss) Tetrakisdimethylaminotitan **11** zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das hochviskose Öl mit 400 ml Ether versetzt, die ausgefallenen Titanverbindungen abgetrennt und der Ether im Vak. abgezogen. Der orange-braune Rückstand wird mit Petrolether (40/60) aufgenommen und das dabei unlösliche Säureamid **10** abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand kugelrohrdestilliert. Ausbeute 4,2 g (76,3% d. Th.) **4a** mit Schmp. 93 °C und Schmp. 120 °C/0,05 Torr. – IR (KBr): 3005, 3002, 2980, 2800, 2781, 1635, 1575, 1550 cm⁻¹. – UV (Hexan): λ_{max}(lg ε) = 221 (4,5), 276 (4,3), 290 (4,25). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,45 (s; 12H, NCH₃), 6,85 (s; 2H, H-10, H-11), 7,0–7,3 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): 42,7 (NCH₃), 108,9 (C-5), 124,9, 127,3, 128,1, 129,7, 131,7 (Aromaten- und Vinyl-C), 135,9 und 142,2 (C-4a, C-5a, C-9a, C-11a), 153,7 (C-12). – MS (12 eV): m/e = 290 (100%, M⁺), 261 (24,4%), 247 (90,7%).

C₂₀H₂₂N₂

Ber. C 82,72 H 7,64 N 9,65,
Gef. C 82,89 H 6,62 N 9,47.

*Lithium-12-dimethylaminodibenzo[a,d]cyclohepten-12-olat **4b*** [19]

In einem 10-ml-Schlenkkolben werden unter einer Stickstoffatmosphäre 0,1 g (0,38 mmol) **10** in 1 ml [D₈]Tetrahydrofuran gelöst und bei –30 °C 0,25 ml (0,41 mmol) n-Butyllithium zugegeben. Die dunkelrote Lösung des Enolats **4b** wird dann in ein NMR-Rohr umgefüllt. – ¹H-NMR ([D₈]THF): 2,40 (s; 6H, NCH₃), 6,68 (s; 2H, H-10, H-11), 6,8–7,4 (m; 8H, Aromaten-H).

*12-Dimethylamino-12-(dimethylphenylsiloxy)-dibenzo[a,d]heptafulven **4c***

Unter einer Stickstoffatmosphäre werden 2,0 g (7,6 mmol) Carbonsäureamid **10** in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und bei –30 °C mit 5,0 ml (8,2 mmol) n-Butyllithium zum Anion **4b** umgesetzt. Reaktionsdauer 30 min. Zu dem Reaktionsgemisch werden dann bei –30 °C 1,26 ml (7,61 mmol) Dimethylphenylchlorsilan **12** zugegeben. Nach 30 min Röhren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und zur Aussöllung von LiCl Petrolether 60/40 zugegeben. Der Niederschlag wird abgetrennt, die verbleibende Lösung im Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl kugelrohrdestilliert. Es werden 2,1 g (70%) **4c** mit Sdp. 190 °C/0,01 Torr erhalten. – IR (Film): 3040, 3020, 2980, 2900, 1630 (C=C), 820, 790, 730 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,07 (s; 3H, SiMe), 0,11 (s; 3H, SiMe), 2,13 (s; 6H, NMe), 6,78 (s; 2H, H-10, H-11), 7,0–7,5 (m; 13H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = –2,1 (SiMe), –1,9 (SiMe), 40,6 (NMe), 105,8 (C-5), 126,0, 126,2, 126,6, 128,0, 128,2, 128,5, 128,8, 129,1, 130,0, 130,4, 131,6, 132,4, 132,9, 134,0, 136,6, 136,9, 137,9, 140,5, 140,9 (Aromaten-C und Vinyl-C), 150,7 (C-12).

C₂₆H₂₇NOSi (397,6)

Ber. C 78,58 H 6,80 N 3,52,
Gef. C 78,57 H 6,83 N 3,88.

*Oxidation von **4a** mit Silberperchlorat*

Eine Lösung von 400 mg (1,38 mmol) Heptafulven **4a** in 12 ml wasserfreiem Acetonitril wird mit 311 mg (1,38 mmol) AgClO₄·H₂O versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich rot und Silber fällt aus. Nach 2 h Röhren wird der Feststoff abgetrennt, von der Lösung das Lösungsmittel im Vak. abgetrennt und der verbleibende Rückstand getrocknet. Man erhält 540 mg (100%) **7b** mit Schmp. 185–186 °C. – IR (KBr): 3100, 3050, 2960, 1620, 1090 cm⁻¹. – ¹H-NMR-Spektrum: δ = 2,0–4,0 und 7,0–8,5 breite Banden. – UV (Acetonitril): λ_{max}(lg ε) = 545 (3,2).

