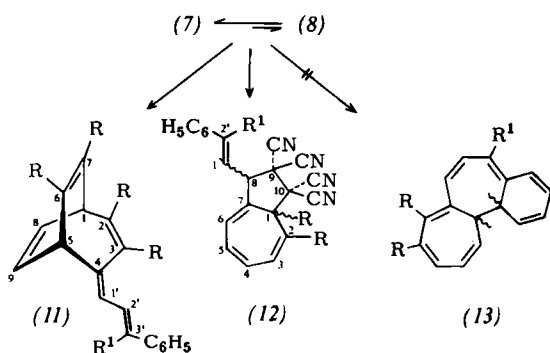


Photogleichgewicht^[6] liegt bei 87% (7b) und 13% (8b)]. Daneben werden chromatographisch (SiO₂, Benzol) 20% eines Gemisches der Dihydroazulene (9b) und (10b) (1:2) gewonnen, wobei (10b) aus (9b) hervorgeht und beim Erhitzen dieses quantitativ zurückliefert. Wie Kontrollversuche belegen, entsteht (9b) nicht aus (7b) oder (8b); auf welcher Vorstufe der Ringschluß erfolgt, ist indes noch ungewiß^[9].

Bei den direkten Belichtungen von (5a) und (5b) (CH₃CN; ansonsten gleiche Bedingungen) werden nur die Produkte (7a) und (8a) bzw. (7b) und (8b) mit geringfügig differierenden relativen Anteilen erhalten^[11]. Auch hier treten die zu (7) und (9) isomeren Folgeprodukte des durch 6/7-Überbrückung in (5) entstehenden Diradikals nicht in nachweisbaren Mengen auf.

Die Strukturen (5), (7), (8), (9) und (10) sind durch Elementaranalyse und die zum Teil typischen spektralen Daten (Tabelle) charakterisiert; zusätzlich wurden sie durch Additionsreaktionen oder Oxidation zu den entsprechenden Azulenen^[10] bestätigt. (7a) und (7b) setzen sich mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester erst in einem Temperaturbereich um, in welchem deren thermische Isomerisierung^[10] bereits sehr rasch ist; für die deshalb nur in mäßigen Ausbeuten isolierten Addukte wurden die aus einer [4+2]-Addition resultierenden Strukturen (11a) bzw. (11b) spektroskopisch gesichert. Tetracyanäthylen wird bei 20 °C rasch und praktisch quantitativ zu den [8+2]-Addukten (12a) bzw. (12b) addiert^[12]. Die sterisch nicht unplausibel erscheinende [_x2_s+_x10_s]-Addition an die *s-cis*-Konformationen zu Heptalen-Derivaten findet nicht statt. Auch eine weitere, an die Synthese der vinylogenen Heptafulvene geknüpfte Erwartung wurde nicht erfüllt: Unter mehrfach variierten Bedingungen läßt sich keine photochemische Cyclisierung zu anellierten Heptalen-Derivaten [z. B. (13)] erreichen.



Eingegangen am 5. November 1971 [Z 540a]

[1] Photochemische Umwandlungen, 46. Mitteilung. – 45. Mitteilung: W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 54, 2571 (1971).

[2] H. D. Martin u. D. Forster, *Angew. Chem.* 84, 65 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 54 (1972).

[3] H. Prinzbach u. J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* 53, 2201 (1970); H. Prinzbach u. M. Thyges, *Chem. Ber.* 104, 2489 (1971); G. Kaupp, *Angew. Chem.* 83, 361 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 340 (1971).

[4] D. J. Bertelli, C. Golino u. D. L. Dreyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3329 (1964).

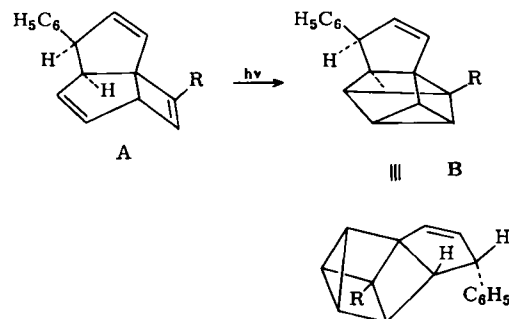
[5] J. Thiele u. H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem.* 348, 9 (1906).

