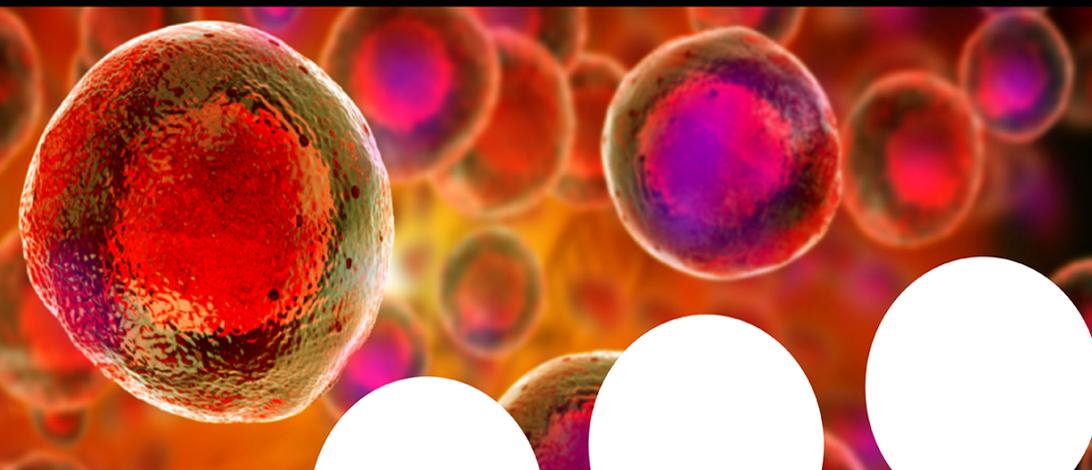


Your research is important and needs to be shared with the world



Benefit from the Chemistry Europe Open Access Advantage

- Articles published open access have higher readership
- Articles are cited more often than comparable subscription-based articles
- All articles freely available to read, download and share.

Submit your paper today.



www.chemistry-europe.org

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON DERIVATEN DES PENTALENS UND HEPTALENS

VON KLAUS HAFNER und JOACHIM SCHNEIDER

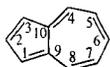
*Herrn Professor Dr. Hans Meerwein in Verehrung und Dankbarkeit
zum 80. Geburtstag gewidmet*

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Eingegangen am 16. Februar 1959

Ausgehend von Immoniumsalzen des 4.6.8-Trimethyl-azulen-1-aldehyds und seines Vinylogen, des 4.6.8-Trimethyl-azulen-1-propenals, wurden durch intramolekulare Kondensation die beiden tricyclischen Kohlenwasserstoffe V und VI dargestellt, die sowohl als Derivate des Pentalens und Heptalens als auch des Azulens aufgefaßt werden können. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der neuen Ringsysteme werden beschrieben.

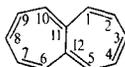
Von den drei möglichen vollständig konjugierten bicyclischen Kohlenwasserstoffen, die nur aus 5- und 7-Ringen aufgebaut sind, ist bis jetzt nur das Azulen (I) bekannt. Das Pentalen (II) und das Heptalen (III) wurden bisher nicht dargestellt.



I



II



III

Im Zusammenhang mit der Vorstellung von der Ursache und dem Wesen des aromatischen Charakters waren die beiden Kohlenwasserstoffe II und III des öfteren Gegenstand theoretischer Überlegungen und das Ziel zahlreicher Syntheseveruche¹⁾.

Im Gegensatz zu der Annahme von R. D. BROWN²⁾, wonach dem Pentalen-System II eine verhältnismäßig hohe Resonanzenergie und eine gewisse Stabilität zukommen soll, vermuten J. W. ARMIT und R. ROBINSON³⁾ sowie D. P. CRAIG⁴⁾, daß das Pentalen aufgrund seiner Feinstruktur keinen aromatischen Charakter haben kann; es besitzt nämlich nur 8 π -Elektronen anstelle der für ein vollaromatisches bicyclisches System, wie z. B. Naphthalin, erforderlichen 10 π -Elektronen. In Übereinstimmung damit verhält sich das von C. T. BLOOD und R. P. LIN-

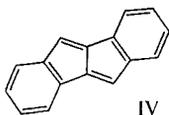
¹⁾ W. BAKER und J. F. W. McOMIE, *Progr. Org. Chemistry* **3**, 44 (1955), und zwar S. 68–76.

²⁾ R. D. BROWN, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 296 (1949); **46**, 146 (1950).

³⁾ J. W. ARMIT und R. ROBINSON, *J. chem. Soc. [London]* **127**, 1604 (1925).

⁴⁾ D. P. CRAIG, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 3175.

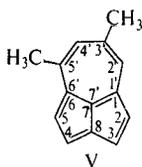
STEAD⁵⁾ dargestellte 1.2;4.5-Dibenzo-pentalen (IV) mehr wie ein Diolefin und nicht wie eine tetracyclische vollaromatische Verbindung. Alle Versuche zur Synthese des Pentalens (II) selbst, bei denen zumeist mehr oder weniger hydrierte Bicyclo-[0.3.3]-octan-Derivate durch Dehydrierung bzw. Abspaltung von Halogenwasserstoff in das konjugierte System übergeführt werden sollten, verliefen erfolglos^{1,6)}.



