

gen^[6], führen aber doch zu einer starken Deformierung des bicyclischen Systems. Die Estergruppen sind gegen die Ringe um 30° (1-Stellung) und 25° (2-Stellung) verdreht. Sie sind dabei so angeordnet, daß bei geringster gegenseitiger Annäherung die konjugative Wechselwirkung mit dem Ringsystem am größten wird. Die Bindungslängen und -winkel (Abb. 1b) zeigen die bereits in der Gestalt des Heptalensystems zum Ausdruck kommende Alternanz.

Eingegangen am 11. Dezember 1975 [Z 363b]

CAS-Registry-Nummern:

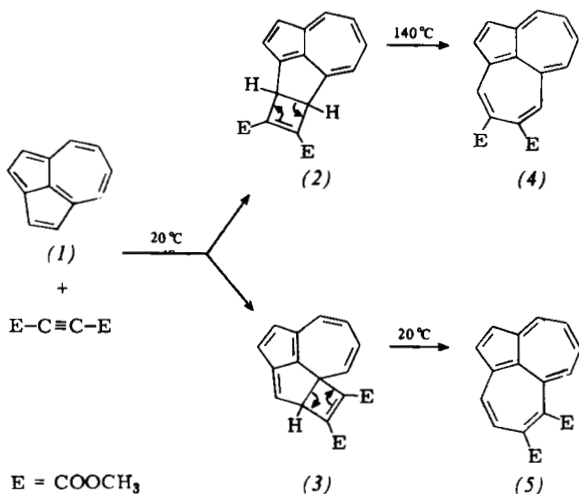
(2): 58150-88-2.

- [1] G. Binsch, Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem. 3, 25 (1971); T. Nakajima, A. Toyota u. H. Yamaguchi, *ibid.* 3, 227 (1971); T. Nakajima, Fortschr. Chem. Forsch. 32, 1 (1972).
 [2] D. J. Bertelli, Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem. 3, 326 (1971).
 [3] E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 86, 777 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 732 (1974); E. Vogel u. J. Ippen, *Angew. Chem.* 86, 778 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 734 (1974); E. Vogel u. F. Hogrefe, *Angew. Chem.* 86, 779 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 735 (1974).
 [4] K. Hafner u. H. Diehl, *Angew. Chem.* 88, 124 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 2 (1976). Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Hafner und Herrn Dipl.-Ing. H. Diehl für die Überlassung der Kristalle.
 [5] G. B. Sheldrick u. E. Oeser, unveröffentlicht. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der TH Darmstadt durchgeführt.
 [6] H. J. Lindner, K. Hafner, M. Römer u. B. v. Gross, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 731, zit. Lit.

1,4-Dipolare Cycloadditionsreaktionen des Cyclopent[cd]azulens^[**]

Von Herbert Diehl und Klaus Hafner^[*]

Cycloadditionen von nichtbenzoiden carbo- und heterocyclisch konjugierten π -Elektronensystemen mit geeigneten Partnern bieten einen einfachen Zugang zu bislang nur schwer oder überhaupt nicht darstellbaren Ringsystemen^[1]. So reagiert zum Beispiel das inzwischen leicht zu bereitende Cyclopent[cd]azulen (1)^[2] mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bereits bei Raumtemperatur zu 75% des 1:1-Adduktes (2) (blaugrüne Blättchen, Fp=104–105°C)^[3], dessen thermische Valenzisomerisierung in siedendem Xylol 95% des 4,5-Aceheptylendicarbonsäure-dimethylesters (4) (braune Kristalle, Fp=97–98°C) liefert. Die Bildung geringer Mengen

