

zweifelsfrei ist die Stereochemie an C-8, wenngleich die *endo*-Anordnung der Cyangruppe recht plausibel ist. Der für die Synthese von (9) nachteilige Nachbargruppeneffekt in (6a) – in der Inosit- und Zuckerchemie vielfach beobachtet^[6] – bestimmt auch das Ergebnis der Reaktion mit Malodinitril in Methanol. In ca. 70-proz. Ausbeute fällt der analoge Imidsäureester (7b) an, der beim Erhitzen in sehr verdünnter Essigsäure in den Cyanester (7a) übergeht.

Wir untersuchen derzeit, inwieweit monovalente (z.B. CN^- , $\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_3^-$) bzw. α,γ -divalente Carbanionen (z. B. von $\text{CO}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_2$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_3$) zur Synthese von nicht überbrückten^[7] bzw. überbrückten^[8] Derivaten von (9) herangezogen werden können^[9].

Für sämtliche Verbindungen – außer (5b) – liegen korrekte Elementaranalysen vor, für (3d), (5b) und (7b) auch ^1H -NMR-Spektren und für (5a), (5c) und (7a) sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren.

Eingegangen am 10. August 1973 [Z 904b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] R. Schwesinger, H. Fritz u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 85, 1110 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 12 (1973).

[2] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 85, 1107 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 12 (1973).

[3] T. Posternak: *Les Cyclitols*. Herman, Paris 1962, S. 96. Das Tri-N-acetat (5c) wurde in einer 15-stufigen Synthese, ausgehend von myo-Inosit, über das Hexa-acetat in einer Gesamtausbeute von 0.1% erhalten und als Monohydrat charakterisiert: S. Ogawa, T. Abe, H. Sano, K. Kotera u. T. Suami, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40, 2405 (1967). Das symmetrische all-*cis*-isomere Triaminocyclohexan-triol ist durch Hydrierung des Triaminophloroglucins zugänglich: G. Quadbeck u. E. Böhm, *Chem. Ber.* 89, 1645 (1956); F. W. Lichtenthaler u. H. Leinert, *ibid.* 99, 903 (1966). Herrn Prof. Dr. T. Posternak, Genf, danken wir für die Überlassung einer Vergleichsprobe scyllo-Inosit.

[4] T. Suami, S. Ogawa u. H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 1843 (1970).

[5] G. Maier: *Valenzisomerisierungen*. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 105.

[6] T. Posternak: *Les Cyclitols*. Herman, Paris 1962, S. 96.

[7] H. W. Whitlock, Jr. u. P. F. Schatz, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3837 (1971).

[8] H. Prinzbach u. D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971); A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, *Angew. Chem.* 83, 404 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 417 (1971).

[9] H. Prinzbach, P. Böhm u. R. Schwesinger, noch unveröffentlicht.

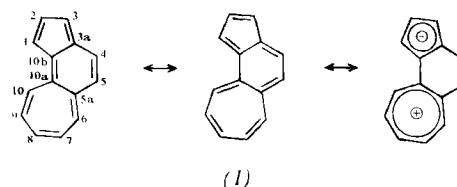
Stabile Phenazulen-Derivate durch [12+2]-Additionen an 8,9-Dicyansesquifulvalen^{[1]**}

Von Horst Prinzbach und Heinz-Walter Schneider^[*]

