

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  $\alpha,\omega$ -([12+2])-Addition<sup>[6,8]</sup> 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenen Rückstand 20 ml konz. HCl zu. Nach 15 min wird durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, die organische Phase getrocknet und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [basisch, deaktiviert mit 6%  $\text{H}_2\text{O}$  (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<sup>[1][\*\*]</sup>

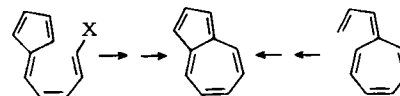
Von Horst Prinzbach und Hans-Jürgen Herr<sup>[\*]</sup>

Bei der wohl wichtigsten, mehrfach modifizierten Azulensynthese<sup>[2]</sup> 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.

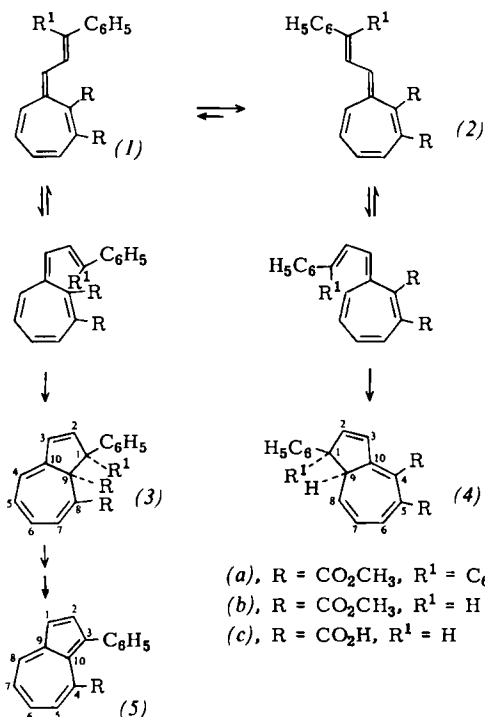
Wird die Lösung von 1.5 mmol (1a) oder (2a) bzw. (1b) oder (2b)<sup>[3]</sup> in 5 ml reinem Perchlorbutadien auf 170 °C

[\*] 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).

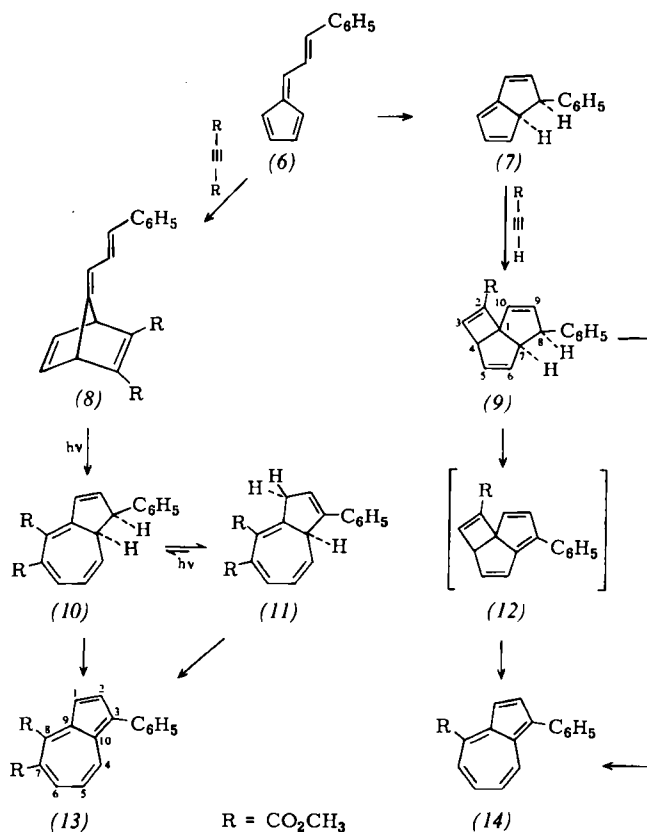


Tabelle. Eigenschaften der neuen Verbindungen.

