

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^[**]

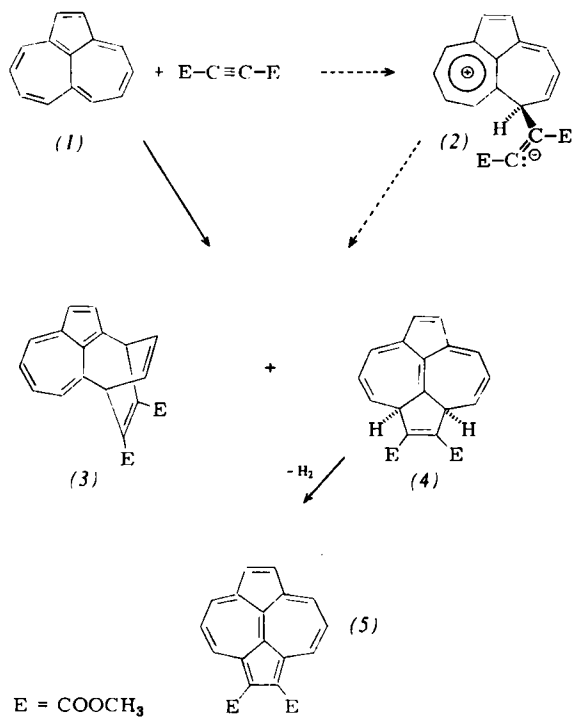
Von Klaus Hafner, Herbert Diehl und Winfried Richarz^[*]

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.

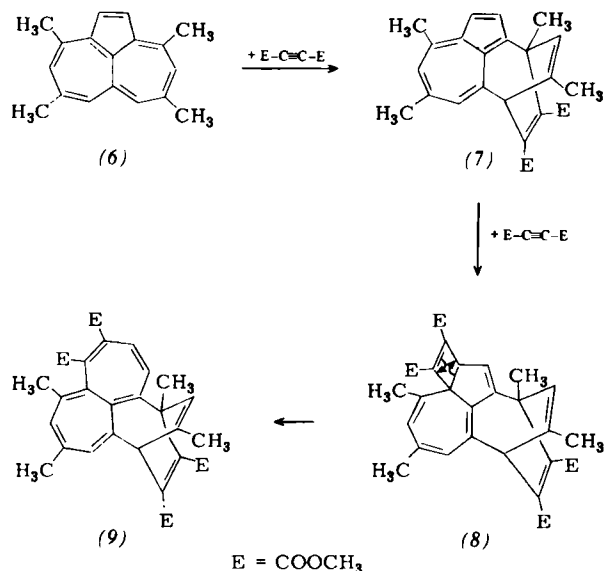
Durch einstündiges Erhitzen von (1) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester im Molverhältnis 1:1 in siedendem Tetralin lassen sich neben 1% des Diels-Alder-Adduktes (3) (blaugrüne Kristalle, Fp = 100–101 °C)^[4, 5] 25% des 1,2-Dicyclopent[*ef,kl*]heptalendicarbonsäure-dimethylesters (5) (gelbbraune Nadeln, 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.

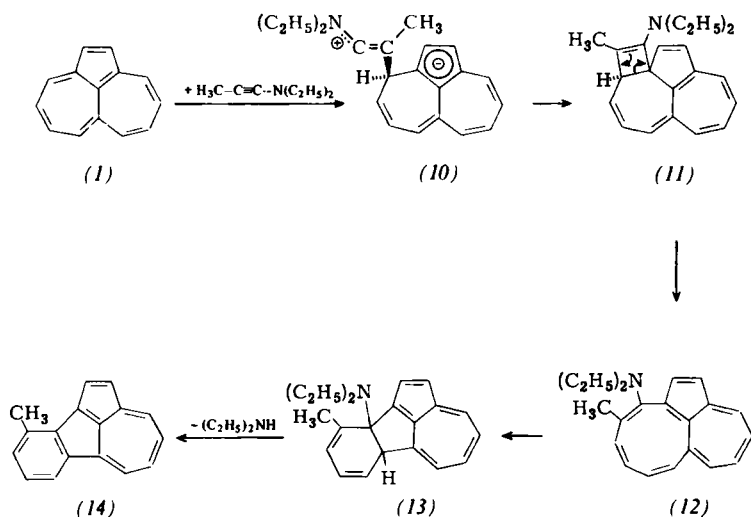


Wie Azulen gehen auch die azulenoiden Diels-Alder-Addukte vom Typ (3) bei 200 °C mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester eine dipolare Cycloaddition in 1,8a-Stellung des azulenoiden Teilstücks vom (3) ein. So reagiert das gegenüber (1) elektronenreichere 3,5,8,10-Tetramethylaceheptylen (6)^[6] mit dem 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 unbekanntem 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

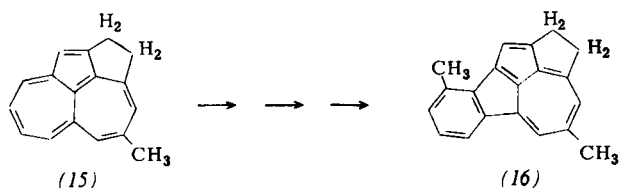


(3.15)]. Der primären Bildung des 1:1-Adduktes (7) folgt hierbei eine zweite Cycloaddition zum Addukt (8), dessen Valenzisomerisierung unter Cyclobutenringöffnung (9) ergibt.