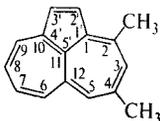
IV

Auch die Synthese des Heptalens (III), dem nach den Vorstellungen D. P. CRAIGS⁴⁾ ebenfalls keine aromatischen Eigenschaften zukommen dürften, war bisher vergeblich versucht worden^{1,7)}.

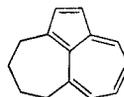
Im Verlauf unserer Untersuchungen über Synthesen bi- und polycyclischer Ringssysteme konnten wir, ausgehend von Azulen-Derivaten, die beiden bislang unbekanntem tricyclischen Kohlenwasserstoffe V und VI darstellen, die aufgrund ihrer Struktur einerseits als Derivate des Pentalens bzw. Heptalens, andererseits als solche des Azulens aufgefaßt werden können.



V



VI



VII

Versuche zur Synthese der Bisnor-Verbindung von VI durch Dehydrierung des 1.8-Tetramethylen-azulens (VII) führten bereits A. G. ANDERSON JR. und S. Y. WANG⁸⁾ sowie S. DEV⁹⁾ durch, ohne jedoch zu dem vollständig konjugierten System zu gelangen.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DES PENTALEN-DERIVATES V

Als geeignetes Ausgangsprodukt für die Synthese des Kohlenwasserstoffs V erwies sich das durch Umsetzung von 4.6.8-Trimethyl-azulen mit Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid entstehende Immoniumsalz VIII¹⁰⁾. Die Beobachtung¹¹⁾, daß die Methyl-Gruppen des 4.6.8-Trimethyl-azulens zur Kondensation mit Carbonyl-Verbindungen befähigt sind — eine Eigenschaft, die allen, an positiv polarisierten 7-Ringen stehenden Methyl-Gruppen zukommen dürfte — ließ eine intramolekulare Kondensation des Immoniumsalzes VIII unter Bildung des tricyclischenamins X aus-

⁵⁾ C. T. BLOOD und R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2263.

⁶⁾ M. GATES und S. P. MALCHICK, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5546 (1957); W. BAKER, J. F. W. McOMIE und T. L. V. ULBRICHT, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4022; W. BAKER, J. F. W. McOMIE, S. D. PARFITT und D. A. M. WATKINS, ebenda **1957**, 4026.

⁷⁾ A. G. ANDERSON JR. und D. O. BARLOW, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6048 (1955).

⁸⁾ A. G. ANDERSON JR. und S. Y. WANG, J. org. Chemistry **19**, 277 (1954).

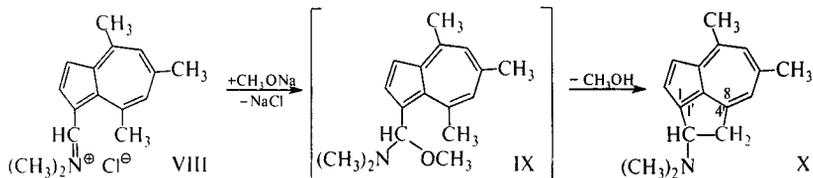
⁹⁾ S. DEV, Chem. and Ind. **1954**, 1021.

¹⁰⁾ K. HAFNER und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **625**, im Druck (1959).

¹¹⁾ H. KAISER, Dissertation Univ. Marburg/Lahn 1959.

sichtsreich erscheinen. Die Ringschlußreaktion sollte dabei sogar unter den erleichternden Bedingungen des „Prinzips der starren Gruppen“ nach W. BAKER¹²⁾ stehen.

Tatsächlich erhielten wir bei der Umsetzung von VIII mit Natriummethylat in siedendem Methanol ein Amin als blauviolettcs Öl, das sich aufgrund seiner Analyse und



seines Molekulargewichtes als das gewünschte tertiäre Amin X erwies. Sein Spektrum im sichtbaren Bereich stimmt mit dem des 1-Dimethylaminomethyl-4.6.8-trimethylazulens¹³⁾ weitgehend überein.

Tabelle 1. Vergleich der Absorptionsmaxima des 1-Dimethylaminomethyl-4.6.8-trimethylazulens mit denen des tertiären Amins X

1-Dimethylaminomethyl-4.6.8-trimethylazulen	550 (534)	570 (413)	590 (434)	650 (145) m μ (ε)
Verbindung X	546 (403)	568 (397)	592 (416)	653 (188) m μ (ε)

Vermutlich entsteht bei dieser Reaktion zunächst der α -Dimethylaminoäther IX, der dann unter Abspaltung von Methanol in X übergeht. Der analoge, sehr reaktionsfähige α -Dimethylaminoäther des Azulens selbst kann z. B. leicht durch Einwirkung von Natriummethylat auf das entsprechende Immoniumsazulen erhalten werden¹⁴⁾.

