

sylat das 9-Azidomethylen-fluoren (Azidodibenzofluoren)^[9] [Ausbeute: 57 %; gelbe Nadeln (aus Petroläther) vom Fp = 88–90 °C (Zers.); UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{\max} = 227 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 Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unter Stickstoff chromatographiert man den roten, öligen Rückstand an Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe III) mit Äther, wobei sich eine gelbe Zone eluieren läßt. Das Eluat wird unter Stickstoff weitgehend eingeeengt 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 Al₂O₃ (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) zersetzt 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, R. 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. dtsh. chem. Ges. 42, 786 (1909).

[7] W. Bauer, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1968.

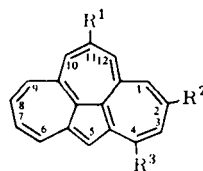
[8] E. Sturm u. K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 749 (1964).

[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.

Azulen[8,8a,1,2-def]heptalen

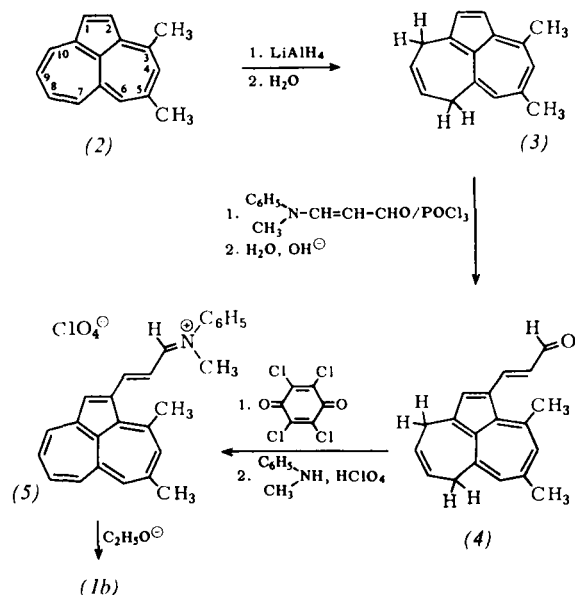
Von K. Hafner, G. Hafner-Schneider und F. Bauer[*]

Die Darstellung von Methyl-Derivaten des noch nicht bekannten Azulen[8,8a,1,2-def]heptalens (Dicyclohept[cd-ij]-azulen) (1a) gelingt mit Hilfe eines einfachen Synthesepinzips, das sich mehrfach bereits bei der Herstellung polycyclisch konjugierter nichtbenzoider Systeme bewährte^[1].



(1a), R¹ = R² = R³ = H
(1b), R¹ = CH₃, R² = R³ = H
(1c), R¹ = R² = R³ = CH₃

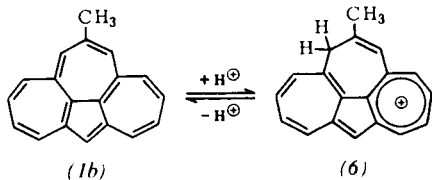
Ausgehend von 3,5-Dimethyl-aceheptylen (2)^[2] ist das 11-Methyl-azulen[8,8a,1,2-def]heptalen (1b) durch basen-katalysierte intramolekulare Cyclisierung des Aldimmonium-perchlorats (5) zugänglich. (5) läßt sich nicht durch Vilsmeier-Reaktion aus (2) und 3-N-Methyl-anilinoacrolein/POCl₃ bereiten, da (2) von elektrophilen Agentien bevorzugt in 1- sowie 4- bzw. 9- und 6- bzw. 7-Stellung substituiert wird^[3]. Man gelangt jedoch zu (5) über das 3,5-Dimethyl-7,10-dihydro-aceheptylen (3), das durch partielle Hydrierung von (2) mit LiAlH₄ in siedendem Tetrahydrofuran mit 65 bis 70 % Ausbeute erhalten wird [dunkelblaue Nadeln vom Fp 74–76 °C (aus Petroläther)^[4]]. Als Azulen-Derivat wird (3)



