

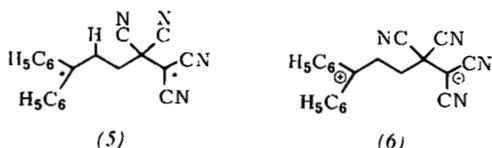
UV-Spektrum [in CH₃OH (λ_{\max} = 259 nm, ϵ = 665)] stützt Struktur (3).

NMR-Spektrum von (4): [in CDCl₃ (60 MHz): τ = 2.80 (10 arom. H/m); zentriert um 4.02 (1 olef. H/t), J = 7.1 Hz; 5.80 (1 aliph. H/s)^[7]; 6.92 (2 allyl. H/d), J = 7.1 Hz. Die Lösungsmittelverschiebung in C₆D₆ ist ungewöhnlich hoch^[8]: τ = 8.17 (aliph. H/s), 7.65 (allyl. H/d)]. Das UV-Spektrum [in Cyclohexan (λ = 234 (Sch), 259 nm, ϵ = 13 600, 15 500^[9])] ist mit Struktur (4) im Einklang.

Eine unabhängige Synthese von (4) unter den angegebenen Bedingungen gelang aus 1,1-Diphenyl-3-propen^[10] in 9-proz. Ausbeute (Reinsubstanz, bezogen auf umgesetztes Olefin) im Sinne einer En-Reaktion^[7, 11].

Das Cycloaddukt (3) oder Umlagerung des Olefins zu 1,1-Diphenyl-1-propen wurden nicht beobachtet.

Cyclopropan setzt sich unter den angegebenen Bedingungen nicht mit (2) um. In benzolischer Lösung reagiert (1) auch bei viertägigem Erhitzen nicht mit Maleinsäureanhydrid (bei 140 °C), Fumarsäurenitril (bei 175 °C) oder 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen (bei 130 °C). (1) erweist sich bei 130 °C



als stabil. Die Bildung von (3) und (4) läßt sich am einfachsten durch die Annahme eines gemeinsamen offenkettigen Zwischenproduktes (5) oder (6) erklären^[2, 11, 12]; Cyclisierung führt zu (3), 1,4-Verschiebung zu (4).

Eingegangen am 9. Januar 1970 [Z 142]

[*] Dr. Th. Martini und Prof. Dr. J. A. Kampmeier
University of Rochester, Department of Chemistry,
Rochester, New York 14627 (USA).

[**] Diese Arbeit wurde vom National Cancer Institute, Public Health Service Research Grant CA-06535, unterstützt.

[1] R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn jr. u. M. Pomerantz, J. Amer. chem. Soc. 90, 4315 (1968).

[2] P. G. Gassmann, K. T. Mansfield u. Th. J. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 91, 1684 (1969), und dort zit. Lit.

[3] A. B. Evin u. D. R. Arnold, J. Amer. chem. Soc. 90, 5330 (1968).

[4] D. S. Magrill, J. Altman u. D. Ginsburg, Israel J. Chem. 7, 479 (1969).

[5] C. L. Bumgardner, J. Amer. chem. Soc. 83, 4420 (1961).

[6] Symmetrisches 12-Linien-Signal mit AA'BB'-Charakter, vgl. F. A. Bovey: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Academic Press, New York 1969, S. 119.

[7] A. M. Lautzenhieser u. P. W. LeQuesne, Tetrahedron Letters 1969, 207, finden ein Tetracyanäthanproton bei τ = 5.33.

[8] L. M. Jackman u. S. Sternhell: Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, 2. Aufl. 1969, S. 105.

[9] UV-Spektrum von 1,1-Diphenyläthylen (n-Heptan): λ = 235.4 (Sch), 248 nm, ϵ = 13 730, 14 270; H. Suzuki, Bull. chem. Soc. Japan 33, 619 (1960).

[10] C. L. Bumgardner, J. Amer. chem. Soc. 83, 4423 (1961).

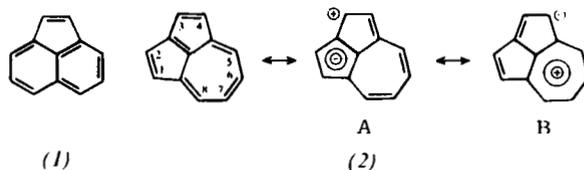
[11] Über En-Reaktionen mit (2) s. H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 556 (1969).