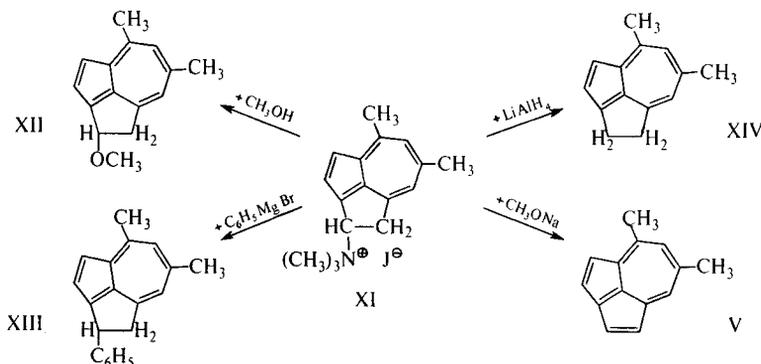
Durch HOFMANN-Abbau des quartären Salzes von X sollte das Pentalen-Derivat V entstehen. Das aus dem tertiären Amin X und Methyljodid bei -10° erhaltene quartäre Ammoniumsalz XI ist nicht sehr stabil und nur in fester Form längere Zeit beständig. In Chloroform, Methylenchlorid und auch in Aceton geht es rasch in blaue, offenbar polymere Produkte über. Bereits bei 0° reagiert XI mit Methanol unter Bildung des rotviolettcs, kristallisierten Methyläthers XII, der gegenüber Säuren unbeständig ist. Mit Phenylmagnesiumbromid liefert XI den blauen, ebenfalls gut kristallisierten Kohlenwasserstoff XIII und mit Lithiumaluminiumhydrid das diesen Verbindungen zugrundeliegende 1.8-Dimethylen-4.6-dimethylazulen (XIV) in blauviolettcs Nadeln vom Schmp. 64° . Die Konstitution dieses Azulens-Derivates konnte durch Analyse, Mol.-Gew.-Bestimmung und durch das Absorptionsspektrum im sichtbaren

¹²⁾ W. BAKER und Mitarbeiter, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 200, 201, 209, 1114, 1118; **1952**, 1443, 1447, 1452, 2991, 3163; W. BAKER, *Ind. chim. belge* **17**, 633 (1952) [*C. A.* **46**, 10 115 (1952)].

¹³⁾ K. HAFNER, *Angew. Chem.* **70**, 419 (1958); W. SENF, Diplomarbeit Univ. Marburg/Lahn 1958.

¹⁴⁾ K. HAFNER, unveröffentlicht.

Gebiet, das dem eines in 1.4.6- und 8-Stellung alkylierten Azulens¹³⁾ ähnlich ist, sichergestellt werden.



Die Darstellung des Pentalen-Derivates V gelang in überraschend einfacher Weise, als wir das quartäre Ammoniumsalz XI mit einer Lösung von Natriummethylat in Methanol bei ca. 20° umsetzten. Dabei wird augenblicklich Trimethylamin frei, und aus dem Reaktionsgemisch läßt sich ein in *gelbbraunen* Blättchen kristallisierender Kohlenwasserstoff isolieren, dem nach Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung die Summenformel C₁₄H₁₂ zukommt. Bei der Hydrierung nimmt die Verbindung die für 6 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf. Es kann sich bei diesem Reaktionsprodukt nur um das gewünschte 3'.5'-Dimethyl-[cycloheptatrieno-1'.7'.6':1.7.6-pentalen] (V) handeln, da unter den milden Reaktionsbedingungen eine tieferegreifende Veränderung des nach Abspaltung des tertiärenamins zurückbleibenden Moleküls unwahrscheinlich ist.

Einen HOFMANN-Abbau unter ähnlich schonenden Bedingungen beobachteten bisher nur G. WITTIG und R. POLSTER¹⁵⁾ im Falle der Darstellung von *trans*-Cycloocten aus Trimethylcyclooctylammoniumbromid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak.

Der Kohlenwasserstoff V, der in einer Ausbeute von 61 % d. Th. entsteht, gleicht in seinen Eigenschaften dem bereits bekannten 1.2;4.5-Dibenzo-pentalen (IV)⁵⁾. Wie dieses polymerisiert er sich in Gegenwart von Säuren sowie beim Erhitzen und liefert mit 1.3.5-Trinitro-benzol keine Molekülverbindung.

Das *Spektrum* der Verbindung V zeigt im sichtbaren Gebiet ein hohes Maximum bei 476m μ ($\epsilon = 870$) und im nahen UV eine auffallend ausgeprägte Feinstruktur (Abb. 1).

Unsere Vermutung, daß einer der beiden 5-Ringe des tricyclischen Systems V eine stark gespannte Doppelbindung enthielte, bestätigte sich nicht. Weder Phenylazid noch Cyclopentadien oder Diazomethan liefern mit V Additionsprodukte. Nur mit dem sehr

¹⁵⁾ G. WITTIG und R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. **612**, 102 (1958).

