

# Mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindungen als Synthesebausteine: Elektronenreiche Heptafulvene\*\*

Jörg Daub\*

*Elektronenreiche Heptafulvene, das heisst Methylencycloheptatriene mit elektronenreichen Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung, sind gut handhabbare Synthesebausteine für Siebenringverbindungen. Ihre Chemie führt in das mechanistische Grenzgebiet von Einelektron-Transfer (SET)-Reaktionen und synchroner oder nicht-synchroner Reaktionsabläufe. Die präparative Bedeutung reicht vom gezielten Aufbau mehrfach substituierter Cycloheptatriene und Hydroazulene bis zur Synthese neuer Azulene. Durch spezielle Reaktionssteuerung sollte die Stereoselektivität der Umsetzungen noch verbessert werden können. – HMO-Betrachtungen der elektronenreichen Heptafulvene zeigen eine strukturspezifische Annäherung der Energien der Grenzorbitale, deren Konsequenzen in dieser Übersicht diskutiert werden.*

## 1. Einleitung

Konjugierte Polyene als Synthesebausteine? Dieser Verwendungsmöglichkeit sind bei mehrfach ungesättigten Verbindungen durch die Stabilitätsminderung Grenzen gesetzt. Das Handicap betrifft sowohl lineare als auch cyclische Verbindungen und solche mit gekreuzt konjugiertem  $\pi$ -System<sup>[2]</sup>.

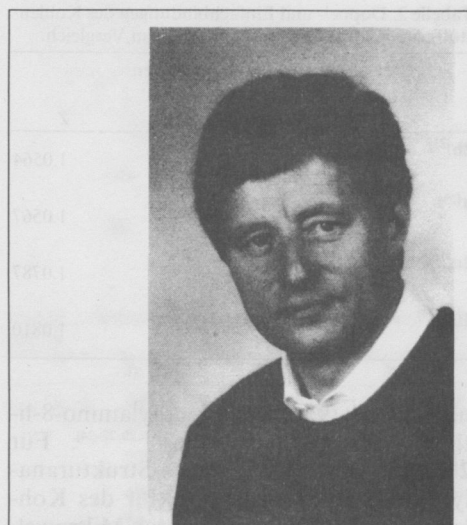
Aus der MO-Theorie folgt: Ein Mehr konjugierter Doppelbindungen bewirkt im allgemeinen ein Absenken der Energie des tiefsten unbesetzten und ein Anheben derjenigen des höchsten besetzten Molekülorbitals (LUMO bzw. HOMO). Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO wird

in allen Fällen kleiner. Als Konsequenz sollte sich nach dieser Näherungsbetrachtung der Angriff für Nucleophile und für Elektrophile beschleunigen. Mechanistische Alternativen, die wiederum jeweils die Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten unterschiedlich beeinflussen können, kommen hinzu. So kann eine Reaktion via Einelektron-Transfer (SET), also über paramagnetische Zwischenstufen, ablaufen oder nicht<sup>[3]</sup>. Auch dies sollte mit dem elektronischen Aufbau der Verbindungen korrelierbar sein.

Wir haben vor einigen Jahren mit einer systematischen Untersuchung begonnen, um mehr Informationen über den Zusammenhang: Elektronenstruktur – Molekülgeometrie – physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten bei mehrfach ungesättigten Verbindungen zu erhalten. Durch ausgewählte Substituenten sollte an dafür besonders geeigneten Molekülen die für die Erfassung der Effekte notwendige Störung der elektronischen Verhältnisse hervorgerufen werden. Es wurde angenommen, dass bei den kreuzkonjugierten Fulvenen mit besonders hohen Substituenteneffekten zu rechnen sei<sup>[4a]</sup>. Dieser For-

\* *Korrespondenz*: Prof. Dr. J. Daub  
Institut für Organische Chemie  
Universität Regensburg  
Universitätsstrasse 31 - Postfach  
D-8400 Regensburg  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Fulvene mit inverser Ringpolarisation, 22. Mitteilung. Die in diesem Fortschrittsbericht beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. – 21. Mitteilung: siehe Ref.<sup>[1]</sup>.

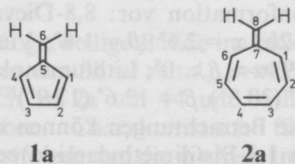


Jörg Daub: Geboren 1940 in Lauffen/Neckar. Chemiestudium an der Universität Stuttgart; Promotion 1966. Post-Doc-Aufenthalt an der Princeton University (USA) 1967/68; Habilitation an der Universität Stuttgart 1973, Thema: Valenzisomerisierungen. Seit 1973 Professor an der Universität Regensburg; Gastprofessor an der University of Utah, Salt Lake City (USA) 1981. Forschungsinteressen: Verbindungen und Molekülkomplexe mit Elektronentransfereigenschaften, Elektronentransfer-Reaktionen (Vorkommen, Mechanismen und Anwendung für Synthesen), Photochromie (Thermochromie), Organische Materialien.

schungsbericht gibt einen Überblick über den jetzigen Stand der Untersuchungen, unter besonderer Berücksichtigung der Heptafulvene<sup>[4b]</sup>.

**2. Elektronenstruktur – Substituenteneffekte – Klassifizierung**

Obwohl die Theorie Fulvene als Nichtaromaten mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen ausweist und auch spektroskopische Messungen sowie Strukturuntersuchungen zum gleichen Ergebnis kommen<sup>[5]</sup>, waren chemische Untersuchungen der Fulvene von anderen Bewertungen geleitet: Die Stabilität von an C-6 donorsubstituierten Pentafulvenen und von an C-8 acceptorsubstituierten Heptafulvenen im Vergleich zu den Stammkohlenwasserstoffen **1a** und **2a** wurde als Indiz



für «Aromatizität» aufgefasst<sup>[6]</sup>. Die VB-Methode unterstützte diese Interpretation, beteiligen sich doch mesomere Grenzstrukturen mit Elektronensextett im Ring am Grundzustand. Chemische und auch physikalische Untersuchungen beschränkten sich daher ausschliesslich auf Verbindungen mit stabilitätsgerechtem Substitutionsmuster<sup>[7]</sup>; diese gehören in der hier gewählten Einteilung zu den Fulvenen mit normaler Ringpolarisation (Kategorie I,

Schema 1. Fulvene mit normaler und inverser Ringpolarisation.

Zahl der $\pi$ -Elektronen: 2k	Kategorie I: normale Ringpolarisation	Kategorie II: inverse Ringpolarisation
k=3 	 <b>1a</b>	 <b>1b</b>
k=4	 <b>2a</b>	 <b>2b</b>
		 <b>1c</b>
		 <b>3a</b>

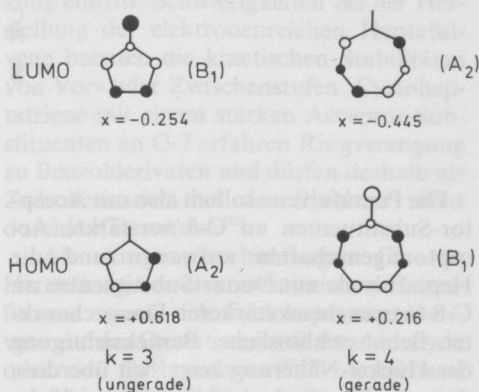
vgl. Schema 1): Beispiele sind Pentafulven (**1a**)<sup>[8]</sup> und 6,6-Bis(dimethylamino)pentafulven (**1b**)<sup>[9]</sup> sowie Heptafulven (**2a**)<sup>[10]</sup> und 8,8-Dicyanheptafulven (**2b**)<sup>[11]</sup>.

Für eine Bewertung des Einflusses von Substituenten auf die Eigenschaften der Fulvene fehlten die Verbindungen mit vermeintlich destabilisierenden Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom, beispielsweise 6,6-Dicyanpentafulven (**1c**)<sup>[12]</sup> und 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**3a**)<sup>[13,14]</sup>.