[12] S. Proskow, H. E. Simmons u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 88, 5254 (1966).

Neue Synthese von Aceheptylenen

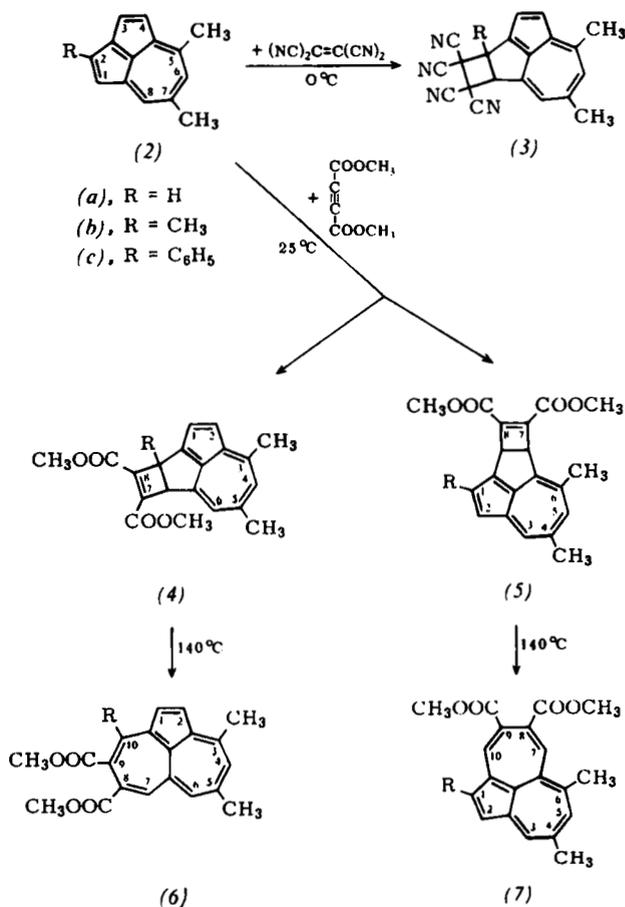
Von Klaus Hafner und Rolf Fleischer^[*]

Wie Acenaphthylen (1) ist auch das isomere Cyclopent[cd]azulen (2) zu 1,2-Cycloadditionen an den Doppelbindungen der fünfgliedrigen Ringe befähigt. Im Gegensatz zu (1) vereinigt sich jedoch (2) — gleich anderen Derivaten des Penta-



lens^[11] — mit Mehrfachbindungssystemen bereits bei 0 °C oder bei Raumtemperatur. Das thermisch labile 12π-Elektronensystem (2) wird dabei in beständige Azulen-Derivate überführt.

Mit Tetracyanäthylen liefert (2a) bei 0 °C als einziges Addukt 60% des Cyclobutan-Derivates (3)^[12]. Acetylendicarbonsäure-dimethylester addiert sich dagegen an (2a) bei 25 °C in Methylchlorid (+1% Triäthylamin, 15 Std.) sowohl in 1,2- als auch 3,4-Stellung unter Bildung von 40% des 3,5-Dimethyl-6b,8a-dihydro-cyclobuta[a]cyclopent[cd]azulen-7,8-dicarbon säure-dimethylesters (4a) (Fp = 112 °C) und 10% des 4,6-Dimethyl-Derivates (5a) (Fp = 143–144 °C)^[13].



(2b) und (2c)^[4] vereinigen sich mit Acetylendicarbon säure-dimethylester nur in 1,2-Stellung zu 71% (4b) (Fp = 141 °C) bzw. 53% (4c) (Fp = 103–104 °C) und 8% des Aceheptylen-Derivates (6c) (Fp = 152 °C).

Röntgenstrukturanalyse^[5] und SCF-Rechnungen^[5, 6] weisen auf eine hohe Bindungsordnung der 1,2- und 3,4-Bindung in (2) und eine Polarisierung im Sinne der Resonanzstrukturen (2A) und (2B) hin. Dies läßt für die Umsetzungen von (2) mit elektronenarmen Alkenen und Alkinen eine zweistufige Cycloaddition mit resonanzstabilisierten dipolaren Zwischenstufen vermuten.