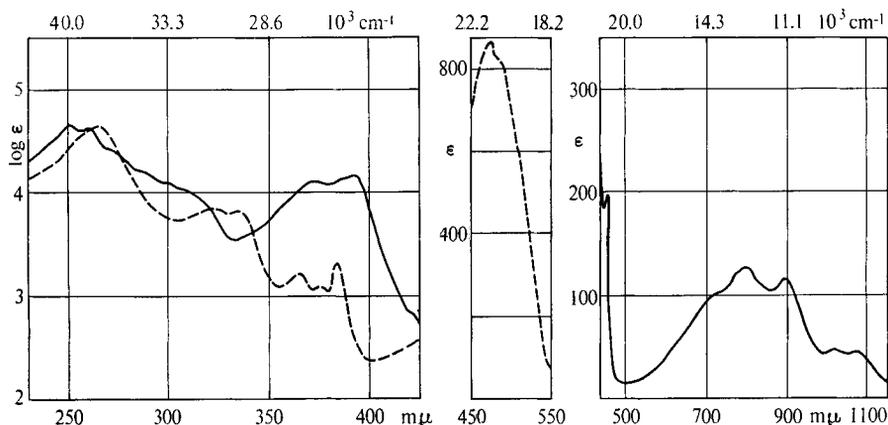
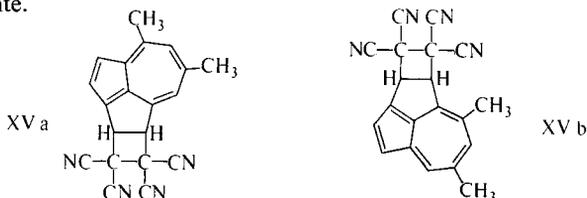


Abbildung 1. Absorptionsspektren*) in n-Hexan von
 ----- Pentalen-Derivat V ————— Heptalen-Derivat VI

reaktionsfähigen 1.1.2.2-Tetracyan-äthylen¹⁶⁾ gelang es uns, eine nicht sehr stabile, violette *Additionsverbindung* darzustellen, der die Konstitution XVa oder XVb zukommen könnte.



Das Spektrum des Adduktes im sichtbaren Gebiet ist dem des 1.8-Dimethylen-4.6-dimethyl-azulens (XIV) ähnlich und spricht für die Struktur XVa. Eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber denen von XIV um ca. 20 m μ könnte durch die vier über Methylen-Gruppen mit dem Azulen-System verbundenen Cyan-Gruppen bewirkt werden. — Im Gegensatz dazu sollten die Absorptionsmaxima des Additionsproduktes XVb, verglichen mit denen des Kohlenwasserstoffs XIV, aufgrund der PLATTNERSchen Regel¹⁷⁾ nach längeren Wellen verschoben sein.

Infolge der verhältnismäßig geringen Stabilität des Pentalen-Derivates V verliefen weitere Additions- und Substitutionsreaktionen bisher erfolglos.

*) Die Spektren wurden mit dem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 gemessen. Die Lagen der Absorptionsmaxima sowie deren Extinktionen werden von allen in dieser Arbeit beschriebenen neuen Verbindungen im experimentellen Teil angegeben.

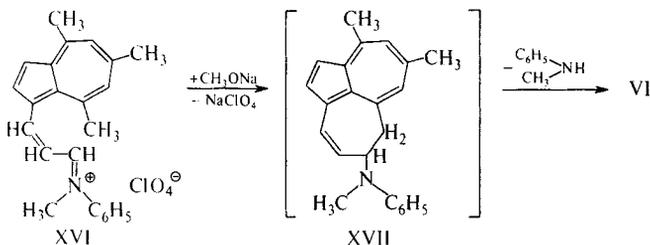
¹⁶⁾ T. L. CAIRNS, R. A. CARBONI, D. D. COFFMAN, V. A. ENGELHARDT, R. E. HECKERT, E. L. LITTLE, E. G. MCGEER, B. C. MCKUSICK, W. J. MIDDLETON, R. M. SCRIBNER, C. W. THEOBALD und H. E. WINBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2775 (1958). — Für das uns freundlicherweise zur Verfügung gestellte Präparat danken wir Herrn Dr. B. C. MCKUSICK, E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington/Delaware, U. S. A.

¹⁷⁾ PL. A. PLATTNER, *Helv. chim. Acta* **24**, 283 E (1941).

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DES HEPTALEN-DERIVATES VI

Die Synthese des tricyclischen Kohlenwasserstoffs VI entspricht in ihrem Verlauf der Darstellung von V. Das als Ausgangsprodukt benötigte *Immoniumsalz XVI* erhielten wir durch Umsetzung des 4.6.8-Trimethyl-azulens mit *N*-Methylanilino-acrolein¹⁸⁾ und Phosphoroxychlorid in Tetrahydrofuran oder Benzol¹⁹⁾. Wir isolierten das Salz als schwerlösliches Perchlorat in nahezu quantitativer Ausbeute.

Im Gegensatz zu der intramolekularen Kondensation des Immoniumsalzes VIII, die zunächst zu dem tertiären Amin X führt, erhielten wir nach etwa zweistündigem Erhitzen des vinylogenen Salzes XVI in einer Lösung von Natriummethylat in Methanol eine in *dunkelroten*, quadratischen Platten kristallisierende Verbindung vom Schmp. 85°, die keinen Stickstoff enthält und nach Analyse sowie Mol.-Gew.-Bestimmung einen Kohlenwasserstoff C₁₆H₁₄ darstellt, der bei der Hydrierung die für 7 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufnimmt. Danach dürfte es sich bei diesem Reaktionsprodukt, das in einer Ausbeute von 57% d. Th. entsteht, um das tricyclische Heptalen-Derivat VI, das *2.4-Dimethyl-[cyclopentadieno-1'.5'.4':1.11.10-heptalen]*, handeln.