[6] Hanovia-450-W-Hg-Hochdruckbrenner, CH₃CN, Pyrexfilter.

[7] Eine quantitative Isomerisierung von (6a) zu (5a) [8] und/oder (7a) ist wenig wahrscheinlich.

[8] G. Kaupp u. H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 52 (1969).

[9] Zwischenprodukte der Struktur A können ausgeschlossen werden. Wir haben A (R = CO₂CH₃) auf anderem Wege synthetisiert [10]; es



liefert sowohl bei direkter als auch bei sensibilisierter Belichtung ziemlich einheitlich das Homoprismen-Derivat B.

[10] H. Prinzbach u. H.-J. Herr, *Angew. Chem.* 84, 117 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Heft 2 (1972).

[11] Vgl. das unterschiedliche Ergebnis im Falle der anellierten Methylennorbornadiene: W. Eberbach, P. Würsch u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 53, 1235 (1970). Nach jüngsten Befunden verläuft die Isomerisierung ausschließlich über eine primäre Bindungsbildung im Norbornadien-Gerüst (W. Mehnert, Staatsarbeit, Universität Freiburg 1971).

[12] W. v. E. Doering u. D. W. Wiley, *Tetrahedron* 11, 183 (1960); M. Oda u. Y. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 213, 1920 (1970).

Sesquifulvalene aus Dihydrofulvalenen^{[1][**]}

Von Horst Prinzbach und Hubert Sauter^[*]

Geeignet substituierte Sesquifulvalene haben als Polypartnere bei der Synthese σ -überbrückter Annulene präparative Bedeutung erlangt^[1]. Mit der an der Photoisomerisierung vinyloger Methylennorbornadiene in vinyloge Heptafulvene^[3] orientierten Darstellung des 1,2-Bis(methoxycarbonyl)-8,9-diphenyl-sesquifulvalens (8) haben wir einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsklasse erschlossen.

Die Kondensation des Hydroxy-diphenylcyclopentenons (3)^[4] mit Cyclopentadien unter Standardbedingungen^[5] liefert in 70% Ausbeute das Dihydrofulvalen (4). Nach schonender Dehydratisierung über Al₂O₃ erhält man 2,3-Diphenyl-fulvalen (1) rein in Lösung^[6]; die Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an (1) ergibt jedoch wegen der raschen Dimerisierung des Fulvalens^[7] sowie wegen der Bildung von 1:2-Addukten keine ausreichende Ausbeute an Cyclopentadienylden-norbornadien (2). Demgegenüber setzt sich (4) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in einer Gesamtausbeute von mindestens 90% zu einem Gemisch (ca. 1:1) der Addukte (5) und (6) um; letztere können chromatographisch [Al₂O₃, basisch, deaktiviert mit 10% H₂O (Woelm), Benzol/CH₂Cl₂ (1:1)] getrennt werden. Die säurekatalysierte Dehydratisierung zu dem in gelben Kristallen isolierten (2) verläuft mit 60–70%.

Nach bisherigen Befunden weicht das elektronisch angeregte Polyen (2) dem Übergang in (8) zum Teil in Nebenreaktionen aus. Während die direkte Belichtung (Äther, Pyrex-Filter, Hanau-Q-81-Hg-Hochdruckbrenner) neben höhermolekularen Produkten nur Spuren an (8) erbringt, können bei der sensibilisierten Reaktion (Aceton) immerhin noch ca. 10% (8) isoliert werden. Fast quantitativ ist dagegen die Umlagerung von (5) und (6), entweder ein-

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. H. Sauter
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