Die thermische Valenzisomerisierung der Addukte (4a), (4b), (4c) und (5a) in siedendem Xylol (1 Std.) führt mit Ausbeuten um 90% zu den Aceheptylenen (6a) (Fp = 150 °C), (6b) (Fp = 147 °C), (6c) (Fp = 152 °C) bzw. (7a) (Fp = 119 bis 120 °C). Die Darstellung von (6) und (7) aus den leicht zugänglichen Cyclopent[cd]azulen ergänzt die älteren Syn-

thesen^[2,7] des tricyclischen 14 π -Elektronensystems. Die Strukturen der Verbindungen (4)–(7) wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichts-Bestimmung, UV- und NMR-Spektren gesichert.

Eingegangen am 23. Dezember 1969 [Z 143a]

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dr. R. Fleischer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] 1,3-Bis(dimethylamino)pentalen [K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, *Angew. Chem.* 79, 414 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 451 (1967)] reagiert mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 0 °C zu 4,8-Bis(dimethylamino)azulen-5,6-dicarbonsäure-dimethylester [V. Orfanos, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968]. Dabei dürfte einer zwei-stufigen Cycloaddition des Enamin-Systems mit dem Alkin zu einem Cyclobuten-Derivat dessen Valenzisomerisierung zum substituierten Azulen folgen. Für die Bildung des 1,2,3,4,5,8-Hexaphenylazulen-6,7-dicarbonsäure-diäthylesters aus Hexaphenyl-pentalen und Acetylendicarbonsäure-diäthylester bei 160 °C [E. LeGoff, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3975 (1962)] schlägt R. B. Woodward [Special Publication Nr. 21, *Chem. Soc. (London)* 1967, 217] eine synchrone [2+8]-Cycloaddition als Primärschritt vor.

[2] K. Hafner u. J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 624, 37 (1959).

[3] Neben (4a) und (5a) entsteht mit 4% Ausbeute ein Dimethylaceptylendicarbonsäure-dimethylester, der vermutlich durch Addition des Acetylenesters an (2a) in 2,2a- oder 2a,3-Stellung gebildet wird.

[4] K. Hafner u. K. F. Bangert, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 98 (1961).

[5] H. J. Lindner, *J. chem. Soc. (London)*, im Druck.

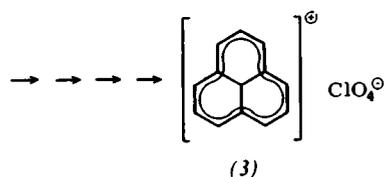
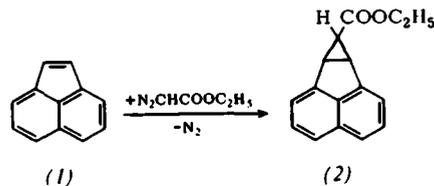
[6] U. Müller-Westerhoff, unveröffentlicht; N. K. DasGupta u. M. A. Ali, *Theoret. chim. Acta* 4, 101 (1966); P. Hochmann, R. Zahradnik u. V. Kvasnička, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 33, 3478 (1968).

[7] K. Hafner, H. Pelster u. H. Patzelt, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 80 (1961); K. Hafner u. G. Schneider, *ibid.* 672, 194 (1964).

Neue Synthese von 2H-Benzazulen

Von Klaus Hafner und Wolfgang Rieper^[*]