Die MO-Theorie unter Verwendung der Hückel-Näherung gibt für die in Schema 1 gezeigte Klassifizierung eine weitergehende Beschreibung. Fulvene haben, planare Struktur vorausgesetzt, C<sub>2v</sub>-Symmetrie. Im Rahmen der Hückel-Näherung weisen die beiden Grenzorbitale der neutralen Moleküle entweder A<sub>2</sub>- oder B<sub>1</sub>-Symmetrie auf, wobei die Zuordnung von der Zahl der  $\pi$ -Zentren abhängt (Schema 2). Bei gerader Zahl von Doppelbindungen (k = 2n), wie beispielsweise in **2a**, gehört das HOMO zur Symmetriegruppe B<sub>1</sub>; A<sub>2</sub> ist der Symmetrietyp für das HOMO bei Verbindungen mit k = 2n + 1. Dies hat Konsequenzen für die Hückel-Koeffizienten der Kohlenstoffatome der exocyclischen Doppelbindung. Diese sind gleich Null, sowohl im HOMO des Pentafulvens **1a** (und aller Verbindungen mit k = 2, 4, 6...) als auch im LUMO des Heptafulvens **2a** (und aller Verbindungen mit k = 1, 3, 5...). Hingegen haben die Hückel-Koeffizienten der entsprechenden Atomorbitale beim LUMO des Pentafulvens und beim HOMO des Heptafulvens Werte grösser Null, wobei der Koeffizient des exocyclischen Kohlenstoffatoms stets relativ grösser ist. Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom müssen bei diesem Strukturtyp einen prägenden Einfluss auf die elektronischen Verhältnisse ausüben.

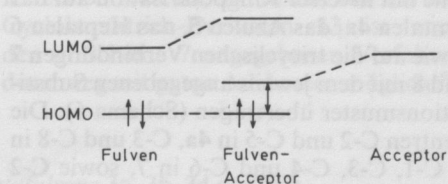
Mit der Störungstheorie 2. Ordnung ergeben sich demnach zwei von der Art der Substituenten abhängige Wechselwirkungsdiagramme: Für Verbindungen mit ungerader Laufzahl k ist dies in Schema 3 und für Verbindungen mit gerader Laufzahl in Schema 4 dargestellt.

Schema 2. Grenzorbitale der Fulvene (x: Eigenwert-Koeffizient).



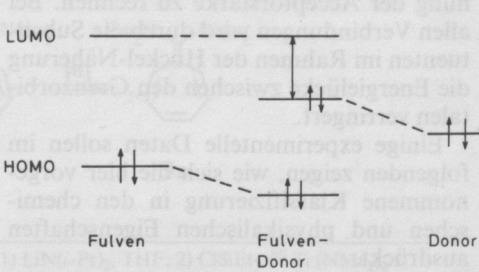
Schema 3. Absenkung der Orbitalenergie des LUMO bei Fulvenen mit k = 2n + 1.

KATEGORIE II – VERBINDUNGEN

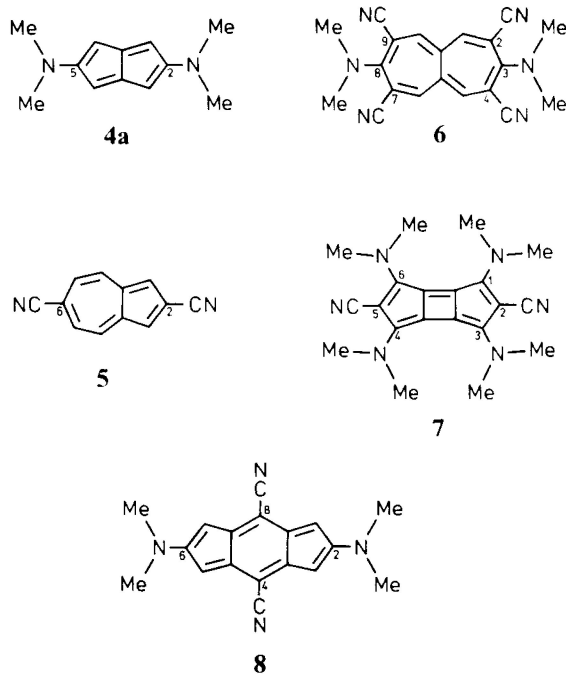


Schema 4. Anhebung der Orbitalenergie des HOMO bei Fulvenen mit k = 2n.

KATEGORIE II – VERBINDUNGEN



Schema 5. Verringerung der Differenz der Grenzorbitalenergien durch gezieltes Substitutionsmuster (Verbindungen der Kategorie II).



Die Pentafulvene sollten also mit Acceptor-Substituenten an C-6 verstärkte Acceptor-eigenschaften aufweisen und die Heptafulvene mit Donor-Substituenten an C-8 entsprechend stärkeren Donorcharakter. Bei ausschliesslicher Berücksichtigung der Hückel-Näherung zeigt sich überdies, dass die Verminderung der Energielücke zwischen dem höchsten besetzten und dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital ein gemeinsames Merkmal der Fulvene der Kategorie II (Fulvene mit inverser Ringpolarisation, vgl. Schema 1) ist.

Andere Verbindungen können in diese Klassifizierung einbezogen werden. So lassen sich die Betrachtungen über die Fulvene mit inverser Ringpolarisation auf das Pentalen **4a**, das Azulen **5**, das Heptalen **6** sowie auf die tricyclischen Verbindungen **7** und **8** mit dem jeweils angegebenen Substitutionsmuster übertragen (Schema 5): Die Zentren C-2 und C-5 in **4a**, C-3 und C-8 in **6**, C-1, C-3, C-4 und C-6 in **7**, sowie C-2 und C-6 in **8** haben Koeffizienten gleich Null im LUMO und mit einem Wert verschieden von Null im HOMO. Das Umgekehrte trifft zu für C-2 und C-6 in **5**, C-2, C-4, C-7 und C-9 in **6**, C-2 und C-5 in **7**, sowie C-4 und C-8 in **8**. Durch das in Schema 5 angegebene Substitutionsmuster ist bei **4a** mit einer deutlichen Erhöhung der Donorstärke und bei **5** mit einer Erhöhung der Acceptorstärke zu rechnen. Bei allen Verbindungen wird durch die Substituenten im Rahmen der Hückel-Näherung die Energielücke zwischen den Grenzorbitalen verringert.

Einige experimentelle Daten sollen im folgenden zeigen, wie sich die hier vorgenommene Klassifizierung in den chemischen und physikalischen Eigenschaften ausdrückt.

3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften im Vergleich

Die Änderungen der Ladungsdichteverteilung beim Übergang von +M- zu -M-Substituenten sind aus den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der exocyclischen Doppelbindung ersichtlich. In der Dicyanverbindung **2b** ist wie auch bei der unsubstituierten Stammverbindung C-7 im Vergleich zu C-8 tiefelfeldverschoben, beim 8,8-Bis(dimethylamino)-Derivat **3a** dagegen ist wie bei allen anderen Heptafulvenen mit Donorgruppen an C-8 die Resonanz von C-7 im Vergleich zu C-8 hochfeldverschoben (Tabelle 1). Die über die Ring-C-Atome gemittelte chemische Verschiebung weist ebenfalls auf die höhere Elektronendichte in **3a** beim Vergleich mit **2a** und **2b** hin<sup>[14,15]</sup>.

Die bisher bekannten Strukturanalysen an Heptafulvenen ermöglichen einen Vergleich der Bindungslängen von CC-Einfach- und Doppelbindungen in Abhängigkeit von den Substituenten an C-8. Vier Beispiele sind in Tabelle 2 aufgeführt: Heptafulven (**2a**), 8,8-Dicyanheptafulven (**2b**), 8-(2,2-Dicyan-1-p-methoxyphenyl-vinyl)-

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-7 und C-8 der exocyclischen Doppelbindung in den Heptafulvenen **2a**, **2b** und **3a**.

