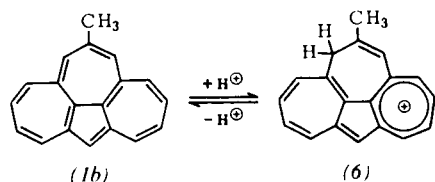


H¹–H⁴, H⁶–H⁹ bei $\tau = 5,46, 6,31, 6,04$ und $7,12$; ein verbreitetes Singulett bei $\tau = 8,02$ ist den beiden äquivalenten Protonen H¹⁰ und H¹² und ein Triplett bei $\tau = 9,68$ (Allylkopplung mit H¹⁰ und H¹²: $J = 0,6$ Hz) den Methylprotonen zuzuordnen. Die Lage der Signale weist auf starke paramagnetische 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 N H₂SO₄ – führt zur rotvioletten konjugaten Säure (6) [UV-Spektrum von (1b) in CH₂Cl₂/CF₃COOH: $\lambda_{\max} = 326$ 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 °C (aus Petroläther); Trinitrobenzol-Addukt: schwarze Nadeln, Zers.-P. > 190 °C (aus Äthanol)] durch intramolekulare Cyclisierung des (5) entsprechenden Aldimmonium-perchlorats (Ausb.: 97%; blauschwarze Kristalle vom Fp = 200–202 °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

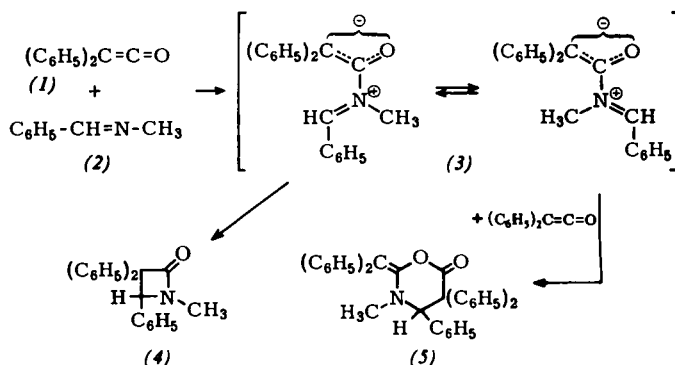
Von R. Huisgen, B. A. Davis und M. Morikawa^[*]

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).

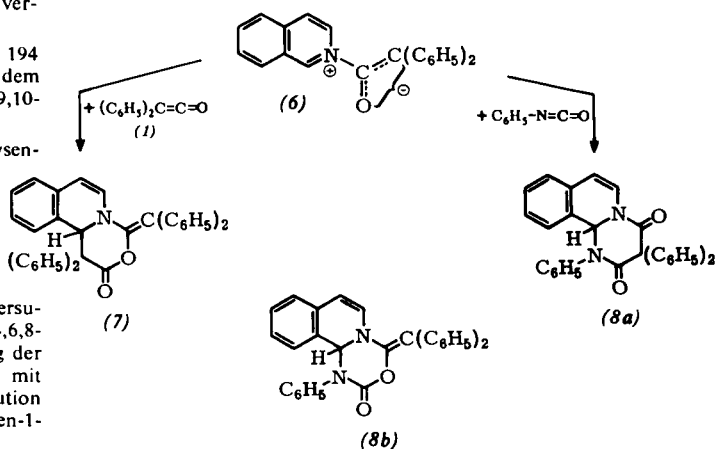
Setzte man der Lösung von 135 mmol (2) in 85 ml Acetonitril bei Raumtemperatur tropfenweise 10,5 mmol (1) in 15 ml Acetonitril zu, dann zeigte das rasche Verschwinden der gelben Ketenfarbe den schnellen Verbrauch des Ketens an. Nach Entfernen des (2)-Überschusses durch Hochvakuumdestillation wies die 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.

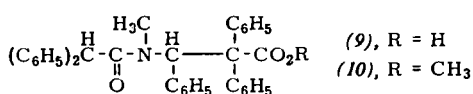
Aus (1) und Isochinolin in Äther bei 20 °C erhielten wir 89% eines 2:1-Addukts, das wir in Analogie zum Dimethylketen-Chinolin-Addukt^[5] gemäß (7) formulieren. Löste man dagegen Isochinolin und überschüssiges Phenylisocyanat in



Benzol – die Komponenten reagieren in der Kälte nicht miteinander – und fügte langsam Diphenylketen hinzu, so isolierte man 30 % des 1:1-Addukts (8) [8] [1*]. Man kann also das zweite Ketenmolekül in der Rolle des Dipolarophils verdrängen und den intermediären 1,4-Dipol (6) auch mit Phenylisocyanat abfangen.