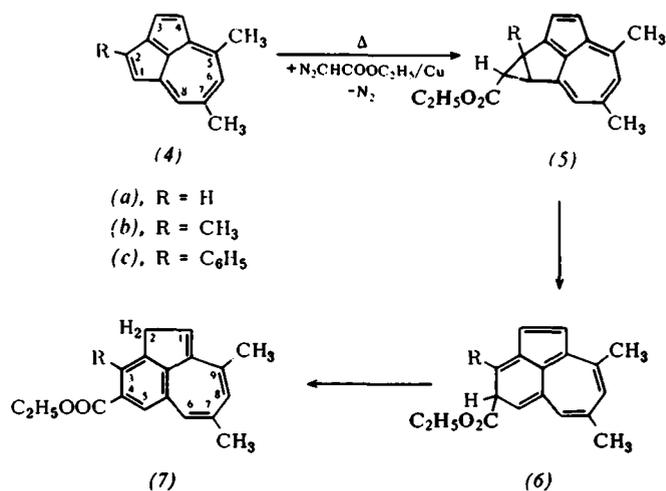
Acenaphthylen (1) vereinigt sich mit dem durch Thermolyse des Diazoessigesters erzeugten Äthoxycarbonyl-carben zum beständigen Cyclopropan-Derivat (2), das in einer mehrstufigen Synthese in das Phenalenium-perchlorat (3) überführt werden konnte^[1]. Analog (1) reagieren auch die Derivate (4a)–(4c) des mit (1) isomeren Cyclopent[cd]azulens



mit Carbenen (Carbenoiden) zu 1,2-Cycloadditionsprodukten. Im Gegensatz zu (2) isomerisieren diese jedoch bereits unter den Reaktionsbedingungen zum bisher nur schwer zugänglichen 2H-Benz[cd]azulen-System (7)^[2], dem als Isomerem des Phenalens Interesse zukommt.

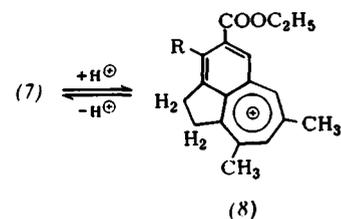
Die kupferkatalysierte Zersetzung von Diazoessigsäure-äthylester in Gegenwart von (4a)^[3] in Methylcyclohexan bei 90–100 °C liefert unmittelbar 55–60% des 7,9-Dimethyl-

2H-benz[cd]azulen-4-carbonsäure-äthylesters (7a) (Fp = 93–94 °C). Einer 1,2-Cycloaddition in 1,2-Stellung von (4a) unter Bildung von (5a) dürfte dessen Valenzisomerisierung zum gekreuzt konjugierten Tricyclus (6a) folgen, der sich unter Wasserstoffverschiebung zu (7a) stabilisiert.



Eine Cycloaddition an der gleichfalls durch hohe Bindungsordnung ausgezeichneten 3,4-Bindung von (4a) wurde nicht beobachtet. Auch bei (4b) und (4c)^[4] findet die Cycloaddition ausschließlich an der 1,2-Bindung unter Bildung von 64% (7b) (Fp = 79–81 °C) bzw. 59% (7c) (Fp = 106 bis 108 °C) (vgl.^[5]) statt.

Im Gegensatz zum 2H-Benz[cd]azulen^[2b] und dessen 7,9-Dimethyl-Derivat^[6] lassen sich (7a), (7b) und (7c) bei Raumtemperatur isolieren und sind unterhalb 0 °C in Abwesenheit von Luftsauerstoff beständig. Gleich dem 3,4,7,9-Tetramethyl-2H-benz[cd]azulen^[2a] bilden sie Trinitrobenzol-Addukte und werden von 70-proz. Perchlorsäure in reversibler Reaktion in 1-Stellung unter Aufhebung des Heptafulven-Systems zu den verbrückten Benzotropylium-Kationen



(8) protoniert. Die Strukturen der Verbindungen (7) wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichts-Bestimmung, UV- und NMR-Spektren gesichert.

Eingegangen am 23. Dezember 1969 [Z 143b]

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

[1] R. Pettit, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1972 (1960).

[2] a) K. Hafner u. H. Schaum, *Angew. Chem.* 75, 90 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 95 (1963); b) V. Boekelheide u. C. D. Smith, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3950 (1966).

[3] K. Hafner u. J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 624, 37 (1959).

[4] K. Hafner u. K. F. Bangert, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 98 (1961).

[5] K. Hafner u. R. Fleischer, *Angew. Chem.* 82, 217 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, Nr. 3, (1970).

[6] W. Rieper, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968. 7,9-Dimethyl-2H-benz[cd]azulen wurde durch Thermolyse von 4-(3,3-Diäthoxypropyl)-6,8-dimethyl-azulen bei 150–180 °C/10⁻⁵ Torr dargestellt und als Trinitrobenzol-Addukt [Fp = 170–171 °C (Zers.)] isoliert.