Es ist überraschend, daß in diesem Falle unmittelbar der vollständig konjugierte Kohlenwasserstoff VI entsteht. Das sicher auch hierbei intermediär sich bildende tertiäre Amin XVII konnten wir nicht isolieren.

Das Heptalen-Derivat VI ist im Gegensatz zu dem Pentalen-Derivat V recht stabil und besitzt „aromatischen Charakter“. In den meisten organischen Lösungsmitteln löst es sich mit grüner Farbe und liefert leicht ein Trinitrobenzolat vom Schmp. 207–208°. In 50-proz. Schwefelsäure löst sich VI mit intensiv roter Farbe; es kann aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser zurückgewonnen werden.

A. G. ANDERSON JR. und S. Y. WANG⁸⁾ sowie S. DEV⁹⁾ erhielten bei der Darstellung des 1.8-Tetramethylen-azulens (VII) durch katalytische Dehydrierung ein in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe lösliches Produkt, welches jedoch nicht weiter identifiziert wurde. Möglicherweise handelte es sich dabei um das [Cyclopentadieno-1'.5'.4':1.11.10-heptalen].

Das Spektrum von VI (Abb. 1) gleicht in seiner Feinstruktur oberhalb 500m μ dem des Azulens. Die Absorptionsmaxima sind gegenüber denen des Azulens nach längeren Wellen verschoben und zeigen eine sehr viel geringere molare Extinktion ($\lambda_{\text{max}} =$

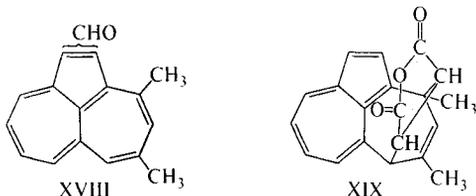
¹⁸⁾ vgl. F. WILLE, L. SAFFER und W. WEISSKOPF, Liebigs Ann. Chem. **568**, 34 (1950).

¹⁹⁾ vgl. auch C. JUTZ, Chem. Ber. **91**, 850 (1958).

793 m μ , $\epsilon = 128$). Im UV lassen sich, wie beim Azulen, zwei Gebiete maximaler Absorption erkennen, von denen dasjenige im nahen UV bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums (ca. 450 m μ) hereinreicht.

Eine ähnliche bathochrome Verschiebung der längstwelligen UV-Absorptionsbanden beobachteten K. HAFNER und C. BERNHARD¹⁰⁾ bei Azulenen, die in 1-Stellung Substituenten mit einer oder mehreren in Konjugation zum Azulen-System stehenden C=C-Doppelbindungen besitzen.

Wie die Azulene ist auch das Heptalen-Derivat VI der elektrophilen *Substitution* zugänglich. Es lässt sich z. B. glatt nach dem VILSMEIER-Verfahren²⁰⁾ formylieren. Die Konstitution des dabei erhaltenen Aldehyds ist noch ungewiß. Es liegt jedoch die Annahme nahe, daß, in Analogie zum Azulen, das in 1- bzw. 3-Stellung leicht formylierbar ist^{10,13)}, die Formyl-Gruppe in den 5-Ring des tricyclischen Systems in 2'- oder 3'-Stellung eintritt (XVIII).



Von besonderem Interesse für die Deutung der Feinstruktur des Kohlenwasserstoffs VI dürfte seine Reaktion mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Toluol sein. Wir erhielten dabei ein blaues, kristallisiertes *Dien-Addukt* vom Schmp. 239 $^{\circ}$, dessen Spektrum im sichtbaren Gebiet mit dem des 1.8-Tetramethylen-azulens⁸⁾ (VII)  bereinstimmt (Tab. 2). Danach kann das von uns erhaltene Dien-Addukt nur die Konstitution XIX besitzen.

Tabelle 2. Vergleich der Absorptionsmaxima
des 1.8-Tetramethylen-azulens (VII) und des Dien-Adduktes XIX

1.8-Tetramethylen-azulen (VII)	586 (30)	605 (35)	630 (32)	660 (31)	730 (13) m μ (ϵ)
Dien-Addukt XIX		600 (454)		657 (400)	722 (150) m μ (ϵ)

Die für das Azulen-Derivat VII angegebenen⁸⁾ ungewöhnlich niedrigen, molaren Extinktionen dürften auf einem Irrtum beruhen. Es ist bisher kein weiteres Azulen-Derivat bekannt geworden, das in seinem visuellem Spektrum eine ähnliche geringe molare Extinktion aufweist*).

Die Fähigkeit des tricyclischen Kohlenwasserstoffs VI, eine solche Dien-Synthese einzugehen, deutet darauf hin, daß es sich bei ihm vermutlich um ein Azulen handelt, das in 1.8-Stellung eine Dienbr cke besitzt, die mehr oder weniger in das „aromatische“ Azulen-System mit einbezogen wird. Einen weiteren Einblick in die Feinstruktur

*) *Anmerkung bei der Korrektur* (19. April 1959): Herr Prof. ANDERSON JR. teilte uns inzwischen mit, daß nach neueren Messungen die Verbindung VII etwa die gleiche molare Extinktion besitzt wie das Dien-Addukt XIX.