	Chemische Verschiebung $\delta(^{13}\text{C})$		
	<b>3a</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>
C-7	105.7	146.6	164.2
C-8	151.5	111.9	68.2
$\Delta\delta^{[a]}$	-45.8	+34.7	+96.0
$\bar{\delta}^{[b]}$	126.8	134.1	141.2

<sup>[a]</sup>  $\Delta\delta = \delta(\text{C-7}) - \delta(\text{C-8})$  in ppm.

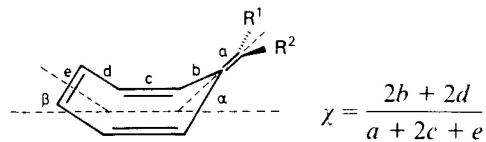
<sup>[b]</sup>  $\bar{\delta}$  (mittlere chemische Verschiebung der Ringkohlenstoffatome C-1 bis C-7)

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{n=1}^7 \delta(\text{C-n})}{7}$$

Tabelle 2. Doppel- und Einfachbindungen des Kohlenstoffgrundgerüsts von Heptafulvenen im Vergleich.

	Mittlere Bindungslängen:		$\chi$
	$\bar{s}$ = Einfachbindungen	$\bar{d}$ = Doppelbindungen	
<b>2b</b> <sup>[22]</sup>	$\bar{s} = 1.4365$	$\bar{d} = 1.3598$	1.0564
<b>9</b> <sup>[23]</sup>	$\bar{s} = 1.4123$	$\bar{d} = 1.3365$	1.0567
<b>2a</b> <sup>[16]</sup>	$\bar{s} = 1.460$	$\bar{d} = 1.3535$	1.0787
<b>10a</b> <sup>[24]</sup>	$\bar{s} = 1.4571$	$\bar{d} = 1.3480$	1.0810

heptafulven (**9**) und 8-Dimethylamino-8-lithiumoxyheptafulven (**10a**)<sup>[16,20,22,24]</sup>. Für **2b**, **9** und **10a** liegen Röntgen-Strukturanalysen vor, die Molekülstruktur des Kohlenwasserstoffs **2a** wurde durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt. Die Verhältnisse der Längen von Einfach- und Doppelbindungen werden durch die Konstante  $\chi$  ausgedrückt, wobei  $\chi$  jeweils dem Quotient aus mittlerer Einfachbindungslänge dividiert durch die mittlere Doppelbindungslänge entspricht. Ausschliesslich die Bindungen im Heptafulven-Grundgerüst werden für die Berechnungen dabei berücksichtigt.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>9</b>	H	C( <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )=C(CN) <sub>2</sub>
<b>10a</b>	NMe <sub>2</sub>	O-LiLi

Heptafulvene mit elektronenziehenden Substituenten an C-8 haben kleinere  $\chi$ -Werte als die Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten. Die  $\chi$ -Werte steigen in der Reihenfolge **2b**  $\approx$  **9** < **2a** < **10a**. Die Erhöhung der Elektronendichte im Ring ist demnach mit einer Zunahme der Bindungsalternanz oder mit zunehmender Bindungslokalisation verbunden. Mit verstärkter Bindungsalternanz geht das Ausweichen in die Nichtplanarität einher: Die 8,8-Dicyanverbindung **2b** ist planar, **10a** dagegen liegt - wie die Angaben für  $\alpha$  und  $\beta$  zeigen - in einer Boot-Konformation vor: 8,8-Dicyanheptafulven **2b**:  $\alpha = 2.6^\circ$ ,  $\beta = 1.8^\circ$ ; Vinylheptafulven **9**:  $\alpha \approx \beta \approx 0^\circ$ ; Lithiumenolat **10a**:  $\alpha = 14.8^\circ$  (20.8%),  $\beta = 12.6^\circ$  (17.9%)<sup>[22-24]</sup>.

In diese Betrachtungen können die Befunde an 1,3-Bis(dimethylamino)pentalen (**4b**) einbezogen werden. Die Röntgen-Strukturanalyse von **4b** ergibt eine starke Abnahme der im unsubstituierten Molekül vorhandenen Bindungsalternanz<sup>[25]</sup>. Dies wurde einerseits als Zunahme des aromatischen Charakters gedeutet<sup>[25]</sup>. Nach Berechnungen kann dieses Phänomen auch durch den sogenannten sekundären Jahn-Teller-Effekt erklärt werden, d.h. durch die Beteiligung von Interaktionen besetzter und unbesetzter Molekülorbitale am Grundzustand<sup>[26,27]</sup>.

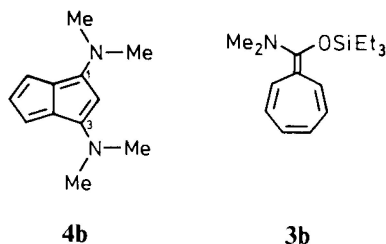
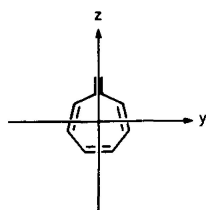


Tabelle 3. Elektronenspektren der Heptafulvene **2a**, **2b** und **3b**.

	<b>2a</b> <sup>[a]</sup>	<b>2b</b> <sup>[b]</sup>	<b>3b</b> <sup>[c]</sup>
$\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ )	209 (4.52)	225 (3.95)	235 (4.25)
	244 (4.15)	255 (4.05)	
	279 (4.17)	382 (4.35)	306 (4.35)
	400 (2.67)	398 (4.27)	437 (2.55)
	423 (2.67)		

<sup>[a]</sup> In Cyclohexan, Ausschnitt<sup>[10a]</sup>; <sup>[b]</sup> in Methanol<sup>[11, 45b]</sup>; <sup>[c]</sup> in Tetrahydrofuran, -60°C, die lg  $\epsilon$ -Werte sind dem Spektrum in Cyclohexan entnommen<sup>[14, 43c]</sup>.

Die Elektronenspektren der Heptafulvene zeigen ebenfalls den Einfluss der Substituenten an C-8 auf die Lage der einzelnen Übergänge. In Tabelle 3 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen **2a**, **2b** und **3b** aufgelistet. Das unsubstituierte Heptafulven **2a** weist drei Bandengruppen auf. Die längstwellige Bande ( $\lambda_{\max} = 423$  nm) hat den kleinsten Extinktionskoeffizienten. Nach Berechnungen ist dem längstwelligsten Übergang vorwiegend der HOMO-LUMO-Übergang (<sup>1</sup>B<sub>2</sub>) mit Polarisierung in Richtung der y-Achse zuzuordnen<sup>[17, 18, 28]</sup>. Bei kürzeren Wellenlängen tritt eine Bande mit  $\lambda_{\max} = 279$  nm und deutlich grösserem Extinktionskoeffizienten auf. Diese Bande entspricht einem Übergang, der in Richtung der z-Achse (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) polarisiert ist. Weitere intensitätsstarke Banden schliessen sich zu kürzeren Wellenlängen an.