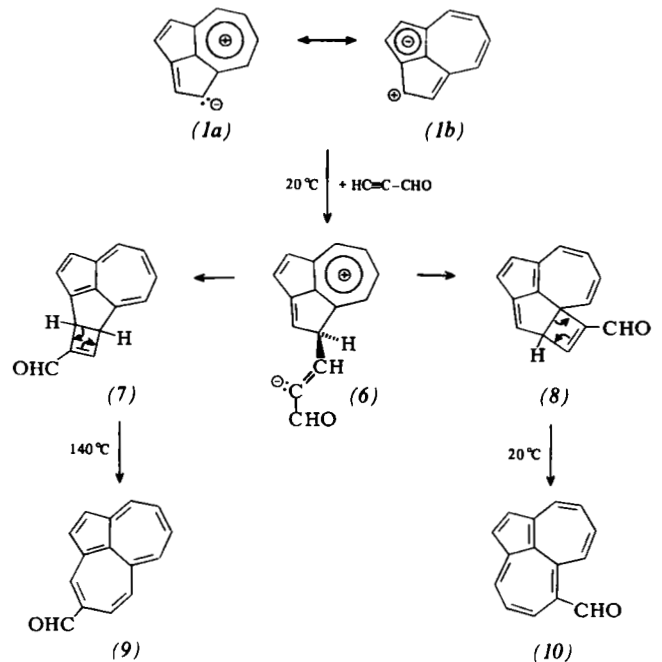


[*] Dipl.-Ing. H. Diehl und Prof. Dr. K. Hafner
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 15, 6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

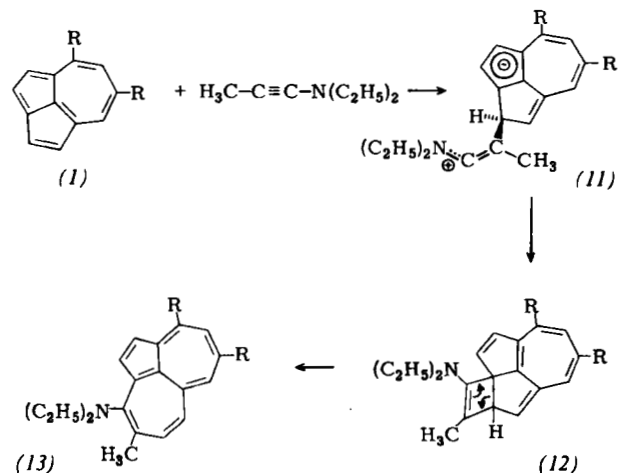
des isomeren 5,6-Diesters (5) neben (2) steht im Einklang mit Ergebnissen früherer Untersuchungen^[4]. Vermutlich resultiert (5) aus dem offenbar bereits bei 20°C unbeständigen Primäraddukt (3). Die Bildung von (2) und (5) ließ für die Cycloaddition von (1) mit Alkinen einen zweistufigen, über einen resonanzstabilisierten 1,4-Dipol führenden Mechanismus vermuten. Die Lösungsmittelabhängigkeit^[5] dieser Cycloaddition sowie Orientierungsphänomene bei den Reaktionen von (1) mit elektronenarmen und elektronenreichen unsymmetrischen Alkinen bestätigen diese Erwartung.

Mit Propionaldehyd reagiert (1) in Dichlormethan bei 20°C über die sich zunächst bildende dipolare Zwischenstufe (6) rasch zu den Addukten (7) (Ausb. 76%, blaues Öl) und (8), das infolge hoher Ringspannung sogleich eine Valenzisomerisierung zu 3% 6-Aceheptylencarbaldehyd (10)^[6] (rotbraune Nadelchen, Fp=65–66°C) erleidet. (7) läßt sich dagegen erst bei 140°C (siedendes Xylol, 1 h) in 90% des isomeren 4-Carbaldehyds (9)^[6] (gelbbraune Kristalle, Fp=75–76°C) überführen.



Merisierung zu 3% 6-Aceheptylencarbaldehyd (10)^[6] (rotbraune Nadelchen, Fp=65–66°C) erleidet. (7) läßt sich dagegen erst bei 140°C (siedendes Xylol, 1 h) in 90% des isomeren 4-Carbaldehyds (9)^[6] (gelbbraune Kristalle, Fp=75–76°C) überführen.

Mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin hingegen vereinigt sich (1) sowie dessen 5,7-Dimethyl-Derivat (R=CH₃) im Sinne der Resonanzstruktur (1b) über die dipolare Zwischenstufe



(11) (R=H bzw. CH₃) ausschließlich zum Addukt (12), das sogleich unter Öffnung des Cyclobutenrings das Aceheptylen-

Derivat (13) (R = CH₃): gelbbraunes Öl, Fp des 1,3,5-Trinitrobenzol-Derivats = 173–174 °C ergibt^[7].