Als Gomes und Jouillé [9] jüngst Benzyliden-anilin mit Keten in SO₂ umsetzten, erhielten sie ein Thiazolidon-1,1-dioxid als fünfgliedriges Cycloaddukt. Kagan und Luche [10] unterbrachen die Umsetzung von (1) mit Benzyliden-anilin durch Methanolzugabe und isolierten 10 % eines offenkettigen Methanol-Addukts des 1,4-Dipols.

Eigenschaften und Strukturbeweise neuer Verbindungen [11]: 1-Methyl-3,3,4-triphenyl-2-azetidinon (4), Fp = 118 °C, C=O 1752 cm⁻¹; NMR (CDCl₃, 60 MHz): τ = 7,17 (CH₃), S; 4,73 (tert. H), S. 3-Methyl-4,5,5-triphenyl-2-diphenylmethylen-perhydro-1,3-oxazin-6-on (5): Fp = 208–209 °C (Zers.), C=O und C=C 1757 und 1630 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ = 7,67 (CH₃), S; 5,08 (tert. H), S. Schon beim Aufkochen mit 80-proz. Dioxan wurde (5) in (9) übergeführt: Fp = 201–203 °C, Amid-I 1616, Säure-C=O 1727 cm⁻¹; (9) ist



unlöslich in wäßriger Natronlauge, läßt sich aber in Dimethylsulfoxid mit NaOH titrieren. NMR (CD₃SOCD₃): τ = 7,31 (CH₃), S. Das Singulett bei τ = 4,82 entspricht dem Benzhydryl-Proton, da dieses Signal im Produkt aus (5) + D₂O fehlt; das Signal des zweiten tert. H liegt unter den Phenylsignalen. Aus (5) mit Natriummethanolat / Methanol oder aus (9) mit Diazomethan entstand der Methylester (10): Fp = 142–143 °C, C=O 1650 und 1730 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ = 7,21 (NCH₃), S; 6,43 (OCH₃), S; 5,09 (Benzhydryl-H), S. (7): 93 % Ausbeute, Fp = 146–148 °C, C=O und C=C 1635 und 1758 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ = 4,98 (tert. H), S. (7) reagiert nicht mit wäßrigem Dioxan; mit Dioxan/wäßriger Salzsäure hydrolysiert es zu Diphenyllessigsäure und Isochinolin.

Eingegangen am 31. Juli 1968 [Z 859]

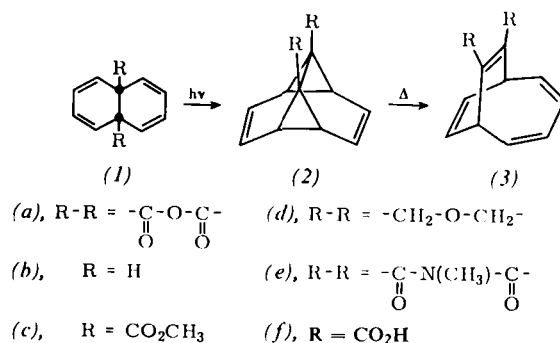
[*] Prof. Dr. R. Huisgen
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23
Dr. B. A. Davis (A.-v.-Humboldt-Stipendiat, 1967)
University Chemical Laboratory
Cambridge (England), Lensfield Road
Dr. M. Morikawa
Toyo Rayon Co., Ltd.
Otsu, Sonoyama 3 (Japan)