Die längstwellige Bande im Elektronenspektrum von **3b** ist mit  $\lambda_{\max} = 437$  nm im Vergleich zu **2a** um 14 nm bathochrom verschoben. Charakteristisch für diese Bande ist wiederum die niedrige Intensität. Weitere intensitätsschwache und breite Banden reichen bis über 620 nm; sie könnten mit Assoziationsphänomenen zusammenhängen. Die kürzerwelligen Banden von **3b** liegen bei  $\lambda_{\max} = 306$  und 235 nm<sup>[43c]</sup>. Teilweise aus der Reihe fällt die Verbindung **2b**: Im langwelligen Bereich ist eine starke Bande ( $\lambda_{\max} = 382$  nm) zu beobachten, deren Übergangsmoment somit nach der langen Achse (z-Achse) gerichtet sein muss. Offensichtlich wird bei diesem Übergang Elektronendichte vom Ring zum

exocyclischen Kohlenstoffatom verschoben. Die Schulter bei 398 nm im Spektrum von **2b** kann dem Übergang mit HOMO-LUMO-Anteil zugeordnet werden. Dies weist sodann auf die, wenn auch geringfügige, Verminderung der Energielücke in **2a** und **3b** im Vergleich zu **2b** hin. Die Substituenten an C-8 bewirken wie erwartet eine deutliche bathochrome Verschiebung für den Übergang mit <sup>1</sup>A<sub>1</sub>-Symmetrie: **2a** 279 nm, **3b** 306 nm, **2b** 382 nm.

Zusammenfassend lässt sich aus den Elektronenspektren die Schlussfolgerung ziehen: Die Substituenten an C-8 haben einen zwar kleinen, aber signifikanten Einfluss auf die längstwellige Bande der Heptafulvene. Die Differenzen der Absorptionsmaxima (**2b/2a**:  $\Delta\lambda_{\max} = 25$  nm; **2a/3b**:  $\Delta\lambda_{\max} = 14$  nm) lassen auf eine Verminderung der Differenz der Grenzorbitalenergien beim Gang von den Heptafulvenen mit normaler Ringpolarisation (Kategorie I) zu den Verbindungen mit inverser

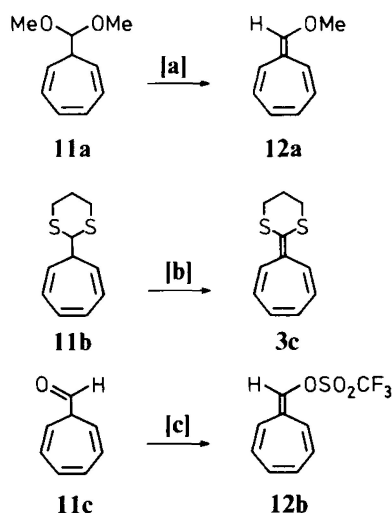
Ringpolarisation (Kategorie II) schliessen. Die gefundenen Substituenteneffekte werden als Hinweis für die Bildung bootförmiger Siebenringe bei den elektronenreichen Heptafulvenen gewertet.

#### 4. Herstellung und Stabilität elektronenreicher Heptafulvene

Die vereinfachte Vorstellung, dass bei elektronenreichen Heptafulvenen mit der Erhöhung der Elektronendichte im Siebenring die magische Zahl von 8  $\pi$ -Elektronen annähernd erreicht wird, fände durch thermische Instabilität eine Bestätigung. Dies ist nicht der Fall. Im Vergleich zum unsubstituierten Heptafulven **2a** sind die Verbindungen mit Acceptor-Substituenten an C-8 wie auch die entsprechenden Verbindungen mit Donor-Substituenten deutlich stabiler. Beispielsweise kann **3b** bis über 160°C erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Schwierigkeiten bei der Herstellung der elektronenreichen Heptafulvene bereiten die kinetischen Stabilitäten von Vor- oder Zwischenstufen. Cycloheptatriene mit einem starken Acceptor-Substituenten an C-7 erfahren Ringverengung zu Benzolderivaten und dürfen deshalb als Zwischenstufen bei der Synthese nicht durchlaufen werden<sup>[29]</sup>.

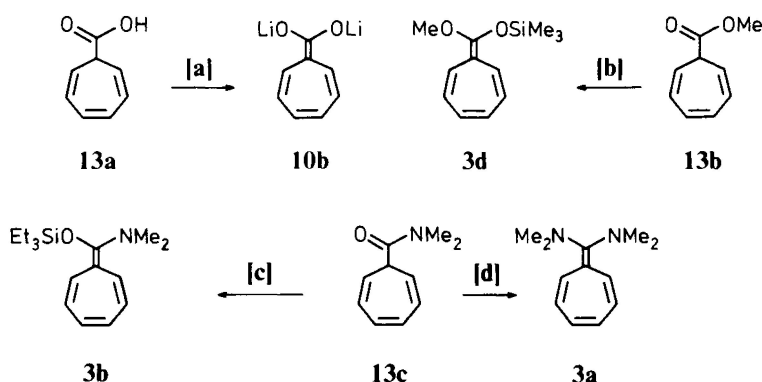
Als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der elektronenreichen Heptafulvene eignen sich Cycloheptatrien-Derivate auf der Oxidationsstufe der Aldehyde oder der Carbonsäuren<sup>[14, 30]</sup>. Ausgehend vom Acetal **11a**<sup>[14, 30c]</sup> bzw. dem Thiocetal **11b**<sup>[14, 30a]</sup> wurden **3c** und **12a** in guten Ausbeuten erhalten. Aldehyd **11c** ist chemisch labil<sup>[31]</sup> und für synthetische Zwecke wenig geeignet, deshalb konnte das Trifluormethansulfonat (Triflat) **12b** auch nur in geringer Ausbeute erzeugt werden (Schema 6); die Isolierung von **12b** ist bisher nicht gelungen<sup>[32]</sup>. Die Herstellung der Keten-Derivate **3a**, **3b**, **3d** und **10b** aus den Cycloheptatrien-Derivaten **13** ist nach den in Schema 7 angegebenen Verfahren durchweg mit guten Ausbeuten möglich<sup>[50]</sup>.

Schema 6. Synthese der elektronenreichen Heptafulvene **3c**, **12a** und **12b**.



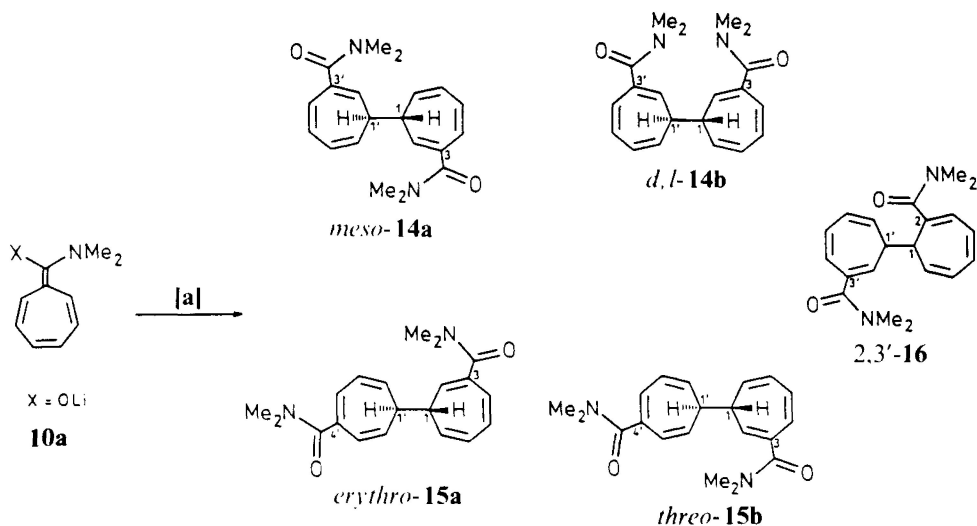
<sup>[a]</sup> LiN(*i*-Pr)<sub>2</sub>, THF. <sup>[b]</sup> 1) Thermolyse; 2) Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>; 3) NEt<sub>3</sub>. <sup>[c]</sup> 1) KH, DME; 2) Bis(trifluormethansulfonsäure)anilid.

Schema 7. Synthese der elektronenreichen Heptafulvene **3a**, **3b**, **3d** und **10b**.