Eingegangen am 11. Dezember 1975 [Z 363c]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 209-86-9 / (2): 58150-77-9 / (3): 58150-78-0 /
 (4): 58150-79-1 / (5): 58150-80-4 / (7): 58150-81-5 /
 (8): 58150-82-6 / (9): 58150-83-7 / (10): 58150-84-8 /
 (12) (R = CH₃): 58150-85-9 / (13) (R = CH₃): 58150-86-0 /
 Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5 /
 Propionaldehyd: 624-67-9 / *N,N*-Diethyl-1-propinylamin: 4079-68-9 /
 5,7-Dimethyl-Derivat von (1): 58150-87-1.

- [1] K. Hafner, H. Diehl u. H. U. Süss, *Angew. Chem.* 88, 121 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 2 (1976); vgl. auch K. Hafner, J. Häring u. W. Jäkel, *Angew. Chem.* 82, 132 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 159 (1970); K. Hafner u. W. Rieper, *Angew. Chem.* 82, 218 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 248 (1970); K. Hafner, *J. Heterocycl. Chem.*, im Druck.
- [2] K. Hafner, K.-P. Meinhardt u. W. Richarz, *Angew. Chem.* 86, 235 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 204 (1974).
- [3] Die Struktur aller beschriebenen Substanzen wurde durch Elementaranalyse, UV-, NMR- und MS-Spektren gesichert.
- [4] K. Hafner u. R. Fleischer, *Angew. Chem.* 82, 217 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 247 (1970); K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 28, 153 (1971).
- [5] H. Diehl, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1976.
- [6] (9) und (10) können durch direkte Vilsmeier-Formylierung des Aceheptylens mit Dimethylformamid/Phosphorylchlorid neben 1-Aceheptylencarbaldehyd (55%) in 27 bzw. 12%, Ausbeute erhalten werden.
- [7] Das aus (1), R = H, resultierende (13), R = H, geht mit dem Inamin rasch eine weitere Cycloaddition zu 3-Diethylamino-4,10-dimethyl-benzo[*a*]cyclopent[*cd*]azulen (grüne Blättchen, Fp = 97 °C) ein (vgl. K. Hafner, H. Diehl u. W. Richarz, *Angew. Chem.* 88, 125 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 2 (1976)).

Cycloadditionsreaktionen des Aceheptylens – Eine einfache Synthese von Dicyclopent[*ef,kl*]heptalenen^[**]

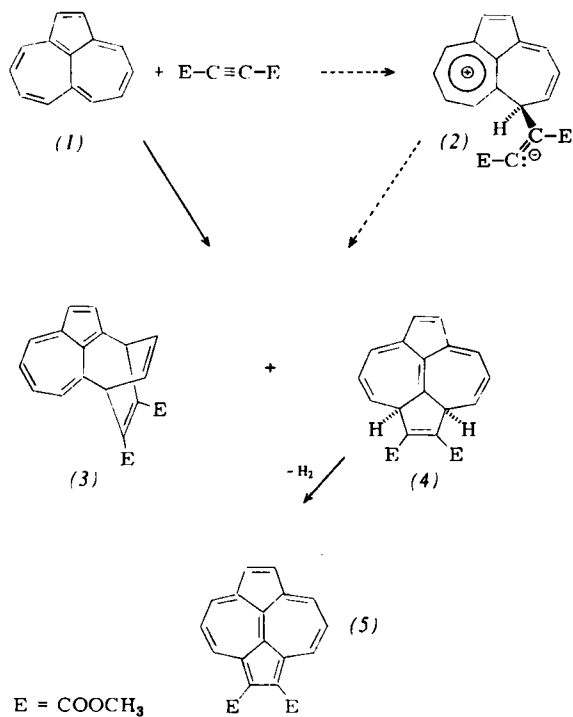
Von Klaus Hafner, Herbert Diehl und Winfried Richarz^[*]

Wie Pentalen und Azulen^[1] sowie Cyclopent[*cd*]azulen^[2] reagiert das leicht zugängliche Aceheptylen (1)^[3] mit aktivierten Alkinen unter Cycloaddition zu neuartigen polycyclischen Systemen in überraschend einfacher Weise.

