

thesen^[2,7] des tricyclischen 14 π -Elektronensystems. Die Strukturen der Verbindungen (4)–(7) wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichts-Bestimmung, UV- und NMR-Spektren gesichert.

Eingegangen am 23. Dezember 1969 [Z 143a]

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dr. R. Fleischer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] 1,3-Bis(dimethylamino)pentalen [K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. 79, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 451 (1967)] reagiert mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 0°C zu 4,8-Bis(dimethylamino)azulen-5,6-dicarbonsäure-dimethylester [V. Orfanos, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968]. Dabei dürfte einer zwei-stufigen Cycloaddition des Enamin-Systems mit dem Alkin zu einem Cyclobuten-Derivat dessen Valenzisomerisierung zum substituierten Azulen folgen. Für die Bildung des 1,2,3,4,5,8-Hexaphenylazulen-6,7-dicarbonsäure-diäthylesters aus Hexaphenyl-pentalen und Acetylendicarbonsäure-diäthylester bei 160°C [E. LeGoff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3975 (1962)] schlägt R. B. Woodward [Special Publication Nr. 21, Chem. Soc. (London) 1967, 217] eine synchrone [2+8]-Cycloaddition als Primärschritt vor.

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

[3] Neben (4a) und (5a) entsteht mit 4% Ausbeute ein Dimethyl-aceptylendicarbonsäure-dimethylester, der vermutlich durch Addition des Acetylenesters an (2a) in 2,2a- oder 2a,3-Stellung gebildet wird.

[4] K. Hafner u. K. F. Bangert, Liebigs Ann. Chem. 650, 98 (1961).

[5] H. J. Lindner, J. chem. Soc. (London), im Druck.

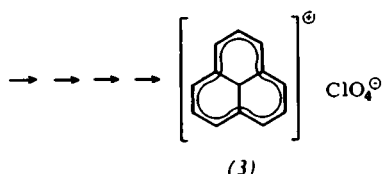
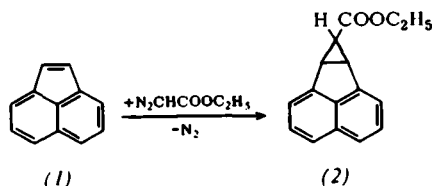
[6] U. Müller-Westerhoff, unveröffentlicht; N. K. DasGupta u. M. A. Ali, Theoret. chim. Acta 4, 101 (1966); P. Hochmann, R. Zahradnik u. V. Kvasnička, Collect. czechoslov. chem. Commun. 33, 3478 (1968).

[7] K. Hafner, H. Pelster u. H. Patzelt, Liebigs Ann. Chem. 650, 80 (1961); K. Hafner u. G. Schneider, ibid. 672, 194 (1964).

Neue Synthese von 2H-Benzazulen

Von Klaus Hafner und Wolfgang Rieper^[*]

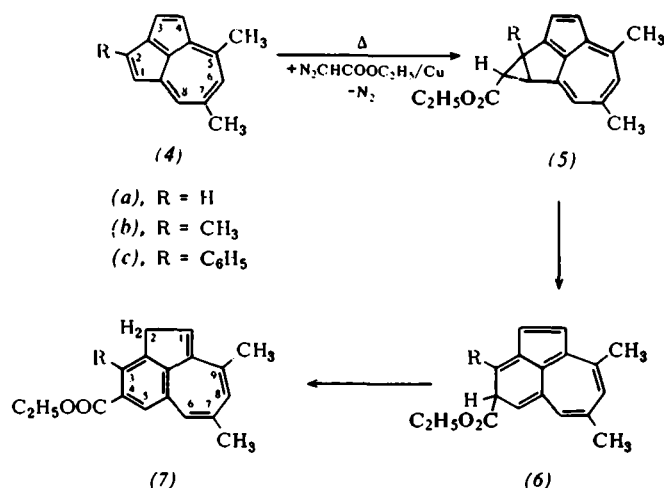
Acenaphthylen (1) vereinigt sich mit dem durch Thermolyse des Diazoessigesters erzeugten Äthoxycarbonyl-carben zu dem beständigen Cyclopropan-Derivat (2), das in einer mehrstufigen Synthese in das Phenalenium-perchlorat (3) überführt werden konnte^[1]. Analog (1) reagieren auch die Derivate (4a)–(4c) des mit (1) isomeren Cyclopent[cd]azulens