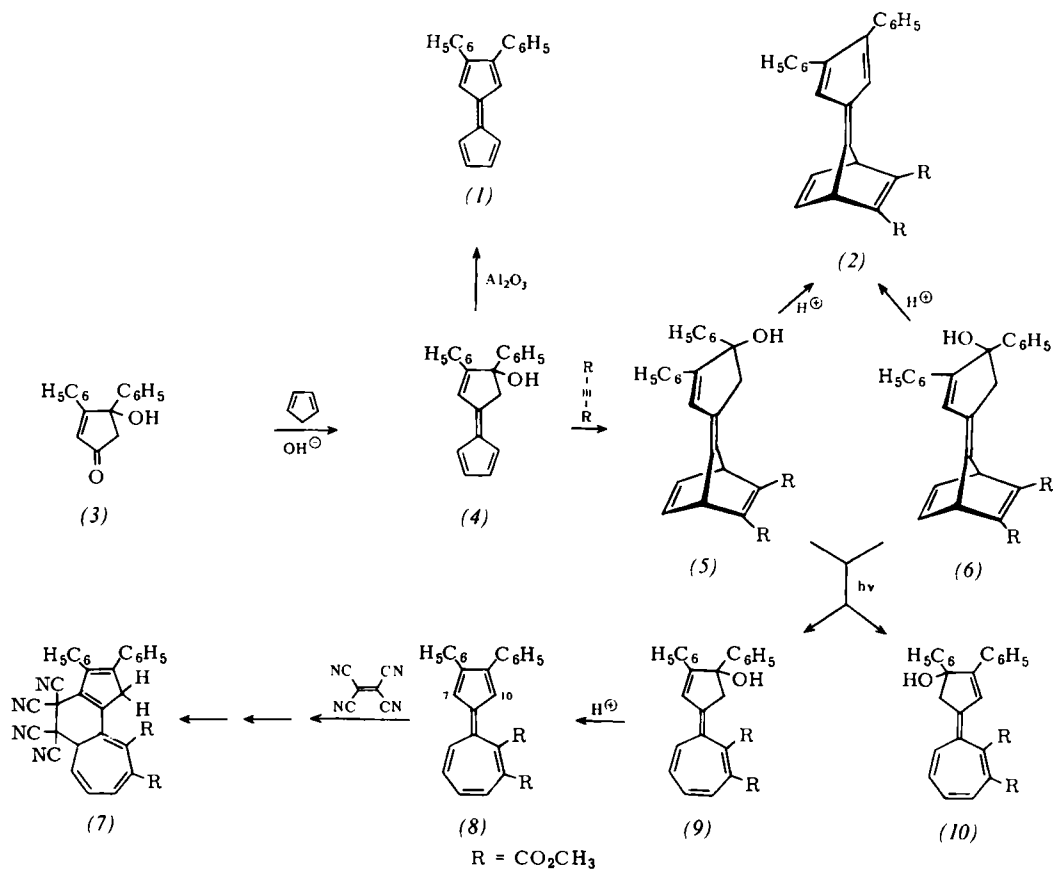


Tabelle. Eigenschaften der neuen Verbindungen.

Verb. Fp (°C)	UV [a] λ_{max} (nm; ϵ)	NMR (τ)	
(1)	361	2.6–2.9 (10 H/M) 3.26 (2 H/S) 3.40 (4 H/br. „S“, AA' BB')	[b]
(2)	380 (S, 1000) 311 (23 000) 250 (24 000)	2.5–3.1 (10 H/M) 3.24 (2 H/M) 3.54 (2 H/S) 3.38 (2 H/M) 6.53 (6 H/S)	[c]
(4)	355 (36 000) 258 (S, 7700) 252 (8 100)	2.4–3.1 (11 H/M) 3.2–3.9 (4 H/M) 6.72 (2 H/AB, $J^{\text{AB}} = 18.9$ Hz) 7.9 (1 H/br. S)	[d]
(5)	322 (S, 16 000) 307 (S, 27 000) 296 (28 000) 238 (S, 17 000) 230 (21 000)	2.4–3.3 (12 H/M) 3.36 (1 H/S) 5.35 (1 H/M) 5.82 (1 H/M) 6.49 (3 H/S) 6.54 (3 H/S) 7.27 (2 H/AB, $J^{\text{AB}} = 16.8$ Hz) 7.9 (1 H/br. S)	[c]
(6)	322 (S, 16 000) 307 (S, 27 000) 296 (28 000) 238 (S, 17 000) 230 (21 000)	2.4–3.3 (12 H/M) 3.35 (1 H/S) 5.35 (1 H/M) 5.83 (1 H/M) 6.49 (3 H/S) 6.50 (3 H/S) 7.31 (2 H/br. „S“, AB) 7.9 (1 H/br. S)	[c]

