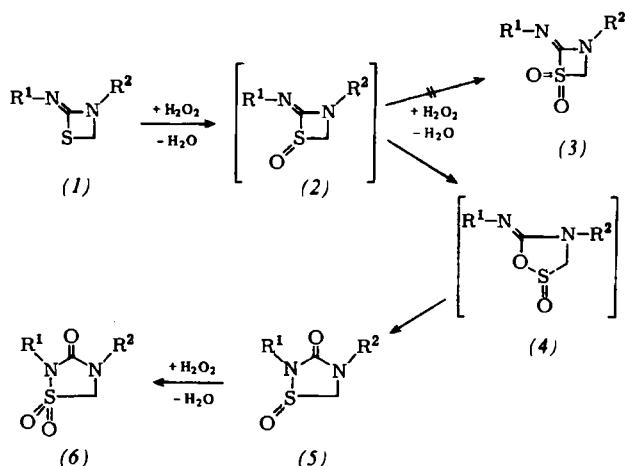
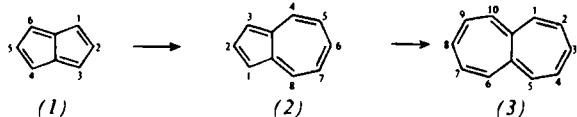


zol/Essigester 4:1) abgetrennt. Umkristallisation aus Ethanol ergibt weiße Kristalle.



nächsthöhere vinyloge Annulen, d. h. Benzol bzw. Cyclooctatetraen^[1, 2], liefert. Eine ähnliche Transformation sollte in der homologen Reihe der nichtalternierenden bicyclischen Kohlenwasserstoffe Pentalen (1), Azulen (2) und Heptalen (3), die sich ebenfalls nur durch jeweils eine zusätzliche Vinylengruppe voneinander unterscheiden, möglich sein, so daß sich damit neue Zugänge zu diesen Ringsystemen erschließen lassen



könnten. Untersuchungen über Umwandlungen des Cyclopent[cd]azulens^[3], 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens^[4] und Hexaphenylpentalens^[5] mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Derivate des Aceheptylens und des Azulens regten zum Studium der Ringerweiterung von (1) zu (2) sowie vor allem von (2) zu (3) an. Dabei fanden wir u.a. eine

Tabelle 1. Daten der Verbindungen (5) und (6). Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

R ¹	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]	(5) IR [a] [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b, c] [δ, ppm] q	Ausb. [%]	Fp [°C]	(6) IR [d] [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b] [δ, ppm] s	
(a)	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C ₆ H ₅	72	86	1690, 1089	4.45	35	111.5	1707, 1161	4.70
(b)	CH ₃	C ₆ H ₅	34	166	1694, 1080	4.48	31	137 (Zers.)	1715, 1159	4.79
(c)	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	53	143	1692, 1098	4.44				
(d)	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	C ₆ H ₅	60	107.5	1700, 1099	4.45	13	108.5	1725, 1152	4.80
(e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	46	140	1700, 1105	4.62	11	120.5 (Zers.)	1725, 1159	4.95
(f)	C ₆ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	46	168	1725, 1092	4.73	10	254 (Zers.)	1740, 1148	5.00

[a] $\nu\text{C=O}$ und $\nu\text{S=O}$ in KBr.

[b] Methylengruppen im Heterocyclus relativ zu Hexamethyl-disiloxan als internem Standard, in CDCl_3 .

[c] $J_{AB}=11.0\text{ Hz}$.

[d] $\nu\text{C=O}$ und νSO_2 in KBr.

Eingegangen am 15. Dezember 1975 [Z 364]

- [1] W. Ried, W. Merkel u. O. Mössinger, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 1362.
 [2] W. Ried u. O. Mössinger, noch unveröffentlicht.
 [3] W. Schuckmann, O. Mössinger u. W. Ried, noch unveröffentlicht.
 [4] T. Kinoshita, S. Sato, Y. Furukawa u. C. Tamura, Heterocycles 3, 1, 83 (1975).
 [5] B. A. Arbuzov, N. N. Zobova u. N. R. Rubinova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1975, 1438.