<sup>[a]</sup> *n*-BuLi, THF. <sup>[b]</sup> 1) LiN(*i*-Pr)<sub>2</sub>, THF; 2) ClSiMe<sub>3</sub>. <sup>[c]</sup> 1) LiN(*i*-Pr)<sub>2</sub>, THF; 2) ClSiEt<sub>3</sub>. <sup>[d]</sup> Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

Schema 8. Oxidative Dimerisierung von Lithium-8-(*N,N*-dimethylamino)heptafulven-8-olat (**10a**).



[a] I<sub>2</sub>, THF; Rohausbeute 100%; Isomerenverhältnisse: **14a**:**14b**:**15(a + b)**:**16** = 22.5:19.5:45:10.

5. Das Reaktionsverhalten

Die Umpolung des π-Systems, die dennoch vorhandene thermodynamische Stabilität und die zu erwartende Reaktivität gegenüber elektrophilen Agentien empfehlen die elektronenreichen Heptafulvene als Synthesebausteine in der Siebenringchemie. Reaktionswege führen zu mehrfach substituierten Cycloheptatrienen, zu Vinylheptafulvenen, zu Hydroazulenen und zu Azulenen. Die folgenden Beispiele sollen den Anwendungsbereich abstecken: Stereochemisch spezifisch funktionalisierte Hydroazulene und Norcaranderivate<sup>[33]</sup>, neue photochrome und thermochrome Siebenringverbindungen<sup>[34]</sup>, disubstituierte Bicycloheptatriene<sup>[35]</sup>, mehrfach substituierte Azulene und Heteroazulene<sup>[36]</sup>, Elektronentransfer-Moleküle mit nichtalternierender Topologie und Chinon-Teilstrukturen<sup>[37]</sup>, Diphenochinone mit Azulen-Teilstrukturen<sup>[38]</sup> und chirale Bischinone<sup>[39]</sup>.

Im folgenden ist der Zusammenhang zwischen dem Substitutionsmuster der Verbindungen und dem Reaktionsverhalten exemplarisch dargestellt.

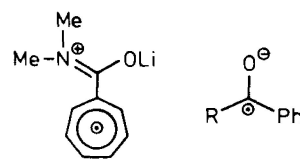
Lithium-8-(*N,N*-dimethylamino)heptafulven-8-olat (**10a**) und 8-Methoxyheptafulven (**12a**) reagieren mit Iod auf unterschiedliche Weise: Aus **12a** entstehen höhermolekulare Produkte durch Polymerisation von **12a**, während **10a** ein Gemisch der stereoisomeren und konstitutionsisomeren Bicycloheptatriene **14-16** ergibt (Schema 8). Zwischenstufe bei der Bildung von **14-16** ist das Radikalkation **17a**.

Ein persistentes Radikal-Kation vergleichbarer Struktur wurde durch Oxidation von 12,12-Bis(dimethylamino)dibenzo[*a,e*]heptafulven hergestellt und ESR-spektroskopisch identifiziert. Die Anellierung der beiden Benzolringe erschwert in diesem Fall die Dimerisierung als Folgereaktion<sup>[40]</sup>. Die Bildung von **14-16** aus **10a** und polymerer Verbindungen aus **12a** wirft die Frage nach dem Reaktionsverhalten der primär entstehenden Radikalkationen auf. In erster Näherung kann die unterschiedliche Chemo-selektivität mit den Stabilitäten dieser Zwischenstufen in Zusammenhang gebracht werden. **10a** hat aufgrund seines hochliegenden HOMO die grössere Tendenz zur Abgabe eines Elektrons und dann auch die bessere Stabilisierung der positiven Ladung und damit des Radikalkations **17a**. Eine Folgereaktion

mit einem zweiten Radikalkation oder mit **10a** und anschließende Übertragung eines Elektrons unter Bildung von **14-16** wird dadurch möglich. Das aus **12a** entstehende Radikalkation **17b** ist reaktiver und verbindet sich direkt mit **12a**, wobei die Bildung höhermolekularer Produkte eingeleitet wird<sup>[41]</sup>.

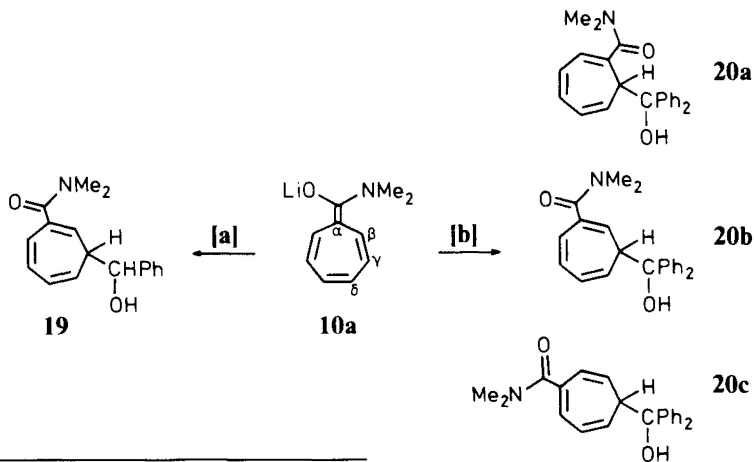
Bei den Umsetzungen der Tetraenolate **10** mit Carbonylverbindungen ist das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **10a** mit Benzaldehyd (**18a**) und mit Benzophenon (**18b**) besonders aufschlussreich (Schema 9)<sup>[42]</sup>. C-C-Verknüpfungen sind an den α-, β-, γ- und δ-Positionen möglich<sup>[43]</sup>. Benzaldehyd reagiert mit dem Heptafulvenolat ausschliesslich an C-2 (γ-Produkt); die beiden Stereoisomere **19** entstehen im Verhältnis 65:35. Bei der Umsetzung von **10a** mit Benzophenon werden drei Regioisomere (**20a**, **20b** und **20c**) gebildet. Das regiochemische Verhalten ist also dem bei der oxidativen Dimerisierung von **10a** ähnlich. Demnach sollte die Reaktion von **10a** mit Benzophenon über ein Radikalionenpaar nach einem SET-Mechanismus ablaufen. Dieses Radikalionenpaar wird erwartungsgemäss besser stabilisiert bei der Reaktion von Benzophenon im Vergleich zu der Reaktion von Benzaldehyd (Schema 10)<sup>[44,51]</sup>.

Schema 10

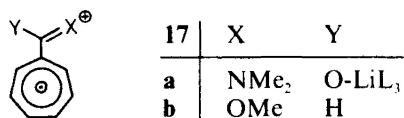


Umsetzungen der Heptafulvenolate mit Alkylhalogeniden oder Epoxiden führen durchweg zur Reaktion an der α-Position<sup>[45]</sup>. Anders die Umsetzung von Dilitium-heptafulven-8,8-diolat (**10b**) mit Tropylium-tetrafluoroborat (**21**): In diesem Fall entsteht ein Produktgemisch, das wiederum auf die intermediäre Bildung von Radikalspezies hindeutet (Schema 11)<sup>[43]</sup>. Im ersten Reaktionsschritt bildet

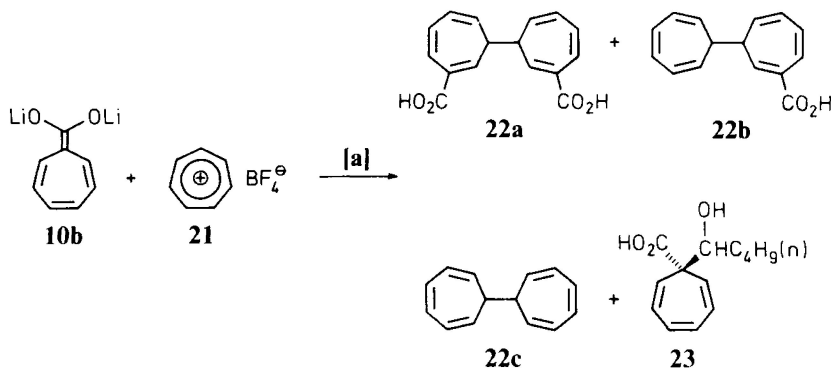
Schema 9. Reaktionen von Amidienolat **10a** mit Benzaldehyd (**18a**) und mit Benzophenon (**18b**).