- [1] H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. 356, 51 (1907).
[2] Übersicht: J. C. Sheehan u. E. J. Corey, Org. Reactions 9, 388 (1957).
[3] H. Staudinger u. H. W. Klever, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 968 (1906); H. Staudinger, H. W. Klever u. P. Kober, Liebigs Ann. Chem. 374, 1 (1910).
[4] J. C. Martin, V. A. Hoyle u. K. C. Brannock, Tetrahedron Letters 1965, 3589.
[5] R. N. Pratt, G. A. Taylor u. S. A. Proctor, J. chem. Soc. (London) (C) 1967, 1569.
[6] Ausbeuten jeweils auf Minder Mengen-Reaktanten bezogen.
[7] Zur Definition: R. Huisgen u. K. Herbig, Liebigs Ann. Chem. 688, 98 (1965); R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig u. E. Brunn, Chem. Ber. 100, 1094 (1967).
[8] R. Huisgen, K. Herbig u. M. Morikawa, Chem. Ber. 100, 1107 (1967).
[1*] Ob (8a) oder (8b) vorliegt, ist noch nicht geklärt. IR- und NMR-Spektren gestatten keine Entscheidung.
[9] A. Gomes u. M. M. Jouillé, Chem. Commun. 1967, 935.
[10] H. B. Kagan u. J. L. Luche, Tetrahedron Letters 1968, 3093.
[11] Korrekte Elementaranalyse und Mol.-Gew.-Bestimmungen liegen für alle neuen Verbindungen vor.

Degenerierte thermische Valenzisomerisierung des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Gerüsts

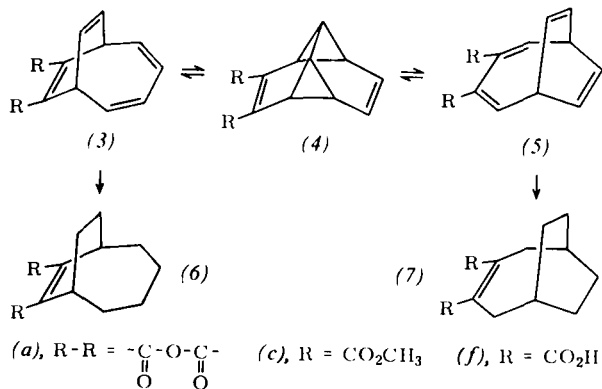
Von W. Grimme, H. J. Riebel und E. Vogel [1*]

Mit der photochemischen Isomerisierung des *cis*-9,10-Dihydronaphthalin-9,10-dicarbonsäureanhydrids (1a) in ein Anhydrid mit Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Struktur [1] wurde eine Umlagerung bekannt, die inzwischen auch für den Stammkohlenwasserstoff (1b) [2], den Ester (1c) [3] und die Verbindungen (1d) und (1e) [4] nachgewiesen werden konnte. Die Isolierung bzw. der Nachweis der Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{5,7}]deca-3,8-dien-Zwischenprodukte (2d) [4], (2e) [4] und (2b) [5] legt für diese Umlagerung einen Ablauf wie in Schema 1 nahe.



Schema 1.

Das aus (1a) gewonnene Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Photoisomere sollte danach die Struktur (3a), in der sich die Anhydridgruppe an einer der isolierten Doppelbindungen befindet, haben. Wie der chemische Abbau des Photoisomeren jedoch ergab, kommt ihm die Struktur (5a) mit an das Dien-system gebundener Anhydridgruppe zu.



Schema 2.

Das Photoanhydrid liefert bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Eisessig eine Hexahydroverbindung [Fp = 143 °C; UV-Spektrum: λ_{max} = 257 nm (ε = 5000) in Dioxan], aus der durch Ozonolyse und Nachoxidation mit Peressigsäure *cis*-1,4-Cyclohexan-diessigsäure [6], identifiziert durch den mit Diazomethan bereiteten Dimethylester, entsteht. Beim Hydrierungsprodukt handelt es sich folglich um (7a), während für das Photoanhydrid selbst Struktur (5a) angezeigt erscheint [7].

Über die Bildungsweise des Photoanhydrids geben Struktur und Eigenschaften der bei seiner Hydrolyse erhaltenen Säure Aufschluß. Die Spektren der Säure und ihres Dimethylesters [Fp = 49 °C; UV-Spektrum: λ_{max} = 214 nm (ε = 10 300) und Schultern bei 259 (2900), 267 (2900) und 277 nm (2200) in Methanol; NMR-Spektrum: drei getrennte Signalgruppen bei τ = 3,82, 4,14 und 4,33 (jeweils 2 H) und ein vom Signal der Methylgruppen überlagertes Multiplett bei τ = 6,30 (8 H) in CDCl₃ bei 100 MHz] sind kaum anders zu deuten, als daß