C₂₀H₂₂ClN₂O₄ (389,9)

Ber. C 61,61 H 5,68 N 7,18,
Gef. C 60,50 H 5,26 N 7,07.

*Umsetzung von Dibenzoheptafulven **4a** mit AgClO₄·H₂O*

490 mg **4a** werden in 38 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit 382 mg AgClO₄·H₂O versetzt. Es erfolgt ein Farbumschlag von hellrot nach rotbraun. Das Reaktionsgemisch wird 48 h gerührt. Anschließend wird der Silberniederschlag abgetrennt, die Lö-

sung mit 100 ml Chloroform versetzt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Es verbleibt 418 mg als Öl, das nach $^1\text{H-NMR}$ aus **18b** und **19b** (im Verhältnis 1:1) besteht. Die Zusammensetzung folgt aus den Integralen der NMe-Gruppen bei $\delta = 2,6$ und 3,6 ppm für **19b** und 2,7 ppm für **18b**.

Umsetzung von **4a** mit Iod

Eine Lösung von 500 mg (1,72 mmol) **4a** wird in 30 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit 436 mg (1,72 mmol) Iod versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 793 mg. Nach $^1\text{H-NMR}$ liegen **18a** und **19a** im Verhältnis 1:1 vor.

Umsetzung von **4a** mit Iod und $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ansatz und Reaktionsdurchführung wie bei der Umsetzung von **4a** mit Iod beschrieben, nur daß zusammen mit Iod 637 mg (1,72 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugeführt werden. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisieren 620 mg **19a** mit Schmp. 159–161 °C. Die verbleibende Lösung wird eingengegnet, mit 10 ml H_2O suspendiert und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 306 mg eines Feststoffes, der nach $^1\text{H-NMR}$ aus 20% **18a** und 80% **19a** besteht.

Umsetzung von **4a** mit $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

350 mg (1,2 mmol) Heptafulven **4a** werden in 35 ml wasserfreiem Methanol gelöst und zu der Lösung 270 mg (1,2 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 444 mg (1,2 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die zunächst tiefrote Lösung wird nach 12 h Röhren bei Raumtemperatur hellgelb. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat eingengegnet. Es verbleiben 374 mg eines Gemisches von **18b** und **19b** im Verhältnis 15:85 mit Schmp. 176–178 °C. Durch Umkristallisation aus EtOH wird **19b** mit Schmp. 263–255 °C erhalten. – **19a:** IR (KBr): 1610, 1085 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 252$ (5,21), 360 (3,75), 375 (3,74), 392 (3,68). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2,65$ (s; 3H, NCH_3), 3,65 (s; 3H, NCH_3), 7,65–7,80

(m; 6H, 1-H–3-H) und 7-H–9-H), 8,25 (d, $J = 8,4$ Hz; 2H, H-4, H-6), 8,59 (s; 1H, 10-H).



Ber. C 60,55 H 5,61,
Gef. C 60,55 H 5,63.

9-Anthracen-dimethylamino- *N*-methylmethanaminium-perchlorat **19b** [20]

890 mg (3,5 mmol) Anthracen-9-carbonsäuredimethylamid **20** [21], 270 mg (3,5 mmol) Dimethylammoniumchlorid und 1,2 ml (12,9 mmol) Phosphoroxychlorid werden 5 h bei 150 °C erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Phosphoroxychlorid abdestilliert und dem zurückbleibenden Öl eine Lösung von 370 mg (3 mmol) NaClO_4 in 20 ml H_2O zugefügt. Nach einstündigem Röhren wird der Niederschlag abfiltriert. Man erhält 720 mg (55%) **19b** mit Schmp. 263–265 °C (aus Ethanol). Diese Verbindung ist in allen spektroskopischen Eigenschaften mit der bei Umsetzung von **4a** mit $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhaltenen Substanz identisch.