Verb. Fp (°C)	UV [a] λ_{max} (nm; ϵ)	NMR (τ)	
(8)	385 (24 000) 257 (26 000)	2.6–3.1 (10 H/M) 3.24 (1 H/D, $J = 2.5$ Hz) 3.39 (2 H/2 überlagerte D, $J' \approx J'' \approx 11$ Hz) 3.47 (1 H/D, $J = 2.5$ Hz) 3.91 (1 H/dD, $J' \approx 11$, $J'' \approx 6.5$ Hz) 4.16 (1 H/dD, $J' \approx 11$, $J'' \approx 6.5$ Hz) 6.56 (3 H/S) 6.65 (3 H/S)	[c]
(9)	347 (20 000) 270 (S, 12 500) 240 (18 000)	2.3–3.2 (11 H/M) 3.42 (1 H/D, $J \approx 11$ Hz) 3.91 (1 H/dD, $J \approx 11$, $J'' \approx 6$ Hz) 4.21 (1 H/D, $J' \approx 10.5$ Hz) 4.30 (1 H/dD, $J' \approx 10.5$, $J'' \approx 6$ Hz) 6.56 (6 H/S) 7.14 (2 H/AB, $J^{\text{AB}} \approx 17$ Hz) 7.3 (1 H/br. S)	[e]
(10)	342 (23 000) 287 (14 000) 233 (S, 13 500)	2.2–3.2 (11 H/M) 3.39 (1 H/D, $J \approx 11$ Hz) 3.61 (1 H/D, $J' \approx 10.5$ Hz) 3.80 (1 H/dD, $J \approx 11$, $J'' \approx 6$ Hz) 4.08 (1 H/dD, $J' \approx 10.5$, $J'' \approx 6$ Hz) 6.60 (3 H/S) 6.74 (3 H/S) 7.08 (2 H/AB, $J^{\text{AB}} \approx 17$ Hz) 7.4 (1 H/br. S)	[e]

[a] In Äthanol, mit Ausnahme von (1) (Pentan).

[b] In CCl_4 (–15°C; 60 MHz).

[c] In C_6D_6 (60 MHz).

[d] In $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1) (60 MHz).

[e] In C_6D_6 (220 MHz).

zeln oder im Gemisch, bei der Belichtung in Aceton (Hanovia-2000-W-Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex-Filter); es fällt jeweils ein 3:1-Gemisch (Photogleichgewicht) der isomeren Dihydrosesquifulvalene (9) und (10) an. Unter Einwirkung von Säure verlieren (9) und (10) Wasser zu dem aus Äther in violetten Nadeln kristallisierenden Sesquifulvalen (8). (8) addiert bei 20 °C schnell ein Äquivalent Tetracyanäthylen in den Positionen 7/10; das resultierende Addukt ist jedoch nicht stabil, sondern lagert sich über das Produkt der α,ω -([12+2])-Addition^[6,8] langsam in (7) um.

Für sämtliche neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die charakteristischen spektralen Daten sind in der Tabelle zusammengestellt. Noch nicht gesichert ist die Zuordnung der Isomerenpaare (5)/(6) und (9)/(10).

1,2-Bis(methoxycarbonyl)-8,9-diphenyl-sesquifulvalen (8)

14.9 g (50 mmol) (4) werden mit 7.8 g (55 mmol) Acetylen-dicarbonsäuredimethylester in 100 ml wasserfreiem Benzol 4 Std. rückfließend gekocht. Nach Abziehen des Benzols wird der Rückstand [(5)/(6)] in 1.7 l Aceton gelöst und im Pyrexgefäß (0 °C) mit dem vollen Licht der Hanau-TQ-2024-2000-W-Lampe bis zur vollständigen Umsetzung (6 Std., NMR-Kontrolle) bestrahlt. Man destilliert das Aceton ab und setzt dem in 2 l CH_2Cl_2 aufgenommenen Rückstand 20 ml konz. HCl zu. Nach 15 min wird durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, die organische Phase getrocknet und über Al_2O_3 [basisch, deaktiviert mit 6% H_2O (Woelm)] mit Benzol chromatographiert. Aus der zuerst eluierten, tiefroten Zone erhält man nach Umkristallisation aus Äther 8.2 g (8) [39% bezogen auf (4)].