von elektrophilen Agentien ausschließlich an C-2 substituiert. Mit 3-N-Methylanilino-acrolein/POCl₃ in Tetrahydrofuran und anschließender alkalischer Hydrolyse liefert (3) das Propenal (4) [Ausb.: 81 %; dunkelgrüne Nadeln vom Fp = 150–151 °C (aus Essigester)^[5]], dessen Dehydrierung mit Chloranil in siedendem Benzol 3-(3,5-Dimethyl-aceheptylen-2-yl)acrolein ergibt [Ausb.: 68 %; rotbraune Nadeln vom Fp = 109–110 °C (aus Essigester)^[5]]. 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 18 π -Elektronensystems stimmt mit dem Ergebnis einer SCF-Berechnung hinreichend überein^[6]. Im NMR-Spektrum von (1b) (in CS₂) liegen die Protonensignale bei auffallend hohem Feld. Neben dem Singulett des Fünfring-Protons H⁵ bei τ = 5,42 befindet sich das ABCD-Spektrum der acht Protonen der beiden unsubstituierten Siebenringe

H¹–H⁴, H⁶–H⁹ bei $\tau = 5,46, 6,31, 6,04$ und $7,12$; ein verbreitetes Singulett bei $\tau = 8,02$ ist den beiden äquivalenten Protonen H¹⁰ und H¹² und ein Triplett bei $\tau = 9,68$ (Allylkopplung mit H¹⁰ und H¹²: $J = 0,6$ Hz) den Methylprotonen zuzuordnen. Die Lage der Signale weist auf starke paramagnetische Ringströme in den drei siebengliedrigen Ringen und einen schwachen diamagnetischen Ringstrom im fünfgliedrigen Ring hin^[7].



(1b) ist stark basisch. Die reversible Protonierung – bereits mit $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ – führt zur rotvioletten konjugaten Säure (6) [UV-Spektrum von (1b) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$: $\lambda_{\text{max}} = 326\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4,71$), 402 ($3,92$), 423 ($3,91$), 551 ($4,05$), 645 ($3,05$), 715 ($2,52$)], einer formalen Kombination des Azulens mit dem Heptalenium-Kation^[8]. Das NMR-Spektrum von (6) [H¹–H⁹: 2 Multipletts zentriert bei $\tau = 1,62$ (7H) und $\tau = 0,90$ (2H); H¹²: verbreitetes Singulett bei $\tau = 2,66$; CH₂ (in Position 10): Singulett bei $\tau = 6,12$; CH₃: Dublett bei $\tau = 7,32$ (Allylkopplung mit H¹²: $J = 1,2$ Hz)] bestätigt die Protonierung in 10 (= 12)-Stellung ebenso wie die SCF-Berechnung^[6] von (1b), wonach diesen Positionen die höchste Elektronendichte zukommt.

Analog (1b) konnte aus dem 3,5,8,10-Tetramethyl-aceheptylen^[9] das 2,4,11-Trimethyl-azuleno[8,8a,1,2-def]heptalen (1c) [Ausb.: 7%; dunkelgrüne Quader vom Fp = $106-107^\circ\text{C}$ (aus Petroläther); Trinitrobenzol-Addukt: schwarze Nadeln, Zers.-P. $> 190^\circ\text{C}$ (aus Äthanol)] durch intramolekulare Cyclisierung des (5) entsprechenden Aldimmonium-perchlorats (Ausb.: 97%; blauschwarze Kristalle vom Fp = $200-202^\circ\text{C}$) bereitet werden. (1c) gleicht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Kohlenwasserstoff (1b).

Eingegangen am 31. Juli 1968 [Z 848]

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. G. Hafner-Schneider u. F. Bauer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964); dort frühere Literaturangaben; K. Hafner, R. Fleischer u. K. Fritz, Angew. Chem. 77, 42 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 69 (1965); K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. 79, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 451 (1967); R. Kirchlechner u. Ch. Jutz, Angew. Chem. 80, 367 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 376 (1968), verwendeten jüngst dieses Prinzip zur Darstellung des 2-Azapyrens.

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

[3] K. Hafner, G. Hafner-Schneider u. F. Bauer, unveröffentlichte Versuche; W. Friebe, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1968; E. Haselbach, W. Friebe u. K. Hafner, unveröffentlichte Ergebnisse.

[4] K. Hafner u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 672, 194 (1964); bei der LiAlH₄-Hydrierung von (2) werden neben dem Hauptprodukt (3) geringe Mengen der isomeren 7,8- und 9,10-Dihydro-Derivate erhalten.

[5] Alle beschriebenen Substanzen lieferten korrekte Analysendaten.