[a] Benzaldehyd **18a**, THF. [b] Benzophenon **18b**, THF.

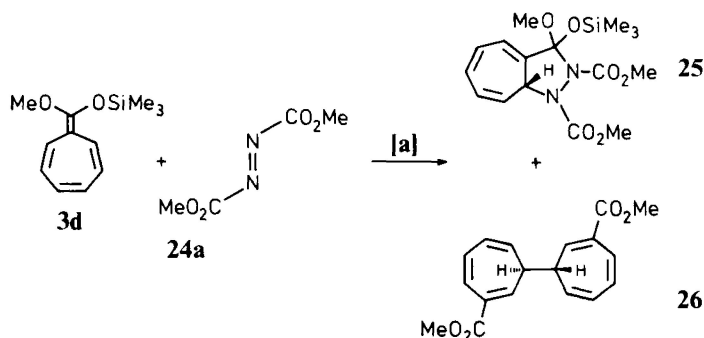


Schema 11. Umsetzung von Dilithium-heptafulven-8,8-diolat (**10b**) mit Tropylium-tetrafluorborat (**21**).



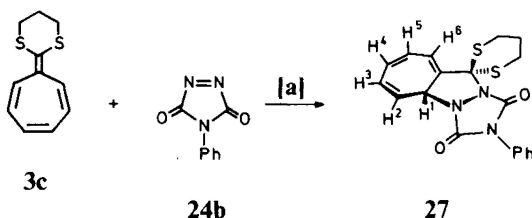
[a] In DMF, -78°C; Gesamtausbeute 90%; die Produkte entstehen in den Verhältnissen **22a:22b:22c:23** = 1.5:4.3:1:2.3.

Schema 12. Reaktion von 8-Methoxy-8-trimethylsiloxyheptafulven (**3d**) mit Azodicarbonsäuredimethylester (**24a**).



[a] In 1,2-Dichlorethan, Raumtemperatur.

Schema 13. [8 + 2]-Cycloaddition von 8,8-(Trimethylendithio)heptafulven (**3c**) mit 4-Phenyltriazolindion (**24b**).



[a] In Dichlormethan, -65°C.

sich nach einem SET-Mechanismus ein Cycloheptatrienyl-Radikal und das Radikal-Kation von **10b**. Die sich anschließende C-C-Verknüpfung führt zu **22a-c** (Schema 11). Unter den gewählten Reaktionsbedingungen entsteht ausserdem die

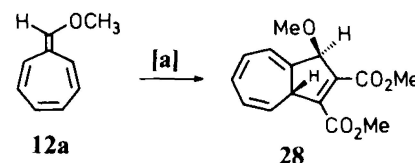
Hydroxycarbonsäure **23** als Folgeprodukt der Umsetzung von **10b** mit Butyraldehyd, welcher in einer vorgelagerten Reaktion aus Dimethylformamid (DMF) und Butyllithium gebildet wird<sup>[46]</sup>. **23** existiert bei Raumtemperatur im schnell äquilibrieren-

den Gleichgewicht zwischen dem Cycloheptatrien- und dem Norcaradien-Valenzisomer<sup>[43a,47]</sup>.

Untersuchungen des Zusammenhangs von Substituenten an C-8 der Heptafulvene und deren Reaktion mit Dienophilen ergeben:

- 1. Cycloadditionsreaktionen mit elektrophilen Dienophilen ausreichender Reaktivität erfolgen nach dem [8 + 2]-Modus.
- 2. Nach einer qualitativen Abschätzung sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Donorstärke der Substituenten an C-8. Bisher konnte bei Umsetzungen von Polyenophilen mit 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven **3a** keine [8 + 2]-Cycloaddition beobachtet werden. Dies deckt sich nur teilweise mit dem mittels Störungstheorie abgeleiteten kovalenten Term der Reaktivitätsbeeinflussung<sup>[48]</sup>, denn kleinere Unterschiede der Grenzorbitalenergien (HOMO des Heptafulvens und LUMO des Polyenophils) sollten zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Allerdings ergibt sich auch, dass mit steigender Donorstärke der Substituenten an C-8 der Atomorbital-Koeffizient von C-8 des HOMOs sich verringert. Der Wechselwirkungsterm wird demnach kleiner<sup>[49]</sup>.
- 3. Weitere Informationen über die Abhängigkeit des Reaktionsablaufs von den Substituenten an C-8 liefert die Umsetzung von **3d** mit Dimethylazoester **24a**. Neben dem als Hauptprodukt entstehenden Cycloaddukt **25** wird der Bicycloheptatrienyldicarbonsäureester **26** isoliert (Schema 12)<sup>[31d,33b]</sup>.
- 4. Die Umsetzung von 8,8-(Trimethylendithio)heptafulven (**3c**) mit dem Triazolindion **24b** ergibt das Tetrahydroazulen **27** in 90% Ausbeute (Schema 13)<sup>[30a,33b]</sup>.
- 5. 8-Methoxyheptafulven (**12a**) ist am vielseitigsten als 8π-Synthon verwendbar: Mit Polyenophilen werden Hydroazulene mit recht unterschiedlicher Funktionalisierung im Fünfring zugänglich. Acetylendicarbonsäuredimethylester (**24c**) reagiert mit hoher Stereoselektivität unter Bildung des Diastereomers **28** (Schema 14)<sup>[30c,33]</sup>. Regiospezifität, und geringe Stereoselektivität werden bei der Umsetzung von **12a** mit Benzylidenmalonodinitril (**24d**) beob-

Schema 14. [8 + 2]-Cycloaddition von 8-Methoxyheptafulven (**12a**) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**24c**).



[a] Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**24c**), in Dichlormethan, Raumtemperatur.

achtet<sup>[1,36a]</sup> (Schema 15): Es entstehen die drei Diastereomere **29a-c**. Im Gegensatz dazu reagieren Chinone mit 8-Methoxyheptafulven **12a** meist regionspezifisch unter direkter Bildung konstitutionsisomerer Acenazulendione<sup>[37b]</sup>.

Die Reaktionsweisen der elektronenreichen Heptafulvene sind in Schema 16 zusammengefasst. Die Substituenten an C-8 in den Heptafulvenen haben einen starken Einfluss auf das Reaktionsverhalten – wie bereits der grosse Hückel-Koeffizient für C-8 im höchsten besetzten Molekülorbital des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs **2** signalisiert. Im Falle starker Donor-Substituenten, d.h. bei Verbindungen mit energetisch hochliegendem HOMO, erfolgt die Produktbildung über die durch Einelektron-Transfer entstehenden Radikal-Kationen. Die Radikal-Kationen führen zur oxidativen Dimerisierung. In Abhängigkeit vom Elektrophil können dabei ausschliesslich Dimerisierungsprodukte entstehen (wie bei der Umsetzung des Amidolats **10a** mit Iod) oder es können mehrere Reaktionswege in Konkurrenz treten (wie die unter 3. beschriebene Umsetzung zeigt). Es folgt daraus: Bei den Umsetzungen der elektronenreichen Heptafulvene weichen die Reaktionsabläufe über paramagnetische und über diamagnetische Zwischenstufen energetisch sehr wenig voneinander ab. Auf das gesamte Reaktionsverhalten passt demzufolge eine mechanistische Interpretation, deren endgültige Bestätigung zukünftigen quantitativen Untersuchungen vorbehalten bleibt:

Bevorzugter Schritt bei der Reaktion der elektronenreichen Heptafulvene mit Elektrophilen ist der Einelektron-Transfer. Die dabei entstehenden Radikal-Kationen und Radikal-Anionen verhalten sich entsprechend den bereits in den Ausgangsverbindungen vorgezeichneten und auch in den Radikal-Ionenpaaren geltenden Stabilitätsverhältnissen. In Abhängigkeit von den Donor-Substituenten und den elektrophilen Reaktionspartnern resultieren intra- oder intermolekulare Folgereaktionen. Die [8 + 2]-Cycloaddition kann als spezieller Grenzfall in dieses Konzept eingeordnet werden.