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



über die dipolare Zwischenstufe (10) und das Cycloaddukt (11) zu dem durch Cyclobutenringöffnung resultierenden, thermisch unbeständigen Cyclonona[*cd*]azulen-Derivat (12), dessen erneute Valenzisomerisierung zu (13) und folgende Diethylamin-Abspaltung 75% des bisher nicht zugänglichen 10-Methylbenzo[*a*]cyclopent[*cd*]azulens (14) (gelbbraune Blättchen, $F_p = 136-137^\circ\text{C}$) ergibt^[8]. Analog läßt sich z. B.

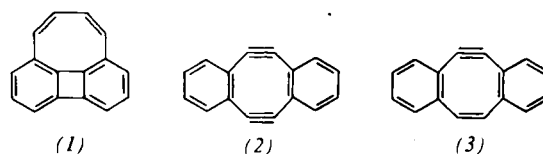


auch der tetracyclische Kohlenwasserstoff (15) in 21% des 4,9-Dimethyl-1,2-dihydrobenzo[1,2]dicyclopent[*cd,ij*]azulens (16) (bronzefarbene Nadeln, $F_p = 144^\circ\text{C}$) überführen.

5,6,9,10-Tetrahydrobenzocycloocten, die einfachste bekannte ungeladene Verbindung mit planarem, konjugiertem, achtgliedrigem Carbocyclus^[1]

Von Henry N. C. Wong und Franz Sondheimer^[*]

Die einzigen bekannten ungeladenen Systeme, die vermutlich planare, konjugierte, achtgliedrige Ringe enthalten, sind die dibenzoanelierten Verbindungen (1)^[2], (2)^[1,3] und (3)^[1]. Wie erwartet erwiesen sich die achtgliedrigen Ringe in diesen Verbindungen als paratrop („antiaromatisch“). Es war wünschenswert, einfachere Derivate dieser interessanten Systeme zugänglich zu machen. Wir beschreiben hier die Synthese des sehr instabilen 5,6,9,10-Tetrahydrobenzocyclooctens („Benzo-1,5-cyclooctadien-3,7-diins“) (5), der einfachsten bisher isolierten Verbindung dieses Typs^[4].



5,10-Dibrombenzocycloocten („3,8-Dibrombenzocyclooctatetraen“) (4) wurde in ca. 10% Gesamtausbeute durch photoinduzierte Bromierung von Biphenylen in Tetrachlorkohlenstoff (500-W-Lampe, 30 min) und anschließende Behandlung der erhaltenen Mischung von Tetra- und Hexabromverbindungen^[6] mit überschüssigem Natriumiodid in Dimethylformamid (4 h bei 50°C)^[7] dargestellt. Zur Dehydrobromierung wurde das in Tetrahydrofuran gelöste Dibromid (4) innerhalb von 30 s bei Raumtemperatur unter Rühren in eine Lösung von Kalium-*tert*-butanolat (6 Äquivalente) in Tetrahydrofuran getropft. Anschließender Zusatz von 2 N Salzsäure, Extraktion mit Ether, Trocknen, Verdampfung unter verringertem Druck bei 0°C , Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) und Elution mit Pentan ergaben das Diacetylen (5). Isolierung und Chromatographie müssen im Hinblick auf die Instabilität von (5) so schnell wie möglich durchgeführt werden (ca. 15 min).

(5) ist ein gelbes Öl, das sich bei 0°C in einigen Minuten zersetzt. Die Verbindung ist auch in Lösung recht instabil, so daß die Bestimmung der Ausbeute und die vollständige

[*] H. N. C. Wong [^{**}] und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[^{**}] H. N. C. W. dankt der Chinese University of Hong Kong für die von ihr vergebene Shell Postgraduate Scholarship.

Eingegangen am 11. Dezember 1975 [Z. 363d]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 209-42-7 / (3): 58150-65-5 / (4): 58150-66-6 /
(5): 58150-67-7 / 3,5,8,10-Tetramethyl-Derivat von (5): 58150-68-8 /
(6): 17597-70-5 / (7): 58150-69-9 / (8): 58150-70-2 /
(9): 58150-71-3 / (11): 58150-72-4 / (12): 58150-73-5 /
(13): 58150-74-6 / (14): 58150-75-7 / (15): 1143-34-6 /
(16): 58150-76-8 / Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5 /
N,N-Diethyl-1-propinylamin: 4079-68-9.

[1] K. Hafner, H. Diehl u. H. U. Süß. *Angew. Chem.* 88, 121 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 2 (1976).

[2] H. Diehl u. K. Hafner. *Angew. Chem.* 88, 124 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 2 (1976).

[3] K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 28, 153 (1971).

[4] (1) und seine Alkylderivate reagieren auch mit Maleinsäureanhydrid und Tetracyanoethylen unter Diels-Alder-Reaktion; K. Hafner u. J. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 624, 37 (1959); K. Hafner u. G. Schneider, *ibid.* 672, 194 (1964).

[5] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen, UV-, NMR- und MS-Spektren erhalten.

[6] Vgl. [3] und K. Hafner, G. Hafner-Schneider u. F. Bauer, *Angew. Chem.* 80, 801 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 808 (1968).

[7] A. G. Anderson, Jr., A. F. Montana, A. A. MacDonald u. G. M. Masada, *J. Org. Chem.* 38, 1445 (1973); *Ch. Jutz u. E. Schweiger, Synthesis* 1974, 193.

[8] 3,5-Dimethyl-[4] und 3,5,8,10-Tetramethylaceheptylen (6) [6] reagieren mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin zu 68% des 3,5-Dimethyl- bzw. zu 92% des 3,5,7,9-Tetramethyl-Derivats von (14).