

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 orangefarbene Verbindung unbekannter Konstitution ( $F_p = 274\text{--}276$  °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 ( $D_2O$ ): 2,55 (12 H), S; 7,70 (4 H), S; (2):  $F_p > 350$  °C; NMR (Trifluoressigsäure): 3,28 (6 H), S; 8,52 (4 H), S; IR (Nujol): 1670, 1660, 1583 cm<sup>-1</sup>; (3):  $F_p = 237\text{--}239$  °C (geschlossenes Röhrchen); NMR (Trifluoressigsäure): 4,52 (8 H), M; 7,22 (4 H), S; 8,18 (breit, 2 H); (4):  $F_p = 283\text{--}284$  °C (geschlossenes Röhrchen), [2]: 304–306 °C; (5):  $F_p > 330$  °C; NMR ( $D_6$ -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

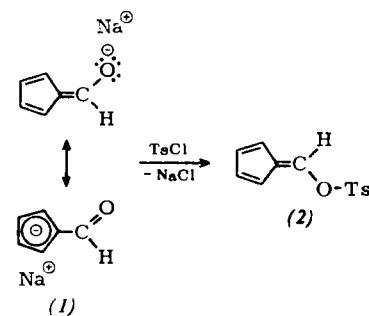
- [1] S. Hünig u. J. Groß, Tetrahedron Letters 1968, 2599.
- [2] W. Jenny u. H. Holzrichter, Chimia 22, 247 (1968).
- [3] Erwähnt von S. F. Nelsen, J. Amer. chem. Soc. 89, 5925 (1967).
- [4] W. L. Mosby, J. Amer. chem. Soc. 75, 3348 (1953).
- [5] Zur Methode vgl. N. J. Leonard, A. S. Hay, R. W. Fulmer u. V. W. Gash, J. Amer. chem. Soc. 77, 439 (1955); J. Knabe, Arch. Pharmaz. 292, 652 (1959).
- [6] Gegen Ag/AgCl; Leitsalz  $N(C_2H_5)_4BF_4$ ; 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  $\pi$ -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.

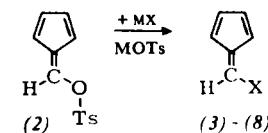
Während Natrium-formylcyclopentadienid (1) [3] mit dem Vilsmeier-Komplex aus Dimethylformamid und Dimethylsulfat [4] oder mit Kohlendioxid unter C-Acylierung den 6-Dimethylamino-fulven-2-carbaldehyd bzw. die 6-Hydroxyfulven-2-carbonsäure liefert, beobachtet man bei der Umsetzung mit Acyl-halogeniden 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:  $\lambda_{\max} = 226$  nm ( $\log \epsilon = 4,11$ ), 261 (4,34), 358 (2,51); NMR-Spektrum in  $CCl_4$ :  $\tau = 2,25$  (2 H), D, und  $\tau = 2,70$  (3 H), D,  $\tau = 3,80$  (4 H), M,  $\tau = 7,64$  (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  $F_p = 97\text{--}99$  °C; UV-Spektrum in n-Hexan:  $\lambda_{\max} = 227$  nm ( $\log \epsilon = 4,53$ ), 305 (3,82), 314 (3,90), 326 (4,79), NMR-Spektrum in  $CDCl_3$ :  $\tau = 2,75$  (11 H), M,  $\tau = 7,67$  (3 H), S] bzw. das 9-Fluorenylidemethyl-tosylat (Dibenzofulvenyl-tosylat) gewinnen [Ausbeute: 50 %; schwachgelbe Kristalle (aus Äthanol) vom  $F_p = 103\text{--}105$  °C; UV-Spektrum in n-Hexan:  $\lambda_{\max} = 223$  nm ( $\log \epsilon = 4,69$ ), 228 (4,71), 247 (4,47), 257 (4,72), 274 (4,18), 283 (4,19), 300 (4,12), 313 (4,15); NMR-Spektrum in  $CDCl_3$ :  $\tau = 2,4$  (13 H), M,  $\tau = 7,65$  (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. (%)	$F_p$ (°C) Sdp. (°C/Torr)	UV(n-Hexan) $\lambda_{\max}$ (nm) ( $\log \epsilon$ )	NMR ( $\tau$ )
(3)	K	$(C_6H_5)CH_3N$	51	65–66	336 (4,59)	2,45–2,9 (6 H), M; 3,27–3,73 (4 H), M;
(4)	K	$(C_6H_5)_2N$	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	$(CH_3)_3CO$	20	60/10 <sup>-3</sup>	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]	Li	$C_6H_5$				3,4 (1 H), S;
(8)	Na	$N_3$	50	ca. –40	296 (4,44)	3,5–4,0 (4 H), M