6. Ausblick

Ein wichtiges und interessantes Kriterium für die Kennzeichnung der elektronischen Verhältnisse chemischer Verbindungen ist die Energielücke zwischen den Grenzorbitalen. Insbesondere Verbindungen mit kleiner HOMO-LUMO-Differenz zeichnen sich durch aussergewöhnliche Eigenschaften aus, wie folgende Beispiele zeigen: Bei der Verminderung der HOMO-LUMO-Lücke verschiebt sich die Lichtabsorption langwellig und kann bis in den NIR-Bereich wandern. Ebenfalls wird die thermische Besetzung von Triplett-Zuständen bei kleineren Differenzen der Grenzorbitalenergien möglich. Änderungen der magnetischen und elektronischen Eigenschaften ergeben sich daraus. Charakteristisch ist auch, dass die Verringerung der

HOMO-LUMO-Lücke zu einer starken Beeinflussung von NMR-Parametern führt. Ausserdem korrelieren die Redoxpotentiale mit den Energien der Grenzorbitale, d.h. bei einer Verminderung der Eigenwertdifferenz der Grenzorbitale ist näherungsweise mit kleineren Werten für die Differenz der Redoxpotentiale ( $E_{ox} - E_{red}$ ) zu rechnen. Dies wirkt sich auf das Gleichgewicht



zwischen den diamagnetischen und den paramagnetischen Spezies aus. Mit abnehmender Potentialdifferenz nimmt die Gleichgewichtskonstante  $K$  zu, die Ladungstrennung wird verstärkt.

Die erwähnten molekularen Eigenschaften können, auf Makromoleküle übertragen, kooperative Prozesse begünstigen und damit unkonventionelle Materialien mit aussergewöhnlichen elektrischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften ergeben.

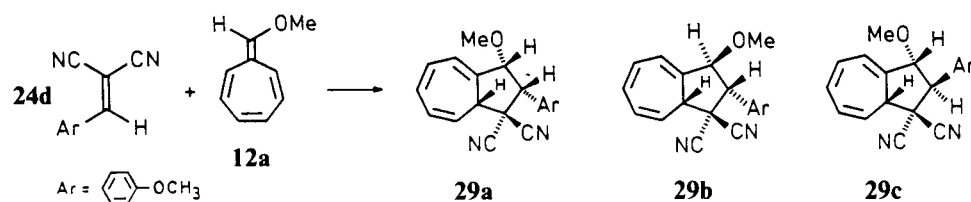
Eine Annäherung der Grenzorbitalenergien kann erreicht werden durch die molekulare Symmetrie, durch die entsprechende Elektronenkonfiguration und durch Einführung geeigneter Substituenten. Zur Untersuchung der Phänomene ist allerdings die Bearbeitung möglichst verschiedener Strukturtypen notwendig.

Im vorliegenden Beitrag wird der Frage nachgegangen, wie sich die formalen Änderungen der HOMO-LUMO-Lücke durch Substitution auf die Struktureigenschaften und auf die Reaktivitäten auswirken. Als Formalismus für die Übersetzung der molekularen Topologie in Energiewerte wird das Hückel-Modell verwendet. Ausgewählte Substituenten werden dabei an Positionen eingefügt, die in einem Grenzorbital einen hohen Atomorbital-Koeffizienten aufweisen und im anderen Grenzorbital einen Koeffizienten möglichst nahe dem Wert Null. Befindet sich für diesen Fall der grosse Koeffizient im höchsten besetzten Molekülorbital, so wird diese Position mit der Donorgruppe verknüpft.

Auf die Heptafulvenchemie übertragen, kommt man so zu den elektronenreichen Heptafulvenen. Die Reaktivität dieser Verbindungen ist mit derjenigen des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs vergleichbar, ihre thermodynamische Stabilität ist jedoch grösser. Beim Reaktionsverhalten der elektronenreichen Heptafulvene werden Prozesse mit SET-Mechanismen vorrangiger. Die Zunahme der thermodynamischen Stabilität führen wir auf eine bootförmige Verdrillung zurück.

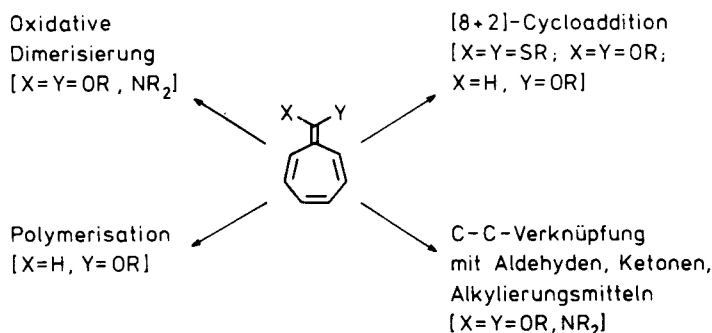
*Besonderer Dank gilt meinen Mitarbeitern. Ihre Beiträge sind im Literaturverzeichnis aufgeführt.*

Schema 15. Umsetzung von 8-Methoxyheptafulven (**12a**) mit Benzylidenmalonodinitril (**24d**).



[4] In Acetonitril; Produktverhältnisse **29a:29b:29c** = 65.5:23:12.

Schema 16. Chemoselektivität der elektronenreichen Heptafulvene.