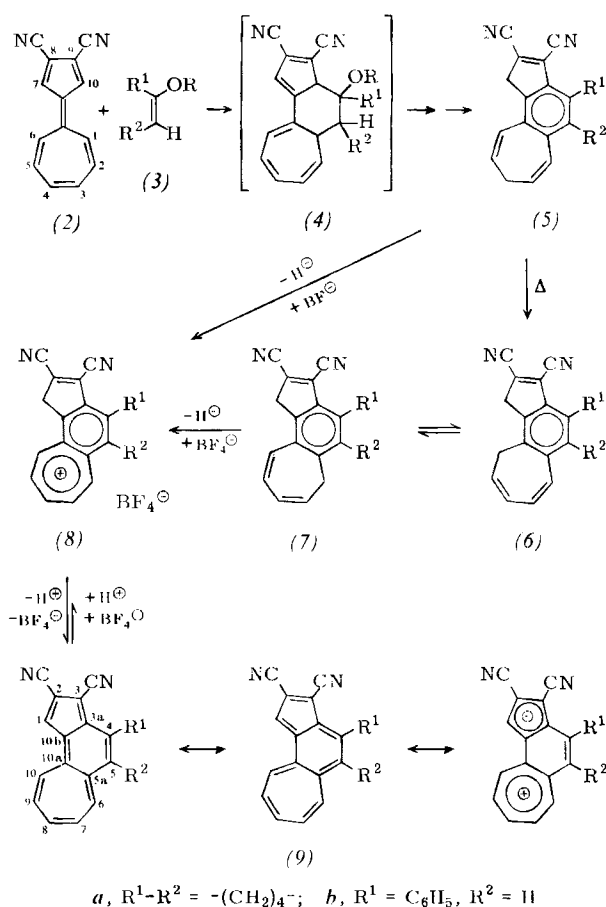
Der $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ -Kohlenstoff Phenazulen (1)^[2] (Cyclohept-[e]inden) ist ein 14π -Perimeter-Molekül, das wegen der transannularen Bindungen zwischen C-3a und C-10b sowie C-5a und C-10a als höheres Homologes des Azulens^[3] gelten kann. Im Einklang mit der durch die Grenzstrukturen angedeuteten π -Elektronendichteverteilung wurden für dieses konformativ fixierte [14]-Annulen eine signifikante Resonanzstabilisierung und eine beträchtliche Polarität postuliert^[4].

Nachdem frühere Synthesebemühungen erfolglos geblieben waren^[5], konnten wir jetzt Derivate von (1) über [12+2]-Additionen an 8,9-Dicyansesquifulvalen (2)^[6] ge-

winnen. Das gegenüber elektronenarmen Dienophilen resistente (2) setzt sich bei 150°C in Brombenzol mit den Enoläthern (3a) und (3b) quantitativ um [510 mg (2.5 mmol); 5 mmol (3); R = z.B. C_2H_5 ; 200 ml; 3 h]; die Addukte (4a) und (4b) verlieren rasch Alkohol und liefern



unter Wasserstoffwanderung ein Gemisch der isomeren Dihydrophenazulene (5a)–(7a) bzw. (5b)–(7b)^[8]. Letztere geben mit schwachen Basen wie Pyridin glatt die Anionen, die sich indes wegen der sehr schnellen Addition von konventionellen Hydrideliminierungsreagentien nicht als Vorstufen für (9a) und (9b) eignen.



Mit Trityltetrafluoroborat (CH_2Cl_2 ; 20°C) gelingt die Hydrideliminierung glatt aus (5a) und (5b), sehr viel langsamer aus (6a) und (6b) oder (7a) und (7b) zu den Phenazuleniumsalzen (8a) und (8b). Diese sind sehr acid, so daß (8b) schon unter den Bedingungen der Darstellung weitgehend zu (9b) [21% bezogen auf (5b)–(7b)], das isolierte (8a) nach Einwirkung schwacher Basen (Pyridin) zu (9a) [93% bezogen auf (8a)] deprotoniert werden. Ohne Isolierung von Zwischenstufen gelingt die Oxidation von (5a)–(7a) zu (9a) und von (5b)–(7b) zu (9b) mit Chloranil oder mit Dichlordicyaninon (CH_2Cl_2 ; 20°C), das allerdings mit (9a) und (9b) rasch weiterreagiert^[9].

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. H.-W. Schneider
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 1. Physikalische Daten der Verbindungen (8a), (9a) und (9b).