mit Carbenen (Carbenoiden) zu 1,2-Cycloadditionsprodukten. Im Gegensatz zu (2) isomerisieren diese jedoch bereits unter den Reaktionsbedingungen zum bisher nur schwer zugänglichen 2H-Benz[cd]azulen-System (7)^[2], dem als Isomerem des Phenalens Interesse zukommt.

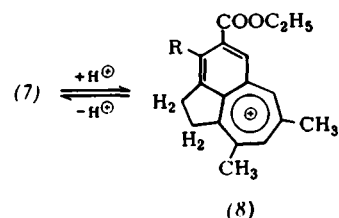
Die kupferkatalysierte Zersetzung von Diazoessigsäure-äthylester in Gegenwart von (4a)^[3] in Methylcyclohexan bei 90–100°C liefert unmittelbar 55–60% des 7,9-Dimethyl-

2H-benz[cd]azulen-4-carbonsäure-äthylesters (7a) (Fp = 93–94°C). Einer 1,2-Cycloaddition in 1,2-Stellung von (4a) unter Bildung von (5a) dürfte dessen Valenzisomerisierung zum gekreuzt konjugierten Tricyclus (6a) folgen, der sich unter Wasserstoffverschiebung zu (7a) stabilisiert.



Eine Cycloaddition an der gleichfalls durch hohe Bindungsordnung ausgezeichneten 3,4-Bindung von (4a) wurde nicht beobachtet. Auch bei (4b) und (4c)^[4] findet die Cycloaddition ausschließlich an der 1,2-Bindung unter Bildung von 64% (7b) (Fp = 79–81°C) bzw. 59% (7c) (Fp = 106 bis 108°C) (vgl. [5]) statt.

Im Gegensatz zum 2H-Benz[cd]azulen^[2b] und dessen 7,9-Dimethyl-Derivat^[6] lassen sich (7a), (7b) und (7c) bei Raumtemperatur isolieren und sind unterhalb 0°C in Abwesenheit von Luftsauerstoff beständig. Gleich dem 3,4,7,9-Tetramethyl-2H-benz[cd]azulen^[2a] bilden sie Trinitrobenzol-Addukte und werden von 70-proz. Perchlorsäure in reversibler Reaktion in 1-Stellung unter Aufhebung des Heptafulven-Systems zu den verbrückten Benzotropylium-Kationen



(8) protoniert. Die Strukturen der Verbindungen (7) wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichts-Bestimmung, UV- und NMR-Spektren gesichert.

Eingegangen am 23. Dezember 1969 [Z 143b]

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dr. W. Rieper
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 82, 1972 (1960).

[2] a) K. Hafner u. H. Schaum, Angew. Chem. 75, 90 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 95 (1963); b) V. Boekelheide u. C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 3950 (1966).

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

[4] K. Hafner u. K. F. Bangert, Liebigs Ann. Chem. 650, 98 (1961).

[5] K. Hafner u. R. Fleischer, Angew. Chem. 82, 217 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 3, (1970).

[6] W. Rieper, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968. 7,9-Dimethyl-2H-benz[cd]azulen wurde durch Thermolyse von 4-(3,3-Diäthoxy-propyl)-6,8-dimethyl-azulen bei 150–180°C/10⁻⁵ Torr dargestellt und als Trinitrobenzol-Addukt [Fp = 170–171°C (Zers.)] isoliert.