²⁰⁾ A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 119 (1927).

der beiden Ringsysteme V und VI liefern die magnetischen Kernresonanzspektren dieser Verbindungen*).

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER sehr herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für eine Forschungsbeihilfe. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh., insbesondere Herrn Direktor Dr. A. STEINHOFER, sind wir für die Überlassung spezieller Chemikalien zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Synthese des Pentalen-Derivates V

N.N.4.6.8-Pentamethyl-azulen-aldimmoniumchlorid-(1) (VIII). — 30 g *4.6.8-Trimethyl-azulen* werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren in einer Mischung von 70ccm *Dimethylformamid* und 200ccm Benzol gelöst. In diese Lösung tropft man 29 g frisch destilliertes *Phosphoroxchlorid* so ein, daß die Temperatur nicht über 50° steigt. Dabei fallen rote Kristalle aus, die nach 1 Stde. abgesaugt und sorgfältig mit einer Mischung von 25ccm *Dimethylformamid* und 100ccm Benzol, danach mit Äther gewaschen werden. Man erhält 38 g (83% d. Th.) des Salzes vom Schmp. 186–187° (Zers.); Lit.¹⁰⁾: 186–187° (Zers.).

Kondensation des Immoniums Salzes VIII zum tertiären Amin X: In eine siedende Lösung von 13 g (0.52-g-Atomen) *Natrium* in 250ccm *absol. Methanol* tropft man unter Rühren im Laufe von 2 Stdn. eine Lösung von 36 g (0.13 Mol) des Immoniums Salzes VIII in 300ccm *absol. Methanol* ein. Nach etwa 30 Min. läßt man erkalten und gießt in eine Mischung von 300ccm *2n Salzsäure* + 100 g Eis. Nach dem Absaugen von unlöslichen Bestandteilen wird das Filtrat mit Benzol extrahiert, die rote wäßrige Phase mit *2n Natronlauge* alkalisch gemacht und das sich dabei als Öl abscheidende blauviolette Amin in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wäscht man neutral und trocknet sie über Na_2SO_4 . Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe I, annähernd neutral) chromatographiert. Nach Elution mit Äther erhält man 19.5 g (65% d. Th.) *2'-Dimethyl-amino-4.6-dimethyl-[cyclopenteno-1'.5'.4':1.9.8-azulen]* (X) als blauviolettetes Öl. Dieses liefert mit 1.3.5-Trinitro-benzol keine Molekülverbindung. Das Amin ist in saurer Lösung nicht sehr beständig und soll deshalb bei der Aufarbeitung nicht länger als 1 Stde. in dieser verbleiben. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$ (225.3) Ber. C 85.28 H 8.50 N 6.22 Gef. C 85.39 H 8.60 N 6.08 Mol.-Gew. 215 Absorptionsmaxima: 546 (403), 568 (397), 592 (416), 653 (188) μ (e) in n-Hexan.

Jodmethylat XI: 1.0 g des tertiärenamins X werden in 10ccm Äther gelöst und unter Eiskühlung mit 0.5ccm *Methyljodid* versetzt. Diese Lösung wird etwa 10 Stdn. bei –10° gehalten. Dabei scheiden sich 1.37 g (84% d. Th.) des rotvioletten, kristallisierten XI ab. Dieses kann nicht durch Umkristallisation gereinigt werden, da es sich in polaren Lösungsmitteln rasch verändert. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{JN}$ (367.3) Ber. J 34.56 Gef. J 33.50

2'-Methoxy-4.6-dimethyl-[cyclopenteno-1'.5'.4':1.9.8-azulen] (XII). — 4.14 g des *Jodmethylates XI* werden bei 0° unter Rühren anteilweise im Verlauf von 30 Min. in 1.8l *Methanol* eingetragen. Nach etwa 90 Min. gießt man diese Lösung in eine Mischung von 6l Wasser, 0.5 kg Eis und 300ccm Petroläther (Sdp. 40–60°). Nach mehrmaligem Ausziehen der wäßri-

* E. G. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 624, 47 (1959), nachstehend.

gen Phase mit Petroläther werden die blauvioletten vereinigten Auszüge neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der ölige Rückstand wird durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe III, annähernd neutral) mit Petroläther als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 0.81 g (34% d. Th.) rotviolette Kristalle vom Schmp. $39-40^\circ$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$ (212.3) Ber. C 84.87 H 7.60 OCH_3 14.62
Gef. 84.40 7.57 14.90 Mol.-Gew. 208

Absorptionsmaxima: 540 (494), 560 (500), 582 (544), 642 (239) $\text{m}\mu$ (ϵ) in n-Hexan.