[6] R. Zahradnik u. U. Müller-Westerhoff, unveröffentlicht.

[7] D. Jung, Tetrahedron, im Druck.

[8] H. J. Dauben jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 4659 (1961).

[9] K. Hafner u. G. Hafner-Schneider, unveröffentlichte Versuche; Darstellung von 3,5,8,10-Tetramethyl-aceheptylen aus 4,6,8-Trimethyl-azulen und 4-Diäthylamino-3-penten-2-on analog der Synthese von (2) [2]. Dieses Aceheptylen-Derivat reagiert mit 3-N-Methylanilino-acrolein/POCl₃ bevorzugt unter Substitution in 4- und 6-Stellung; das 3-(3,5,8,10-Tetramethyl-aceheptylen-1-yl)acrolein fällt dabei nur als Nebenprodukt (< 5%) an.

Nachweis einer offenkettigen Zwischenstufe bei der β -Lactam-Bildung aus Ketenen und Azomethinen

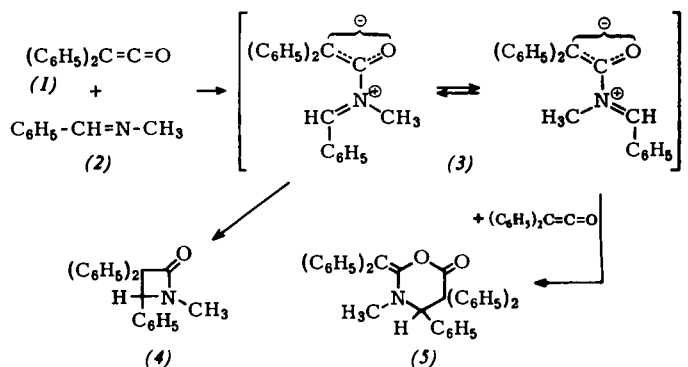
Von R. Huisgen, B. A. Davis und M. Morikawa^[*]

Durch Cycloaddition von Ketenen an *N*-Aralkylen-arylamine erhielt Staudinger erstmals β -Lactame^[1,2]. Andere Typen von Azomethinen sowie heteroaromatische Basen lieferten bevorzugt Addukte mit zwei Äquivalenten Dimethylketen^[3], die vor kurzem als hydrierte 2-Methylen-1,3-oxazin-6-one erkannt wurden^[4,5].

Wir beobachteten, daß man im System Diphenylketen (1) + Benzyliden-methylamin (2) je nach Reaktionsbedingungen bevorzugt 1:1-Addukt (4) oder 2:1-Addukt (5) erhält, und erschließen daraus eine gemeinsame Zwischenstufe (3).

Setzte man der Lösung von 135 mmol (2) in 85 ml Acetonitril bei Raumtemperatur tropfenweise 10,5 mmol (1) in 15 ml Acetonitril zu, dann zeigte das rasche Verschwinden der gelben Ketenfarbe den schnellen Verbrauch des Ketens an. Nach Entfernen des (2)-Überschusses durch Hochvakuumdestillation wies die NMR-Analyse auf 82% des β -Lactams (4) neben 6% des 2:1-Addukts (5).

Legte man dagegen 55 mmol (1) in 50 ml Acetonitril vor und tropfte 6,8 mmol (2) in 35 ml Acetonitril hinzu, gelangte man zu 81% des 1,3-Oxazinon-Abkömmlings (5) und 19% (4)^[6]. Die beiden Arbeitsweisen, in Benzol mit gleichen Mengenverhältnissen ausgeführt, gaben 71% (4) + 17% (5) im ersten und 95% (5) im zweiten Fall.



Das β -Lactam (4) ging mit überschüssigem Diphenylketen (1) selbst in 6 Std. bei 140°C nicht in das 2:1-Addukt (5) über. Bei obigen Versuchen muß somit eine offenkettige Zwischenstufe, vermutlich der 1,4-Dipol (3)^[7], auftreten, der entweder den Lactamring schließt oder eine Cycloaddition an eine zweite Molekel Diphenylketen zu (5) eingeht.

Aus (1) und Isochinolin in Äther bei 20°C erhielten wir 89% eines 2:1-Addukts, das wir in Analogie zum Dimethylketen-Chinolin-Addukt^[5] gemäß (7) formulieren. Löste man dagegen Isochinolin und überschüssiges Phenylisocyanat in