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 58151-15-8 / (1b): 58151-16-9 / (1c): 50500-04-4 /
 (1d): 58151-17-0 / (1e): 50500-03-3 / (1f): 58151-18-1 /
 (5a): 58151-04-5 / (5b): 58151-05-6 / (5c): 58151-06-7 /
 (5d): 58151-07-8 / (5e): 58151-08-9 / (5f): 58151-09-0 /
 (6a): 58151-10-3 / (6b): 58151-11-4 / (6d): 58151-12-5 /
 (6e): 58151-13-6 / (6f): 58151-14-7.

Cycloadditionsreaktionen des Pentalens und Azulens – Eine einfache Heptalen-Synthese^[**]

Von Klaus Hafner, Herbert Diehl und Hans Ulrich Süss^[*]

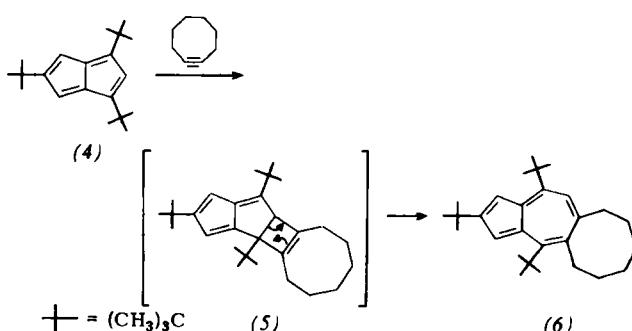
Von den Anfangsgliedern der homologen Reihe der Annulene – Cyclobutadien und Benzol – ist bekannt, daß sie sich durch thermisch bzw. photochemisch induzierte [2+4]- bzw. [2+2]-Cycloadditionen mit reaktiven Alkinen in Cyclobuten-Derivate überführen lassen, deren Valenzisomerisierung das

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. H. Diehl und Dipl.-Chem. H. U. Süss
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 15, 6100 Darmstadt

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

überraschend einfache und universelle Synthese stabiler Heptalen-Derivate.

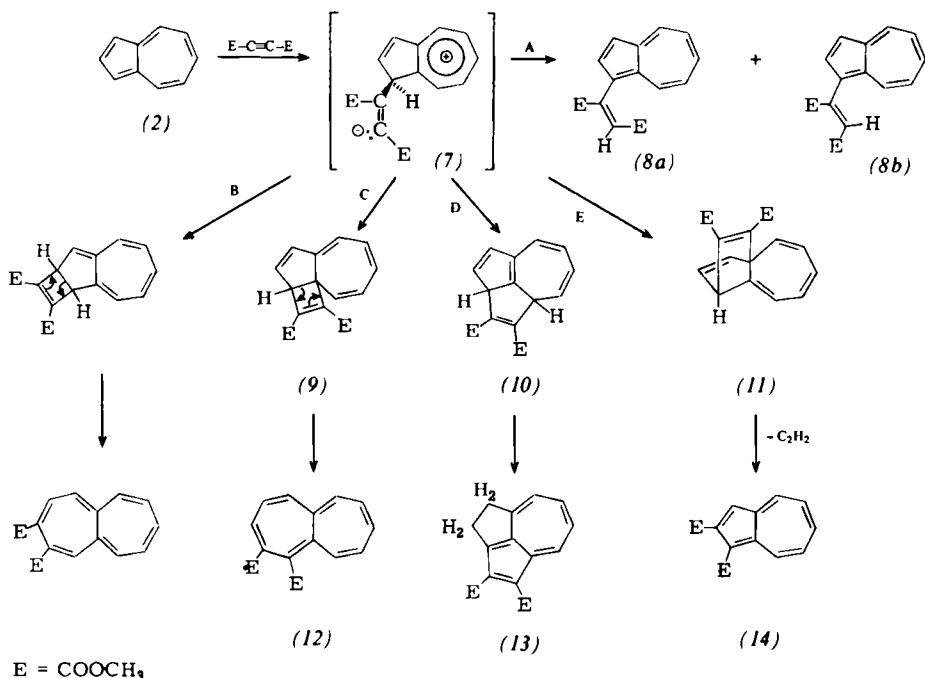
Pentalen → Azulen: Erwartungsgemäß reagiert das einfachste bisher isolierte Pentalen-Derivat (4)^[16] mit aktivierten Alkinen, insbesondere mit dem hochgespannten Cyclooctin, bei 270°C – vermutlich unter intermediärer Bildung des Cyclobuten-Derivats (5) – rasch und mit 70proz. Ausbeute zum 2,4,12-