Verb. Fp (°C) Ausbeute	UV $\lambda_{\max}$ (nm; $\epsilon$ )	NMR ( $\tau$ ) [c]										$C_6H_5$	—OCH <sub>3</sub>	J (Hz)
		H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>9</sup>	H <sup>10</sup>			
(3b) 157 90%	399 (2800) [a] 273 (S, 4300) 266 (S, 5700) 237 (21700)	4.72 (D)	3.95 (dD)	4.07 (D)	4.07 (D)	4.16 (dD)	4.32 (dD)	3.27 (D)				2.59 bis 3.08	6.55 6.94	J <sub>1,2</sub> = 2.5; J <sub>2,3</sub> = 5.5 J <sub>4,5</sub> = 7.0; J <sub>5,6</sub> = 9.0 J <sub>6,7</sub> = 8.0
(4a) 155.5 80%	308 (8400) [a] 248 (18800)		2.30 (D)	3.41 (D)			3.66 (D)	4.00 (dD)	4.20 (dD)	5.46 (D)		2.71 bis 3.02	6.57 6.84	J <sub>2,3</sub> = 6.0; J <sub>6,7</sub> = 6.5 J <sub>7,8</sub> = 9.5; J <sub>8,9</sub> = 8.5
(5b) 113 50–60%	710 (S, 260) [b] 662 (310) 625 (S, 260) 375 (S, 2300) 358 (5700) 300 (49000) 240 (23000) 224 (17000)	1.98 (D)	1.84 (D)			1.59 2.00 unter H <sup>1</sup> (dD)		unter C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (dD)	1.36 (D)			2.30 bis 2.68	6.05	J <sub>1,2</sub> = 3.8; J <sub>5,6</sub> = 10.0 J <sub>7,8</sub> = 10.5
(9) 20–25%	268 (2500) [a] 259 (2600) 253 (2500) 233 (2900)			2.68 (dD)	6.66 (M)	3.48 (dD)	3.07 (D)	7.18 (D)	6.53 (M)	3.20 (M)	4.24 (dD)	2.73 bis 2.94	6.53	J <sub>3,4</sub> = 3.0; J <sub>3,7</sub> = 1.0 J <sub>4,5</sub> = 3.0; J <sub>4,7</sub> = 1.0 J <sub>4,9</sub> = 1.0; J <sub>5,6</sub> = 5.2 J <sub>7,8</sub> = 9.0; J <sub>8,9</sub> = 2.8 J <sub>8,10</sub> = 1.7; J <sub>9,10</sub> = 5.9
(13) 120 60–65%	717 (S, 81) [b] 642 (S, 230) 600 (280) 560 (S, 230) 400 (13500) 301 (38800) 243 (S, 17400) 224 (22400)	2.40 (D)	1.97 (D)		1.49 (D)	2.93 (dD)	1.62 (D)					2.46 bis 2.73	5.93 6.08	J <sub>1,2</sub> = 3.8; J <sub>4,5</sub> = 9.6 J <sub>5,6</sub> = 10.8
(14) 60%	635 (430) [b] 361 (7000) 300 (47500) 238 (32200)	1.98 (D)	1.87 (D)		1.57 (D)	3.34 (dD)	2.89 (dD)	2.64 (D)				2.42 bis 3.05	6.43	J <sub>1,2</sub> = 3.8; J <sub>4,5</sub> = 9.7 J <sub>5,6</sub> = 9.7; J <sub>6,7</sub> = 10.1

[a] In Acetonitril.

[b] In Äthanol.

[c] (3b), (4a) und (14) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 220 MHz; (5b) in CDCl<sub>3</sub>, 220 MHz; (9) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 60 MHz; (13) in CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz. – Bei den 220-MHz-Spektren beträgt die Fehlergrenze der Kopplungskonstanten  $\pm 0.5$  Hz.

Beim Behandeln von (3b) (2.5 mmol) mit verdünnter Kalilauge (10 mmol KOH in 40 ml H<sub>2</sub>O; 100 °C) gewinnt man unter Verseifung, Decarboxylierung und Oxidation die Azulencarbonsäure (5c) und daraus nahezu quantitativ mit Diazomethan den 3-Phenylazulen-4-carbonsäuremethylester (5b).

Sehr wahrscheinlich nicht über (1b) oder (2b) entsteht aus dem vinylogenen Methylenbornadien (8) das Dihydroazulen (10), welches – im Photogleichgewicht mit (11) – bei der aceton-sensibilisierten Belichtung von (8) anfällt<sup>[3]</sup>. (10) und (11) lassen sich mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-chinon (in Benzol oder CCl<sub>4</sub>) bei 20 °C glatt zum blauschwarz-kristallinen 3-Phenylazulen-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (13) oxidieren<sup>[4]</sup>.

Einen ebenfalls ungewöhnlichen, noch nicht in allen Stufen durchsichtigen Verlauf nimmt die Synthese des 3-Phenylazulen-8-carbonsäure-methylesters (14). Bei der Umsetzung des vinylogenen Fulvens (6) mit Propiolsäuremethylester (1:3; Toluol, 110 °C) entsteht neben dem zu (8) analogen Norbornadien-Derivat ein isomeres 1:1-Addukt (20–25%), das nicht das Produkt einer [8+2]-Addition<sup>[5]</sup> ist, sondern laut Kontrollversuchen aus dem Dihydro-pentalen (7) hervorgeht<sup>[6]</sup>. Der bis mindestens 80 °C stabile Tricyclus wird in siedendem Benzol von Dichlor-dicyan-chinon mit 60% Ausbeute zu (14) oxidiert. Vor allem deshalb geben wir vorläufig der Struktur (9) den Vorzug vor der aus einer [4+2]-Addition an (7) resultierenden Alternative. Es gibt Hinweise für das Auftreten

eines unter den Reaktionsbedingungen nicht beständigen Zwischenproduktes, bei dem es sich möglicherweise um (12) handelt.

Die für die neu dargestellten Verbindungen<sup>[7]</sup> in der Tabelle angegebenen Spektraldaten brauchen keine weitere Erläuterung. Erwähnt sei, daß das Elektronenspektrum von (4a) weitgehend mit dem der analogen Monophenylverbindung<sup>[3]</sup> übereinstimmt und daß die Absorptionsmaxima der Azulene (5), (13) und (14) den Erwartungen<sup>[8]</sup> entsprechen. Die Stellung der Substituenten wird auch durch die NMR-Daten zweifelsfrei belegt.

Eingegangen am 5. November 1971 [Z 540c]

[1] Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 24. Mitteilung. – 23. Mitteilung: H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 26 (1971), im Druck.

[2] K. Hafner, Angew. Chem. 67, 301 (1955); W. Keller-Schierlein u. E. Heilbronner in D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 277.

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

[4] Durch Variation der Substituenten in (8) stecken wir derzeit den Anwendungsbereich dieses Verfahrens ab.

[5] Vgl. R. W. Alder u. G. Whittaker, Chem. Commun. 1971, 776.

[6] R. Kaiser u. K. Hafner, Angew. Chem. 82, 877 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 892 (1970); K. Hafner, Pure Appl. Chem. 1971, im Druck. Vgl. J. J. Gajewski u. C. J. Cavender, Tetrahedron Lett. 1971, 1057.

[7] Befriedigende Elementaranalysen liegen vor.

[8] E. Heilbronner in D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 171.