

Dreistündiges Erhitzen von (3) (20 mmol) mit Selen (0,13 mol) auf 260–265 °C und anschließendes einstündiges Erhitzen auf 300–310 °C ergab (4), das nach Chromatographie an basischem Al₂O₃ mit Benzol/Chloroform (20:1) in 80 % Ausbeute weitgehend rein in blaßgelben Kristallen anfällt. Nach Umkristallisieren aus Benzol liegt (4) analysenrein vor und zeigt die in [2] angegebenen NMR- und UV-Daten.

Trimethyloxonium-fluoroborat in Dichlormethan überführt (4) glatt in (5) (Ausbeute 84 %). (5) (1 mmol) läßt sich durch Erhitzen (1,5 Std., 265 °C) mit Kaliumjodid (16 mmol) in Triäthylenglykol (100 ml unter Stickstoff) in (4) zurückverwandeln (Ausbeute 50 % nach Chromatographie).

Durch 30 min Kochen von (3) (10 mmol) mit Quecksilber(II)-acetat^[5] (41 mmol) in Eisessig (200 ml) läßt sich (5) unmittelbar gewinnen: Die abgekühlte, filtrierte Lösung wird mit 100 ml Wasser und 25 ml Tetrafluoroborsäure (d = 1,22) versetzt. Beim fraktionierenden Einengen im Vakuum fällt zunächst eine orange Verbindung unbekannter Konstitution (Fp = 274–276 °C) aus, danach (5) (Ausbeute 20 %). Das Elektronenspektrum von (5) zeigt drei strukturierte Banden, deren langwellige gegenüber der von (4) um 32 nm bathochrom verschoben ist. Die blaue Fluoreszenz von (4) wird beim Übergang in (5) wesentlich verstärkt. Im NMR-Spektrum erscheinen erwartungsgemäß drei Singulets. (5) nimmt in Acetonitril oder Dimethylformamid bei –0,43 Volt reversibel ein Elektron auf^[6]. Das grüne Radikalkation ist durch ein EPR-Spektrum mit Hyperfeinstruktur nachweisbar^[7].

Daten der neuen Verbindungen: (NMR-Spektren-Angaben in ppm, TMS = 0). (1): ab 130 °C Zers.; NMR (D₂O): 2,55 (12 H), S; 7,70 (4 H), S; (2): Fp > 350 °C; NMR (Trifluoressigsäure): 3,28 (6 H), S; 8,52 (4 H), S; IR (Nujol): 1670, 1660, 1583 cm⁻¹; (3): Fp = 237–239 °C (geschlossenes Röhrchen); NMR (Trifluoressigsäure): 4,52 (8 H), M; 7,22 (4 H), S; 8,18 (breit, 2 H); (4): Fp = 283–284 °C (geschlossenes Röhrchen), [2]: 304–306 °C; (5): Fp > 330 °C; NMR (D₆-Dimethylsulfoxid): 4,95 (6 H), S; 8,97 (4 H), S; 10,37 (4 H), S.

Eingegangen am 2. August 1968 [Z 849]

[*] Dr. E. F. Lier, Prof. Dr. S. Hünig und Dr. H. Quast
Institut für Organische Chemie der Universität
89 Würzburg, Röntgenring 11

[1] S. Hünig u. J. Groß, *Tetrahedron Letters* 1968, 2599.

[2] W. Jenny u. H. Holzrichter, *Chimia* 22, 247 (1968).

[3] Erwähnt von S. F. Nelsen, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5925 (1967).

[4] W. L. Mosby, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3348 (1953).

[5] Zur Methode vgl. N. J. Leonard, A. S. Hay, R. W. Fulmer u. V. W. Gash, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 439 (1955); J. Knabe, *Arch. Pharmaz.* 292, 652 (1959).

[6] Gegen Ag/AgCl; Leitsalz N(C₂H₅)₄BF₄; vgl. das Erratum in *Tetrahedron Letters* 1968, Nr. 39.

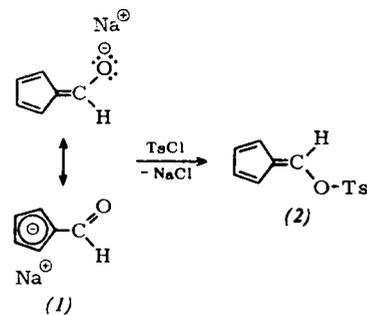
[7] Messungen von Dr. D. Scheutzow.