Eingegangen am 5. November 1971 [Z 540b]

[1] Photochemische Umwandlungen, 47. Mitteilung. – 46. Mitteilung s. [3].

[2] Übersicht s. H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 26 (1971), im Druck.

[3] H. Prinzbach, H.-J. Herr u. W. Regel, Angew. Chem. 84, 113 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 2 (1972).

[4] F. R. Japp u. J. Knox, J. Chem. Soc. 87, 673 (1905).

[5] P. Yates, Advan. Alicycl. Chem. 2, 60 (1968).

[6] H. Prinzbach u. H. Sauter, noch unveröffentlicht.

[7] W. v. E. Doering: Theoretical Organic Chemistry. Butterworths, London 1959, S. 35.

[8] H. Prinzbach, H. Knöfel u. E. Woischnik in: Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity. The Jerusalem Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971, S. 269; H. Prinzbach u. H. Knöfel, Angew. Chem. 81, 900 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 881 (1969).

Neue Wege zum Azulen-System^{[1][**]}

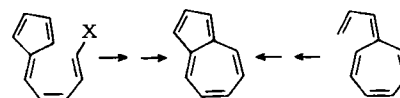
Von Horst Prinzbach und Hans-Jürgen Herr^[*]

Bei der wohl wichtigsten, mehrfach modifizierten Azulensynthese^[2] werden zweifach vinyloge Fulvene unter Bildung des siebengliedrigen Ringes cyclisiert. Wir haben nun gefunden, daß das Azulengerüst auch durch Bildung des fünfgliedrigen Ringes aus vinylogenen Heptafulvenen zugänglich ist.

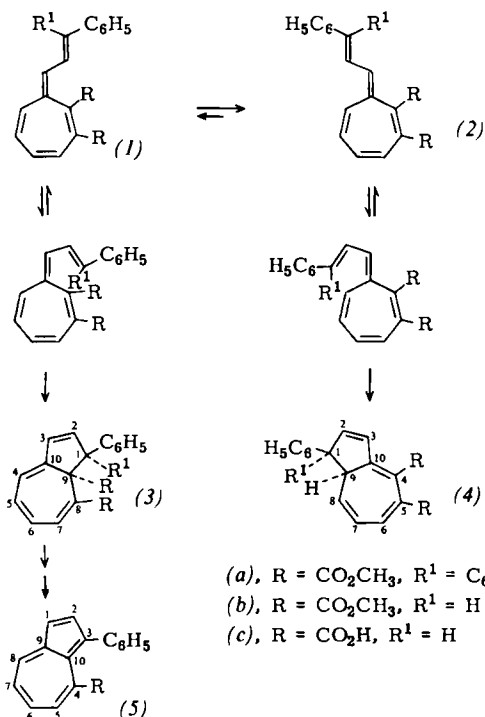
Wird die Lösung von 1.5 mmol (1a) oder (2a) bzw. (1b) oder (2b)^[3] in 5 ml reinem Perchlorbutadien auf 170 °C

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. H.-J. Herr
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



erhitzt, so stellen sich rasch (ca. 5 min) die *cis/trans*-Gleichgewichte (1a) \rightleftharpoons (2a) bzw. (1b) \rightleftharpoons (2b) ein (jeweils ca. 1:9). Laut NMR- und UV-Kontrolle bildet sich bei der



langsameren (ca. 60 min) electrocyclischen Reaktion von (1a) \rightleftharpoons (2a) selektiv (4a) (80% farblose Nadeln), aus (1b) \rightleftharpoons (2b) jedoch (3b) (90% tiefgelbe Prismen).