5-H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl-dimethylamino- *N*-methylmethanaminiumtetrafluoroborat **18c**

Einer Lösung von 0,5 g (1,72 mmol) **4a** in 20 ml wasserfreiem Acetonitril werden 0,35 ml HBF_4 (35-proz. zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 12 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 550 mg (85%) **18c** mit Schmp. 158–159 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1620, 1590, 1050 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,75$ (s; 12H, NMe), 6,02 (s; 1H, H-5), 7,10 (s; 2H, H-10, H-11), 7,26–7,46 (m; 6H, H-1, H-2, H-3, H-7, H-8, H-9), 7,62 (d, $J = 7,0$ Hz; 2H, H-4, H-6).



Ber. C 63,51 H 6,12 N 7,40,
Gef. C 63,01 H 6,00 N 7,39.

Die analytischen Untersuchungen wurden in der Zentralen Analytik und der Fächeranalytik der Universität Regensburg durchgeführt: Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. E. Eibler (Chromatographie), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse).

[1] Vorhergehende Mitteilung: A. Bäumler, J. Daub, W. Pickl und W. Rieger, Chem. Ber., im Druck.

[2] P. Hanson, Adv. Heterocycl. Chem. **25**, 205 (1979); P. Hanson, Adv. Heterocycl. Chem. **27**, 31 (1980).

[3] T. C. Bruice, Acc. Chem. Res. **13**, 256 (1980).

[4] A. J. Bard, A. Ledwith und H. J. Shine, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 155 (1976).

[5] W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, und K. M. Rapp, Chem. Ber. **116**, 1154 (1983).

- [6] R. Gompper und W. Reiser, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1263.
- [7] W. Bauer, J. Daub, E. Eibler, A. Gieren, V. Lamm und H. Lotter, *Chem. Ber.* **117**, 809 (1984).
- [8] H. Bock, B. Roth und J. Daub, *Z. Naturforsch.* **39b**, 771 (1984).
- [9] a) J. Daub, A. Hasenhündl und K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **115**, 2643 (1982);
b) H. Weingarten und W. A. White, *J. Org. Chem.* **31**, 2874 (1966).
- [10] W. Tochtermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 379 (1970); H.-J. Lindner, *Tetrahedron* **37**, 535 (1981).
- [11] A. P. Downing, W. D. Ollis, M. Nógrádi und I. O. Sutherland in E. D. Bergmann und B. Pullman (Herausg.): *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity*, Jerusalem Academic Press, Jerusalem **1971**, S. 296.
- [12] Bei **4c** handelt es sich (im Falle der nichtplanaren Struktur) um eine geometrisch enantiomorphe Verbindung; Vgl. A. Ebnöther, E. Jucker und A. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1237 (1965) und W. Tochtermann und A. Küppers, *Angew. Chem.* **77**, 173 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 156 (1965).
- [13] J. M. Fritsch, H. Weingarten und J. D. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4038 (1970).
- [14] Über Elektronenspektren einiger vergleichbarer heterocyclischer Verbindungen H. Musso, *Chem. Ber.* **92**, 2862 (1959); R. E. Hester und K. P. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 852.
- [15] C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **81**, 447 (1981).
- [16] Ein vergleichbarer Prozeß wird bei der Pyrolyse von 5H-Benzocyclohepten beobachtet: M. Pomerantz, G. L. Combs (Jr.) und R. Fink, *J. Org. Chem.* **45**, 143 (1980).
- [17] Normalerweise verlaufen vergleichbare Reaktionen in der Cycloheptatrienchemie nur unter Ringverengung zu Benzylverbindungen, also nicht unter Gruppenabspaltung, vgl. W. Betz, J. Daub und K. M. Rapp, *Liebigs. Ann. Chem.* **1974**, 2089.
- [18] Synthese von 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-carboxamiden auf anderem Wege, siehe: M. A. Davis, S. O. Winthrop, R. A. Thomas, F. Herr, M.-P. Charest und R. Gaudry, *J. Med. Chem.* **7** 88 (1964).
- [19] Vgl. auch W. Bauer, J. Daub und K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116**, 1777 (1983).
- [20] Analog: C. G. Raison, *J. Chem. Soc.* **1949**, 3319.
- [21] M. B. Shambhu, G. A. Digenis und R. J. Moser, *J. Org. Chem.* **38** 1229 (1973); J. Hauer, E. Tremel, H.-D. Lüdemann und A. Mannschreck, *J. Chem. Res.* **1982** (M), 253.