Trinitrobenzolat: Braunrote Nadeln vom Schmp. $115-116^\circ$ (aus Äthanol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7$ (426.4) Ber. C 59.29 H 4.51 N 9.88 Gef. C 59.10 H 4.54 N 10.11

2'-Phenyl-4.6-dimethyl-[cyclopenteno-1'.5'.4':1.9.8-azulen] (XIII). — Aus 0.5 g *Magnesium* und 3 g *Brombenzol* bereitet man eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Äther. In die siedende Lösung gibt man unter intensivem Rühren 3.0 g des feingepulverten *Jodmethylates XI*. Nach 30 Min. läßt man erkalten und gießt in eine Ammoniumchlorid-Lösung. Nach Absaugen der unlöslichen Anteile wird die wäßrige Phase ausgeäthert; die vereinigten blauen Ätherauszüge werden neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der ölige Rückstand wird mit Petroläther (Sdp. $40-60^\circ$) digeriert, die Petrolätherlösung eingeeengt und der Rückstand an Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe III, annähernd neutral) chromatographiert. Man erhält 70 mg Kristalle, die, aus 2ccm Äthanol umkristallisiert, 30 mg blauviolette Nadeln vom Schmp. $113-114^\circ$ liefern. Eine Additionsverbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol konnte nicht dargestellt werden.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ (258.3) Ber. C 92.97 H 7.03 Gef. C 92.81 H 7.45 Mol.-Gew. 236

Absorptionsmaxima: 554 (444), 577 (442), 602 (462), 665 (214) $\text{m}\mu$ (ϵ) in n-Hexan.

4.6-Dimethyl-[cyclopenteno-1'.5'.4':1.9.8-azulen] (XIV). — Bei $\sim 20^\circ$ werden 15ccm einer 0.9 m Lösung von *Lithiumaluminiumhydrid* in Äther unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer Suspension von 3.0 g fein gepulvertem *Jodmethylat XI* in 20ccm absol. Äther getropft. Hierzu gibt man 20ccm absol. Methylenchlorid. Die blaue Lösung wird 30 Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit 3ccm Methanol unter Eiskühlung versetzt. Das Reaktionsgemisch gießt man in eine Mischung von 2n Schwefelsäure und Eis, extrahiert mehrmals mit Äther, trocknet die vereinigten Ätherauszüge über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der blaue, ölige Rückstand wird an Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe III, annähernd neutral) mit Petroläther als Elutionsmittel chromatographiert. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus Methanol 1.1 g (73% d. Th.) blaue Nadeln vom Schmp. 64° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ (182.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.94 H 7.73 Mol.-Gew. 186

Absorptionsmaxima: 561 (463), 587 (454), 612 (485), 647 (260), 678 (237) $\text{m}\mu$ (ϵ) in n-Hexan.

Trinitrobenzolat: Braunrote Nadeln vom Schmp. $181-182^\circ$ (aus Äthanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6$ (395.4) Ber. C 60.75 H 4.34 N 10.63 Gef. C 60.76 H 4.34 N 10.66

3'.5'-Dimethyl-[cycloheptatrieno-1'.7'.6':1.7.6-pentalen] (V). — 7.0 g fein gepulvertes *XI* werden in eine Lösung von 14 g *Natrium* in 400ccm *Methanol*, die mit 150ccm Petroläther (Sdp. $40-60^\circ$) überschichtet ist, eingetragen. Diese Mischung wird wenige Minuten gut durchgeschüttelt und dann in Eiswasser gegossen. Man extrahiert die wäßrige Phase mehrmals

mit Petroläther, wäscht die vereinigten Auszüge mit Wasser neutral, trocknet sie über Na_2SO_4 und entfernt einen Teil des Petroläthers im Vakuum. Beim Abkühlen des Konzentrates auf -80° scheiden sich braune Kristalle ab, die abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert werden. Dazu wird die zunächst bei ca. 20° hergestellte Lösung auf -80° abgekühlt. Man erhält 2.1 g (61% d. Th.) gelbbraune Kristalle, die sich bei 77° zersetzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.2) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 92.73 H 6.72 Mol.-Gew. 186

Absorptionsmaxima: 263 (4.65), 320 (3.82), 331 (4.80), 365 (3.21), 375 (3.11), 383 (3.33), 476 (2.94) $\text{m}\mu$ (log ϵ) in n-Hexan.

Mikrohydrierung mit $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4^{21}$ in n-Butanol: 8.23 mg Subst. verbrauchten 6.52 ccm (24° , 755 Torr) Wasserstoff. Gef. 5.8 Doppelbindungen/Mol.

1.1.2.2-Tetracyan-äthylen-Addukt XV: 0.13 g 1.1.2.2-Tetracyan-äthylen werden in 10 ccm Essigester gelöst und mit einer Lösung von 0.18 g V in 30 ccm Petroläther (Sdp. $40-60^\circ$) versetzt. Aus der rotvioletten Reaktionslösung werden 0.18 g (58% d. Th.) rotviolette Kristalle isoliert, die zur Reinigung aus 5 ccm Essigester mit 10 ccm Petroläther umgefällt werden. Die Kristalle färben sich bei etwa 190° braun, ohne zu schmelzen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (308.3) Ber. C 77.90 H 3.93 N 18.17 Gef. C 78.19 H 3.88 N 18.32

Absorptionsmaxima: 544 (535), 586 (535), 644 (266) $\text{m}\mu$ (ϵ) in Essigester/n-Hexan (1:2).