Eine einfache Synthese substituierter Fulvene aus 6-Fulvenyl-tosylaten

Von K. Hafner, W. Bauer und G. Schulz[*]

6-Dimethylamino-fulven^[1] und seine Derivate eignen sich als Ausgangsprodukte für die Darstellung nichtbenzoider cyclisch konjugierter π -Elektronensysteme^[2]. In der Umsetzung von 6-Fulvenyl-tosylaten mit nucleophilen Partnern fanden wir ein einfaches Verfahren zur Einführung funktioneller Gruppen in die 6-Stellung des fulvenoiden Systems.

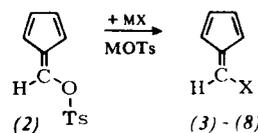
Während Natrium-formylcyclopentadienid (1)^[3] mit dem Vilmsmeier-Komplex aus Dimethylformamid und Dimethylsulfat^[4] oder mit Kohlendioxid unter C-Acylierung den 6-Dimethylamino-fulven-2-carbaldehyd bzw. die 6-Hydroxyfulven-2-carbonsäure liefert, beobachtet man bei der Umsetzung mit Acyl-halogeniden die Bildung von O-Acylierungsprodukten^[5]. Mit Tosylchlorid reagiert (1) in Äther bei –5 °C zum 6-Fulvenyl-tosylat (2) [Ausbeute: 60 %; gelbe



Nadeln (aus Äther) vom Zers.-P. 47–48 °C; UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} = 226 nm (log ϵ = 4,11), 261 (4,34), 358 (2,51); NMR-Spektrum in CCl₄: τ = 2,25 (2 H), D, und τ = 2,70 (3 H), D, τ = 3,80 (4 H), M, τ = 7,64 (3 H), S].

Analog lassen sich aus Natrium-1-formylindenid und Kalium-9-formylfluorenid^[6] das 1-Indenylidenmethyl-tosylat (Benzofulvenyl-tosylat) [Ausbeute 63 %; schwachgelbe Blättchen (aus Äthanol) vom Fp = 97–99 °C; UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} = 227 nm (log ϵ = 4,53), 305 (3,82), 314 (3,90), 326 (4,79), NMR-Spektrum in CDCl₃: τ = 2,75 (11 H), M, τ = 7,67 (3 H), S] bzw. das 9-Fluorenylidenmethyl-tosylat (Dibenzofulvenyl-tosylat) gewinnen [Ausbeute: 50 %; schwachgelbe Kristalle (aus Äthanol) vom Fp = 103–105 °C; UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} = 223 nm (log ϵ = 4,69), 228 (4,71), 247 (4,47), 257 (4,72), 274 (4,18), 283 (4,19), 300 (4,12), 313 (4,15); NMR-Spektrum in CDCl₃: τ = 2,4 (13 H), M, τ = 7,65 (3 H), S^[7]].

Mit sekundären Aminen, Alkoholaten, Carbanionen sowie Natriumazid reagiert das 6-Fulvenyl-tosylat (2) bereits unterhalb 0 °C unter C–O-Spaltung – vermutlich nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus – zu den an C-6 substituierten Fulvenen (3)–(8).



Verb.	M	X	Ausb. (%)	Fp (°C) Sdp. (°C/Torr)	UV(n-Hexan) λ_{\max} (nm) (log ϵ)	NMR (τ)
(3)	K	(C ₆ H ₅)CH ₃ N	51	65–66	336 (4,59)	2,45–2,9 (6 H), M; 3,27–3,73 (4 H), M; 6,38 (3 H), S
(4)	K	(C ₆ H ₅) ₂ N	39	95–96	301 (4,04) 351 (4,48)	2,4–2,98 (11 H), M; 3,6–4,02 (3 H), M; 5,0 (1 H), M
(5)	K	1-Carbazolyl	28	99–101	236 (4,69) 286 (4,17) 371 (4,37)	1,9–2,92 (9 H), M; 3,4–3,72 (4 H), M
(6)	K	(CH ₃) ₂ CO	20	60/10 ⁻³	280 (4,32) 284 (4,32) 349 (2,68)	3,0 (1 H), S; 3,48–4,04 (4 H), M; 8,6 (9 H), S
(7) [8] (8)	Li Na	C ₆ H ₅ N ₃	50	ca. –40	296 (4,44)	3,4 (1 H), S; 3,5–4,0 (4 H), M