Verb. [a]	UV	NMR (τ)
Fp [°C]	λ_{\max} [nm] (ε)	
M ⁺ [m/e]		
(8a)	268 (18700), 298 (17900), 327 (19500), 342 (20100), 378 (16000), 406 (23300), 500 (Sch, 3080), 580 (Sch, 2340), [b]	−0.3–0.3 (m, 6-H, 10-H), 0.6–1.2 (m, 7-H–9-H), 5.06 (s, 2 1-H), 6.1–6.65 (m, α, α'-CH ₂), 7.65–8.0 (m, β, β'-CH ₂) [c]
(9a)	252 (27800), 292 (Sch, 25400), 272–273 305 (26900), 339 (Sch, 8350), 282 386 (Sch, 20000), 410 (26200), 567 (6750), 680 (Sch, 2900) [d]	0.55–0.8 (m, 10-H), 1.0–1.2 (m, 6-H), 1.9–2.2 (m, 7-H–9-H), 2.12 (s, 1-H), 6.3–6.5 (m, α-CH ₂), 6.7–6.9 (m, α'-CH ₂), 7.9–8.15 (m, β, β'-CH ₂) [e]
(9b)	241 (36100), 286 (29100), 241–242 382 (26400), 404 (29400), 304 576 (7600), 700 (Sch, 4800) [d]	0.5–0.7 (m, 10-H), 1.2–1.35 (m, 6-H), 1.8–2.15 (m, 7-H–9-H), 1.94 (s, 1-H), 2.2–2.5 (m, 5-H, C ₆ H ₅) [e]

[a] Von den isolierten Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Bei (8a) und (9a) wird die Numerierung von (9b) beibehalten.

[b] In H₂SO₄/CH₃CO₂H.

[c] In CF₃CO₂H.

[d] In CH₂Cl₂.

[e] In CDCl₃.

Im Einklang mit der geringen Basizität von (2) und der hohen Acidität der Salze (8) sind die intensiv blauvioletten, extrem schwerlöslichen Phenazulene (9a) und (9b) nur sehr schwach basisch, können aber in conc. H₂SO₄/Eisessig (UV-Konzentration) zu (8a) und (8b) rückprotoniert werden.

Die UV-, IR-, ¹H-NMR-[10] und MS-Daten sowie einige Folgereaktionen[9] sind im Einklang mit den Strukturen (8) und (9). Bei (9a) wurde die Zuordnung von 6-H, 10-H sowie im Falle von (9b) die von 1-H, 5-H nach der berechneten π-Elektronendichte am Träger-C-Atom (s. [4]) vorgenommen. Von den α,α'-CH₂-Signalen in (9a) wurde jeweils das tiefere derjenigen CH₂-Gruppe zugewiesen, die am Perimeter-C-Atom mit geringerer π-Dichte fixiert ist.

Unabhängig von diesen Unsicherheiten und von den substituentenbedingten Einflüssen sollten die chemischen Verschiebungen der Perimeterprotonen in (9a), (9b) – insbesondere im Vergleich mit denen der entsprechenden Protonen in (2), (5a)–(7a), (5b)–(7b) und (8a) – sowie der α,α'-CH₂-Protonen im Falle von (9a) [τ=6.3–6.5; 6.7–6.9 gegenüber 6.6–7.4 für (6a), (7a)] als Indizien für die Existenz eines diamagnetischen Kreisstroms und für eine Polarität gelten dürfen[11], die durch die CN-Gruppen gesteigert ist[12]. Für einen stark polaren Grundzustand spricht auch die stark negative Solvatochromie im Elektronenspektrum von (9a) [λ_{max}(CH₃CN): 660 Sch, 550, 400, 302, 250 nm; (CCl₄): 772 Sch, 718, 597, 420, 310, 276 nm].

Eingegangen am 11. September 1973 [Z 932a]

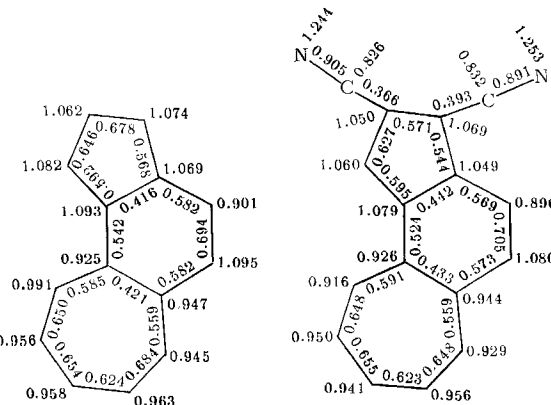
[1] Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: H. Sauter u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 297 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 296 (1972).