Synthese des Heptalen-Derivates VI

Immoniumperchlorat XVI. — Zu einer Lösung von 5.1 g (0.03 Mol) 4.6.8-Trimethyl-azulen und 4.8 g (0.03 Mol) N-Methylanilino-acrolein in 50 ccm Benzol werden 5 g Phosphoroxchlorid im Verlauf von 5 Min. getropft. Es wird nach etwa 15 Min. mit 50 ccm Methanol versetzt und dann eine Lösung von 5 g Natriumperchlorat in 25 ccm Methanol zugegeben. Nach 3 Stdn. saugt man den Kristallbrei ab und wäscht mit 30 ccm Methanol nach. Man erhält 12 g (97% d. Th.) des fast schwarzen Salzes, das ohne weitere Reinigung für die Darstellung von VI verwendet werden kann. Durch Umkristallisation aus Eisessig erhält man das Salz in blauschwarzen, feinen Nadeln vom Schmp. 203° .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClNO}_4$ (413.9) Ber. ClO₄ 24.03 Gef. ClO₄ 24.30

2.4-Dimethyl-[cyclopentadieno-1'.5'.4':1.11.10-heptalen] (VI). — Zu einer Lösung von 5 g Natrium in 75 ccm absol. Methanol gibt man 65 ccm Chlorbenzol und im Laufe von 90 Min. 5.0 g Immoniumsalz XVI. Es wird 3 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt, anschließend mit Wasser und 2n Salzsäure versetzt, die organische Phase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Chlorbenzols i. Vak. wird der Rückstand an Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe I, annähernd neutral) mit Petroläther (Sdp. $40-60^\circ$) als Elutionsmittel chromatographiert. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus Petroläther 1.35 g (57% d. Th.) rotbraune, quadratische Blättchen vom Schmp. 85° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.16 H 6.91 Mol.-Gew. 208, 212

Absorptionsmaxima: 299 (4.10), 312 (4.00), 371 (4.09), 387 (4.15), 393 (4.17) 421 (2.81), 453 (2.30) $\text{m}\mu$ (log ϵ); 793 (128), 897 (116), 1027 (45), 1073 (47) $\text{m}\mu$ (ϵ) in n-Hexan.

Trinitrobenzolat: Braunrote Nadeln vom Schmp. $207-208^\circ$ (aus Äthanol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6$ (419.4) Ber. C 63.00 H 4.09 N 9.91 Gef. C 63.37 H 4.34 N 10.02

²¹⁾ R. KUHN und H. J. HAAS, Angew. Chem. 67, 785 (1955).

Mikrohydrierung mit $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4^{21}$ in Eisessig: 9.3 mg Subst. verbrauchten 7.68 ccm (20° , 744 Torr) Wasserstoff. Gef. 7.0 Doppelbindungen/Mol.

Maleinsäureanhydrid-Addukt XIX: Eine Lösung von 1.0 g des Heptalen-Derivates VI und 0.5 g Maleinsäureanhydrid in 20 ccm absol. Toluol wird 9 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Nitromethan umkristallisiert. Man erhält 1.0 g (67% d. Th.) blaue Kristalle, die bei 239° schmelzen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (304.3) Ber. C 78.92 H 5.31 O 15.77 Gef. C 78.69 H 5.15 O 16.08

Absorptionsmaxima: 600 (454), 657 (400), 722 (150) μm (ϵ) in Benzol.

2.4-Dimethyl-2' (oder 3')-formyl-[cyclopentadieno-1'.5'.4':1.11.10-heptalen] (XVIII). — Zu einer Lösung von 1.0 g des Heptalen-Derivates VI in 10 ccm Dimethylformamid und 20 ccm Benzol gibt man 0.8 g Phosphoroxchlorid. Nach etwa 1 Stde. gießt man in Wasser, macht alkalisch und extrahiert die wäßrige Lösung mit Chloroform. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 kurz getrocknet und das Chloroform i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 0.65 g (57% d. Th.) gelbbraune Kristalle vom Schmp. 162° .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ (234.2) Ber. C 87.10 H 5.96 O 6.84 Gef. C 86.87 H 5.83 O 7.42

Absorptionsmaxima: 361 (3.90), 384 (3.98), 399 (4.02), 438 (3.63), 462 (3.72), 760 (2.51), 849 (2.50), 953 (2.14) μm ($\log \epsilon$) in Essigester.

DIE KERNRESONANZSPEKTREN EINES PENTALEN- UND EINES HEPTALEN-DERIVATES

VON ERNST G. HOFFMANN

Herrn Professor Dr. Hans Meerwein zu seinem 80. Geburtstag gewidmet

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 16. Februar 1959

Die magnetischen Protonenresonanzspektren von 4.6.8-Trimethylazulen (I) sowie des Pentalen-Derivates II und des Heptalen-Derivates III wurden gemessen und zugeordnet. Die Differenzierung der jeweiligen Ring- und Methyl-Protonen durch ihre Signallagen steht mit den angenommenen Strukturen in Einklang und gibt Hinweise für besonderes chemisches Verhalten.

In der voranstehenden Mitteilung berichteten K. HAFNER und J. SCHNEIDER¹⁾ über Synthesen des Pentalen-Derivates II und des Heptalen-Derivates III. In den Abbildungen 1–3 sind die magnetischen Kernresonanzspektren dieser Verbindungen

¹⁾ K. HAFNER und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **624**, 37 (1959), voranstehend.