Entsprechend (2) reagieren auch dessen Benzo- und Di-benzo-Derivate mit nucleophilen Agentien. 1-Indenylidenmethyl-tosylat liefert mit Natriumazid in wäßrigem Methanol, Acetonitril oder Aceton das 1-Azidomethylinden (Azidobenzofulven) [Ausbeute: 21 %; schwachgelbe Nadeln (aus Petroläther) vom Fp = 76–78 °C (Zers.); UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} = 236 nm (log ϵ = 3,97), 274 (4,40), 283 (4,49), 333 (4,25), 346 (4,12)] und 9-Fluorenylidenmethyl-to-

sylat das 9-Azidomethylen-fluoren (Azidodibenzofluoren)^[9] [Ausbeute: 57 %; gelbe Nadeln (aus Petroläther) vom Fp = 88–90 °C (Zers.); UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} = 227 nm ($\log \epsilon$ = 4,55), 233 (4,60), 246 (4,43), 253 (4,47), 263 (4,59), 280 (3,99), 290 (4,14), 302 (4,22), 325 (4,41), 337 (4,36)].

6-Fulvenyl-tosylat (2):

Zur Suspension von 11,6 g Natrium-formylcyclopentadienid (1) in 100 ml Äther tropft man bei –5 °C unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 16 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 150 ml Äther. Nach 5 Std. wird der unlösliche Rückstand unter Stickstoff abfiltriert, die rote ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über geglühtem Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unter Stickstoff chromatographiert man den roten, öligen Rückstand an Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe III) mit Äther, wobei sich eine gelbe Zone eluieren läßt. Das Eluat wird unter Stickstoff weitgehend eingeeengt und auf –50 °C abgekühlt. Dabei erhält man 15 g (60 %) (2) als wärme- und autoxidationsempfindliche, gelbe Nadeln, die sich bei 47 bis 48 °C zersetzen.

6-Azido-fulven (8):

Eine Lösung von 12,8 g 6-Fulvenyl-tosylat (2) in 120 ml Methanol wird bei 0 °C unter Stickstoff mit einer Lösung von 6,5 g Natriumazid in 30 ml Wasser versetzt. Anschließend wird 4 Std. bei –5 °C gerührt. Man fügt Wasser zu und äthert aus. Der Äther wird im Vakuum unter Stickstoff entfernt und der rote, ölige Rückstand an Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe III) mit Petroläther (40–60 °C) chromatographiert. Man erhält ein rotes Öl, das durch Kondensation in eine tiefgekühlte Falle 3 g (50 %) 6-Azido-fulven (8) liefert, eine bis ca. –40 °C kristalline, gelbrote Verbindung. (8) zersetzt sich bei Raumtemperatur und zeichnet sich durch Photolabilität sowie Luftempfindlichkeit aus.

Eingegangen am 15. Juli 1968 [Z 832]

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. W. Bauer und Dr. G. Schulz
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[2] K. Hafner, R. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 123 (1963); K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. 79, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 451 (1967); U. Müller-Westerhoff u. K. Hafner, Tetrahedron Letters 44, 4341 (1967).

[3] K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 678, 39 (1964).

[4] H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961).

[5] G. Schulz, Dissertation, Universität München, 1965.

[6] W. Wislicenus u. M. Waldmüller, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 786 (1909).

[7] W. Bauer, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1968.

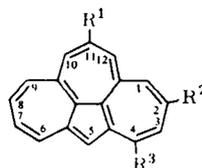
[8] E. Sturm u. K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 749 (1964).

[9] 9-Azidomethylen-fluoren wurde jüngst auch von G. Smolinsky u. C. A. Pryde (J. org. Chemistry 33, 2411 (1968)) aus 9-Brommethylen-fluoren und Natriumazid hergestellt.

Azulen[8,8a,1,2-def]heptalen

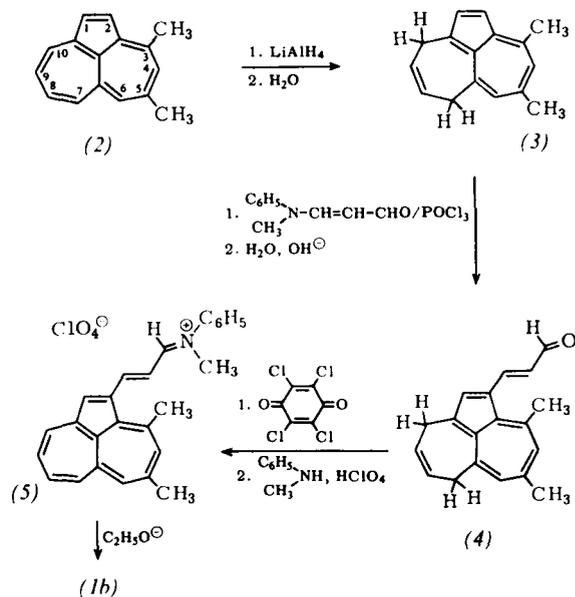
Von K. Hafner, G. Hafner-Schneider und F. Bauer[*]