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

sylat das 9-Azidomethylen-fluoren (Azidodibenzofluoren)<sup>[9]</sup> [Ausbeute: 57 %; gelbe Nadeln (aus Petroläther) vom Fp = 88–90 °C (Zers.); UV-Spektrum in n-Hexan:  $\lambda_{\text{max}} = 227 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,55$ ), 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unter Stickstoff chromatographiert man den roten, ölichen Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe III) mit Äther, wobei sich eine gelbe Zone eluieren läßt. Das Eluat wird unter Stickstoff weitgehend eingeengt 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (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) zerfällt 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, K. 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.

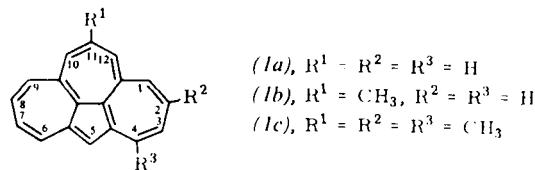
[8] E. Sturm u. K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 749 (1964).

[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.

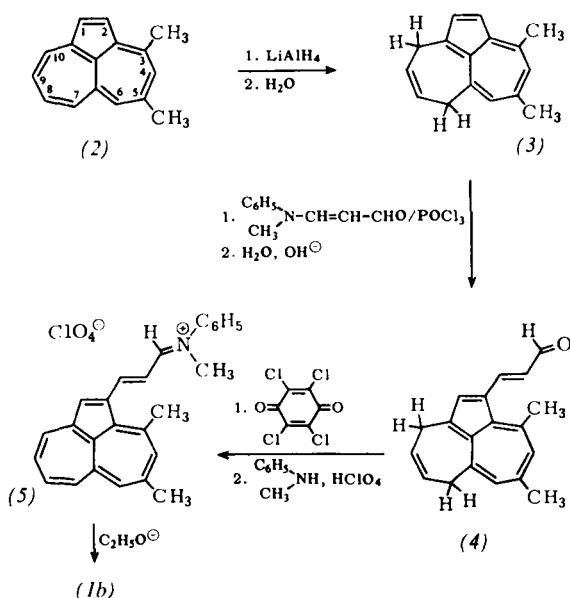
#### Azuleno[8,8a,1,2-def]heptalen

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

Die Darstellung von Methyl-Derivaten des noch nicht bekannten Azuleno[8,8a,1,2-def]heptalens (Dicyclohept[cd-ij]-azulen) (1a) gelingt mit Hilfe eines einfachen Syntheseprinzips, das sich mehrfach bereits bei der Herstellung polycyclisch konjugierter nichtbenzoïder Systeme bewährte<sup>[1]</sup>.



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



von elektrophilen Agentien ausschließlich an C-2 substituiert. Mit 3-N-Methylanilino-acrolein/POCl<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran und anschließender alkalischer Hydrolyse liefert (3) das Propenal (4) [Ausb.: 81 %; dunkelgrüne Nadeln vom Fp = 150–151 °C (aus Essigester)<sup>[5]</sup>], dessen Dehydrierung mit Chloralan in siedendem Benzol 3-(3,5-Dimethyl-aceheptylen-2-yl)acrolein ergibt [Ausb.: 68 %; rotbraune Nadeln vom Fp = 109–110 °C (aus Essigester)<sup>[5]</sup>]. Die Umsetzung mit N-Methylanilin und 70-proz. Perchlorsäure in Tetrahydrofuran führt mit 98 % Ausbeute zum Aldimmonium-perchlorat (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 18π-Elektronensystems stimmt mit dem Ergebnis einer SCF-Berechnung hinreichend überein<sup>[6]</sup>. Im NMR-Spektrum von (1b) (in CS<sub>2</sub>) liegen die Protonensignale bei auffallend hohem Feld. Neben dem Singulett des Fünfring-Protons H<sup>5</sup> bei  $\tau = 5,42$  befindet sich das ABCD-Spektrum der acht Protonen der beiden unsubstituierten Siebenring-