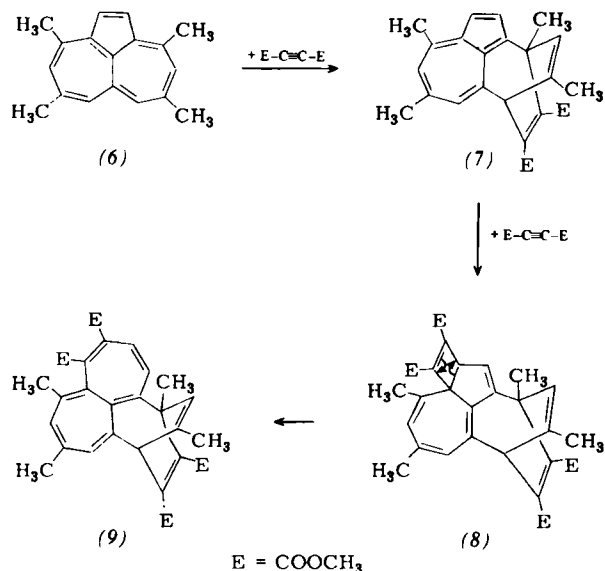
Durch einstündiges Erhitzen von (1) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester im Molverhältnis 1:1 in siedendem Tetralin lassen sich neben 1% des Diels-Alder-Adduktes (3) (blaugrüne Kristalle, Fp = 100–101 °C)^[4, 5] 25% des 1,2-Dicyclopent[*ef,kl*]heptalendicarbonsäure-dimethylesters (5) (gelbbraune Nadeln, Fp = 172–173 °C) gewinnen. (5) resultiert vermutlich aus dem Primäraddukt (4), das wie (3) aus der durch Angriff des elektronenarmen Alkins an der Position höchster Elektronendichte von (1) hervorgehenden dipolaren Zwischenstufe (2) oder aber durch synchrone Cycloaddition gebildet werden kann. Analog (1) reagieren auch 3,5-Dimethyl-^[4] sowie 3,5,8,10-Tetramethylaceheptylen (6)^[6] mit dem Acetylenester, jedoch überwiegt bei diesen die Bildung der Diels-Alder-Addukte vom Typ (3). Bisher war das (5) zugrundeliegende tetracyclische System nur in mehrstufigen Synthesen mit sehr geringen Gesamtausbeuten zugänglich^[7]. Die spektralen Eigenschaften von (5) entsprechen im Rahmen der Vergleichsmöglichkeiten denen des unsubstituierten tetracyclischen Kohlenwasserstoffs.

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. H. Diehl u. Dipl.-Ing. W. Richarz
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 15, 6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Wie Azulen gehen auch die azulenoiden Diels-Alder-Addukte vom Typ (3) bei 200 °C mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester eine dipolare Cycloaddition in 1,8a-Stellung des azulenoiden Teilstücks vom (3) ein. So reagiert das gegenüber (1) elektronenreichere 3,5,8,10-Tetramethylaceheptylen (6)^[6] mit dem Acetylenester im Molverhältnis 1:2 zu 3% des 3,5,8,10-Tetramethyl-Derivats von (5) (hellbraune Nadeln, Fp = 222 °C), 26% des Diels-Alder-Adduktes (7) (blaugrüne Kristalle, Fp = 142–143 °C) und 12% des thermisch beständigen Dienadduktes des noch unbekanntes Cyclohepta[*ef*]heptalens (9) [orangefarbene Nadelchen, Fp = 205–206 °C; UV (Dioxan): λ_{max} = 280 (log ε = 4.16), 292 (4.17), 347 (3.53), 426



(3.15)]. Der primären Bildung des 1:1-Adduktes (7) folgt hierbei eine zweite Cycloaddition zum Addukt (8), dessen Valenzisomerisierung unter Cyclobutenringöffnung (9) ergibt.

Mit Inaminen reagieren (1) und seine Derivate gleichfalls und mit unerwartet hohen Ausbeuten unter Cycloaddition, jedoch greift hierbei das elektronenreiche Alkin primär an der Position geringster Elektronendichte an. Die Umsetzung von (1) mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin führt vermutlich