- [1] J. Daub, S. Gierisch, T. Knöchel, E. Salbeck, G. Maas, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1151.
- [2] Übersichten: a) H. Hopf, *Angew. Chem.* 96 (1984) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 948; b) M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York (1975); c) G. Pattenden, in J. F. Stoddart (Ed.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 1, p. 171, Pergamon Press, Oxford (1979).
- [3] Theoretische und mechanistische Aspekte zu diesem Thema: a) S. S. Shaik, *Prog. Phys. Org. Chem.* 15 (1985) 197; b) A. Pross, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 212; c) M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 1; d) W. Kaim, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 436.
- [4] a) J. Daub, International Symposium on Aromaticity, Dubrovnik (1979); b) erste Untersuchungen: K. M. Rapp, Dissertation, Universität Regensburg (1977).
- [5] D. J. Bertelli, *Top. Nonbenzenoid Aromatic Chem.* 1 (1973) 29; b) P. A. Straub, D. Meuche, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 517; c) M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 685; d) B. A. Hess Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 305; e) R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander, W. von Philipsborn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 551; f) I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1692; g) W. C. Herndon, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1459.
- [6] Vgl. K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Völpel, *Angew. Chem.* 75 (1963) 35.
- [7] Übersichten: a) E. D. Bergmann, *Chem. Rev.* 68 (1968) 41; b) T. Nozoe, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 239; c) H. Prinzbach, *ibid.* 28 (1971) 281; d) Y. Kitahara, *ibid.* 44 (1975) 833; e) D. Lloyd: *Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam (1984); f) P. Yates, *Adv. Alicyclic Chem.* 2 (1968) 59; g) «Carbocyclische  $\pi$ -Elektronensysteme», in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V/2c, Thieme, Stuttgart (1985); G. Becker, S. 467; K. P. Zeller, S. 504; T. Asao, M. Oda, S. 710.
- [8] Über Eigenschaften und Synthesen von **1a**: a) H. Schaltegger, M. Neuenschwander, D. Meuche, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; b) E. Sturm, K. Hafner, *Angew. Chem.* 76 (1964) 862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 749.
- [9] K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* 678 (1964) 39.
- [10] Über Eigenschaften von **2a**: a) loc. cit.<sup>[7a]</sup>; b) W. von E. Doering, D. W. Wiley, *Tetrahedron* 11 (1970) 183; c) W. K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1099.
- [11] a) T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka, N. Shishido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 34 (1961) 1384; b) K. Hafner, H. W. Riedel, M. Danielisz, *Angew. Chem.* 75 (1963) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 215.
- [12] Einige strukturell verwandte Verbindungen sind bekannt: a) H. Junek, G. Uray, G. Zuschlag, *Liebigs Ann. Chem.* (1983) 154; b) R. Gompper, K.-P. Bichlmayer, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2879; c) R. B. King, M. Singh Saran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 851; d) R. R. Mehta, V. L. Pardini, J. H. P. Utlis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1982) 2921.
- [13] a) W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp, P. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2977; b) J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2643; c) vgl. auch K. Kato, Y. Kitahara, N. Morita, T. Asao, *Chem. Lett.* (1977) 873.
- [14] W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1154.
- [15] Messungen und Berechnungen von Dipolmomenten: **2a**: 0.477 D<sup>[16]</sup>, berechnete Werte zwischen 0.5 und 1.0 D<sup>[17-19]</sup>; **2b**: 7.5 D (exp.)<sup>[20]</sup>, 6.1 D (ber.)<sup>[17]</sup>; Polarisierung entlang C-7-C-8 mit positivem Pol im Siebenring und negativem Pol an C-8; Berechnungen mit einer PPP-Version führten zu gleichen Werten für **2a** und **2b**, bei **3a** ist die Polarisierung umgekehrt<sup>[21]</sup>.
- [16] A. Bauder, C. Keller, M. Neuenschwander, *J. Mol. Spectrosc.* 63 (1976) 281.
- [17] G. Buemi, F. Zuccarello, A. Raudino, *J. Mol. Struct.* 76 (1981) 137.
- [18] T. Nakajima, S. Katagiri, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 35 (1962) 910.
- [19] A. Tajiri, N. Ohmichi, T. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 2347.
- [20] M. Yamakawa, H. Watanabe, T. Mukai, T. Nozoe, M. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5665.
- [21] U. Seitz, Dissertation, Universität Regensburg (1987).
- [22] H. Shimanouchi, T. Ashida, Y. Sasada, M. Kakudo, I. Murata, Y. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39 (1966) 2322.
- [23] J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2631.
- [24] W. Bauer, T. Laube, D. Seebach, *Chem. Ber.* 118 (1985) 764.
- [25] K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 939
- [26] M. Kataoka, T. Ohmae, T. Nakajima, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 358.
- [27] Das Substitutionsmuster von **4b** entspricht dem von Verbindungen mit grösseren Differenzen der Grenzorbitalenergien (Verbindungen der Kategorie I).
- [28] a) T. Nakajima, S. Katagiri, *Mol. Phys.* 7 (1964) 149; b) J. Koutecký, P. Hochman, J. Michl, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2439; c) J. E. Bloor, B. R. Gilson, N. Brearley, *Theor. Chim. Acta* 8 (1967) 35; d) K. D. Warren, J. R. Yandle, *ibid.* 12 (1968) 279; e) R. D. Brown, F. R. Burden, G. R. Williams, *Aust. J. Chem.* 21 (1968) 1939; f) H. Kashiwagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 624; g) Z. Yoshida, T. Kobayashi, *ibid.* 45 (1972) 316; h) F. Marschner, H. Pohle, *Tetrahedron* 34 (1978) 105; i) G. Buemi, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 119 (1980) 1.
- [29] a) W. Betz, J. Daub, K. M. Rapp, *Liebigs Ann. Chem.* (1974) 2089; b) S. Hünig, B. Ort, *Angew. Chem.* 96 (1984) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 237.
- [30] a) K. M. Rapp, J. Daub, *Tetrahedron Lett.* 17 (1976) 2011; b) 18 (1977) 227; c) A. Hasenhündl, K. M. Rapp, J. Daub, *Chem. Lett.* (1979) 597; d) zu Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexen von **12a** vgl. Z. Goldschmidt, Y. Bakal, *J. Organomet. Chem.* 179 (1979) 197.
- [31] a) R. Grigg, J. Hayes, A. Sweeney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1971) 1248; b) M. Balci, H. Fischer, H. Günther, *Angew. Chem.* 92 (1980) 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 301; c) G. Strukul, P. Viglino, R. Ros, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) 307; d) W. Pickl, Dissertation, Universität Regensburg (1983).
- [32] K. Ritter, Dissertation, Universität Tübingen (1985).
- [33] a) J. Daub, T. Knöchel, *Liebigs Ann. Chem.* (1984) 773; b) J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1836.
- [34] a) J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem.* 96 (1984) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 960; b) loc. cit.<sup>[23]</sup>.
- [35] W. Bauer, J. Daub, E. Eibler, A. Gieren, V. Lamm, H. Lotter, *Chem. Ber.* 117 (1984) 809.
- [36] a) A. Bäuml, J. Daub, W. Pickl, W. Rieger, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1857; b) G. Märkl, E. Seidl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 95 (1983) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 879; c) loc. cit.<sup>[31d]</sup>.
- [37] a) J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2408; b) J. Bindl, T. Burgemeister, J. Daub, *Liebigs Ann. Chem.* (1985) 1346; c) J. Bindl, J. Salbeck, J. Daub, *Chimia* 39 (1985) 360.
- [38] J. Bindl, T. Burgemeister, J. Daub, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4934.
- [39] a) J. Bindl, G. Pilidis, J. Daub, *Angew. Chem.* 96 (1984) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 314; b) J. Daub, L. Jakob, J. Salbeck, Y. Okamoto, *Chimia* 39 (1985) 393.
- [40] a) C. Trieschmann, Dissertation, Universität Regensburg (1982); b) H. Bock, R. Roth, J. Daub, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 771; c) J. Daub, E. Pirzer, C. Trieschmann, A. Merz, *ibid.* B39 (1984) 1586; d) R. Hahn, Dissertation, Universität Regensburg, in Vorbereitung.
- [41] Mögliche Reaktionswege, z. B. Radikal-Radikal-Dimerisierung oder Radikal-Substrat-Kupplung und anschließende Oxidation, siehe: O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* 20 (1984) 55.
- [42] a) P. Ponti, unveröffentlicht; b) I. Aurbach, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1985).
- [43] a) W. Bauer, Dissertation, Universität Regensburg (1982); b) W. Bauer, J. Daub, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4773; c) W. Bauer, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg (1978).
- [44] Über SET bei einer Aldol-Reaktion: E. C. Ashby, J. N. Argyropoulos, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 472.
- [45] a) T. Knöchel, Dissertation, Universität Regensburg (1985); b) E. Salbeck, U. Winhart, unveröffentlicht.
- [46] a) E. A. Evans, *J. Chem. Soc.* (1956) 4691; b) S. S. Pizey, *Synthetic Reagents*, Vol. 1, p. 71, Wiley, New York (1974).
- [47] W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp, J. J. Stezowski, *Chem. Ber.* 115 (1982) 99.
- [48] a) H. Fujimoto, K. Fukui, in G. Klopman (Ed.): *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, Wiley-Interscience, New York (1974), p. 23; b) G. Klopman, *ibid.*, p. 55.
- [49] Vgl. auch loc. cit.<sup>[33b]</sup>.
- [50] Anmerkung bei der Korrektur: Einen neuen Syntheseweg zu elektronenreichen Heptafulvenen beschrieben vor kurzem R. Brückmann, G. Maas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1782.
- [51] Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Umsetzung von **10a** mit Benzil entstehen sowohl Verbindungen vom Aldoltyp (vergleichbar mit Struktur **20**) als auch die Bicycloheptatriene **14-16**: H. Schmuck, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1987).