[2] Dieser Trivialname (aus Phenanthren-Azulen) wurde in Anlehnung an die aus Anthrazen-Azulen zusammengezogene Benennung „Anthrazulen“ des linear anellierten Analogens (Cyclohept[*f*]inden) gewählt. Bei der Einwirkung von Base auf eine zweifach phenylsubstituierte konjugate Säure von Anthrazulen wurde ein in Lösung rotes Produkt beobachtet,

das rasch polymerisierte (D. J. Bertelli, J. Org. Chem. 30, 891 (1965); s. auch A. D. Campbell u. S. M. Slater, J. Chem. Soc. 1952, 4352).

[3] K. Hafner in: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Bd. 3, Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1971, S. 256.

[4] R. Zahradnik, Angew. Chem. 77, 1097 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1039 (1965); B. A. Hess, Jr., J. Org. Chem. 36, 3418 (1971); H.-J. Lindner, persönliche Mitteilung; s. auch T. N. Nakajima, Fortschr. Chem. Forsch. 52, 1 (1972); G. Rasch, Monatsh. Chem. 100, 1372 (1969). Für (1) und das 2,3-Dicyan-Derivat hat uns R. Zahradnik folgende PPP-Daten (π-Bindungsordnungen, π-Elektronendichten, Elektronenspektren und Dipolmomente) zur Verfügung gestellt (R. Zahradnik, H. Prinzbach



et al., noch unveröffentlicht): (1), λ_{max}=674, 572, 505, 364, 313, 292, 282, 270 nm; μ=6.2 D; Dicyan-(1): λ_{max}=689, 568, 505, 336, 287, 276, 260, 241 nm; μ=11.7 D.

[5] Prof. Bertelli hat uns freundlicherweise mitgeteilt, daß wie bei Anthrazulen [2] die Einwirkung von Trimethylamin auf ein Diphenylphenazuleniunmsalz nach kurzzeitiger Rotfärbung der Reaktionslösung lediglich zu polymeren Produkten geführt hat.

[6] Einige alkyl- und aryl-substituierte Sesquifulvalene reagieren mit Tetracyanäthylen in einer [12+2]-Addition (cis-Stereochemie durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt [7]), mit dem für die Darstellung von Phenazulen-Derivaten jedoch geeigneteren Acetylendicarbonsäureester nicht in einer [6+2]- (H. Prinzbach u. H. Knöfel, Angew. Chem. 22, 900 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 881 (1969), sondern [4+2]-Reaktion [7] (V. Blumenstock, Dissertation, Universität Freiburg, 1974).

[7] R. E. Davis, H. Knöfel, V. Blumenstock u. H. Prinzbach, noch unveröffentlicht.

[8] Wir haben auf die Trennung der Dihydroisomeren verzichtet. Speziell Lage und Multiplizität der CH₂-Protonen im siebengliedrigen Ring [(5a), (5b), τ=7.42 bzw. 7.64 (strukt. t, J=6.5 Hz); (6a), (7a) 7.1 (strukt. d, J=6.5 Hz); (6b), (7b) 6.85 (strukt. d, J=6.5 Hz)] sind in guter Übereinstimmung mit den von anderen Benzotropoliden bekannten Werten (s. u. a. G. W. Gruber u. M. Pomerantz, Tetrahedron Lett. 1970, 3755; J. Org. Chem. 33, 4501 (1968)).

[9] H. Prinzbach, L. Knothe u. H.-W. Schneider, Angew. Chem. 85, 1113 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

[10] Dr. G. Englert, Basel, haben wir für die 100-MHz-FT-Spektren herzlich zu danken.

[11] R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 103 (1971).

[12] H. Prinzbach, H. Knöfel u. E. Woischnik in: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Bd. 3, Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1971, S. 269.

Ein neuer Zugang zum Acepleiadylensystem^{[1][**]}

Von Horst Prinzbach, Lothar Knothe und Heinz-Walter Schneider^[*]

Bei der von Boekelheide et al.^[2] entwickelten Synthese des 14π-Perimeter-Systems^[3] Acepleiadylen (1) (Cyclohept[*fg*]acenaphthylen) werden einem vorgegebenen

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

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