Die Darstellung von Methyl-Derivaten des noch nicht bekannten Azulen[8,8a,1,2-def]heptalens (Dicyclohept[cd-ij]-azulen) (1a) gelingt mit Hilfe eines einfachen Synthesepinzips, das sich mehrfach bereits bei der Herstellung polycyclisch konjugierter nichtbenzoider Systeme bewährte^[1],



- (1a), R¹ = R² = R³ = H
(1b), R¹ = CH₃, R² = R³ = H
(1c), R¹ = R² = R³ = C(CH₃)₃

Ausgehend von 3,5-Dimethyl-aceptylen (2)^[2] ist das 11-Methyl-azulen[8,8a,1,2-def]heptalen (1b) durch basenkatalysierte intramolekulare Cyclisierung des Aldimmoniumperchlorats (5) zugänglich. (5) läßt sich nicht durch Vilsmeier-Reaktion aus (2) und 3-N-Methyl-anilinoacrolein/POCl₃ bereiten, da (2) von elektrophilen Agentien bevorzugt in 1- sowie 4- bzw. 9- und 6- bzw. 7-Stellung substituiert wird^[3]. Man gelangt jedoch zu (5) über das 3,5-Dimethyl-7,10-dihydro-aceptylen (3), das durch partielle Hydrierung von (2) mit LiAlH₄ in siedendem Tetrahydrofuran mit 65 bis 70 % Ausbeute erhalten wird [dunkelblaue Nadeln vom Fp 74–76 °C (aus Petroläther)^[4]]. Als Azulen-Derivat wird (3)



von elektrophilen Agentien ausschließlich an C-2 substituiert. Mit 3-N-Methylanilino-acrolein/POCl₃ in Tetrahydrofuran und anschließender alkalischer Hydrolyse liefert (3) das Propenal (4) [Ausb.: 81 %; dunkelgrüne Nadeln vom Fp = 150–151 °C (aus Essigester)^[5]], dessen Dehydrierung mit Chloranil in siedendem Benzol 3-(3,5-Dimethyl-aceptylen-2-yl)acrolein ergibt [Ausb.: 68 %; rotbraune Nadeln vom Fp = 109–110 °C (aus Essigester)^[5]]. Die Umsetzung mit N-Methylanilin und 70-proz. Perchlorsäure in Tetrahydrofuran führt mit 98 % Ausbeute zum Aldimmoniumperchlorat (5) (schwarze Kristalle, Zers.-P. > 230 °C), das in siedendem Äthanol in Gegenwart von Natriumäthanolat intramolekular zum thermisch beständigen Kohlenwasserstoff (1b) kondensiert [Ausb.: 7 %; dunkelgrüne Nadeln vom Fp = 115–116 °C (aus Petroläther); Trinitrobenzol-Addukt: schwarze Nadeln vom Fp = 182–184 °C (aus Äthanol)].

Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, UV- und NMR-Spektren dienen der konstitutionellen Sicherung von (1b). Das strukturierte Elektronenspektrum von (1b) (in n-Hexan) zeigt Absorptionsmaxima bei 233 nm ($\log \epsilon$ = 4,40), 276 (4,53), 299 (4,88), 337 (3,88), 398 (3,67), 507 (Sch), (2,44), 539 (2,27), 583 (2,24), 638 (2,10), 930 (1,64), 1075 (1,74), 1275 (1,72), 1630 (1,40). Die ungewöhnlich langwellige Absorption dieses 18 π -Elektronensystems stimmt mit dem Ergebnis einer SCF-Berechnung hinreichend überein^[6]. Im NMR-Spektrum von (1b) (in CS₂) liegen die Protonensignale bei auffallend hohem Feld. Neben dem Singulett des Fünfring-Protons H⁵ bei τ = 5,42 befindet sich das ABCD-Spektrum der acht Protonen der beiden unsubstituierten Siebenringe