Tri-*tert*-butyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrocycloocta[f]azulen (6) (blaue Schuppen, $\text{Fp}=70\text{--}72\text{ }^\circ\text{C}$)^[17]. Die ausschließliche Bildung von (6), selbst bei der erforderlichen hohen Temperatur, beweist die im Gegensatz zum Pentalen und dessen Methyl-Derivaten^[18] mangelnde Neigung von (4) zur Dimerisierung sowie den ausgeprägten Substituenteneinfluß auf die Produktbildung. Wie bei der Dimerisierung von 2-Methylpentalen^[18] und 1,5-Dimethylpentalen^[19] wird bei (4) die Cycloaddition in dem durch eine Alkylgruppe in 2(=5)-Stellung substituierten fünfgliedrigen Ring – offenbar vornehmlich aus sterischen Gründen – verhindert.

Azulen → Heptalen: Nach einer Beobachtung von W. Treibs^[10] reagiert Azulen (2) mit Acetylendicarbonsäure und deren Estern bei erhöhter Temperatur sowie besonders in Gegenwart von Lewis-Säuren unter addierender Substitution zur (1-Azulenyl)maleinsäure bzw. deren Ester vom Typ (8b). Dabei dürfte zunächst die resonanzstabilisierte dipolare Zwischenstufe (7) gebildet werden. Von dieser war anzunehmen, daß sie sich grundsätzlich nicht nur unter Rearomatisierung des Azulensystems zu (8), sondern zunächst auch unter Bildung eines oder mehrerer der Cycloaddukte (9)–(11) stabilisieren kann. Wir vermuteten, daß (8) bevorzugt in Gegenwart

dition von Heptafulven mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester. Die überraschend einfache Bildung von (12) aus dem auch in größeren Mengen zur Verfügung stehenden (2) eröffnet einen präparativ bequemen Zugang zu zahlreichen Abkömmlingen des bisher nur in mehrstufigen Synthesen mit sehr geringen Gesamtausbeuten^[13] darstellbaren und kaum untersuchten Heptalen-Systems, dessen Stabilisierung durch zwei Estergruppen in 1- und 2-Stellung der des kürzlich von Vogel et al.^[13b] beschriebenen 3,8-Heptalendicarbonsäureesters entspricht. Die spektroskopischen Eigenschaften von (12) stehen mit der durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[14]



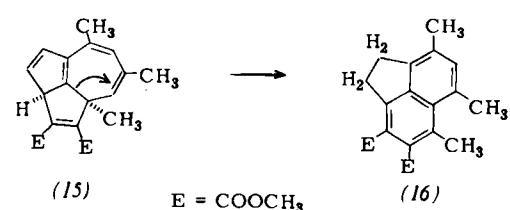
von Protonendonoren oder Reagentien, die eine Protonenwanderung begünstigen, gewonnen wird, während in deren Abwesenheit auch die Reaktionswege B – E beschritten werden können. Unsere Experimente bestätigen diese Erwartungen.

Wird (2) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in siedendem Tetralin in Gegenwart von 5% Trifluoressigsäure umgesetzt (1 h), so lassen sich 35% eines 1:1-Gemisches von (1-Azulenyl)fumar- (8a) und -maleinsäure-dimethylester (8b) (olivgrünes Öl)^[11] isolieren (Weg A). Bei der gleichen Umsetzung von (2) ohne Trifluoressigsäure werden dagegen anstelle von (8) 15% des thermisch und an der Luft beständigen 1,2-Heptalendicarbonsäure-dimethylesters (12) [rote Blättchen, $F_p = 114\text{--}115^\circ\text{C}$; UV (n-Hexan): $\lambda_{\max} = 204$ ($\log \epsilon = 4.36$), 266 (4.29), 337 (3.63); 60MHz- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton): $\tau = 2.73$ (d, $J = 7\text{ Hz}$, H-3); 3.30–4.30 (m, 7H), 6.29 und 6.36 (s, 2COOCH₃)] neben 1% 3,4-Dihydro-1,2-cyclopent[cd]azulendicarbonsäure-dimethylester (13) (violette Kristalle, $F_p = 138\text{--}139^\circ\text{C}$) und 1% 1,2-Azulendicarbonsäure-dimethylester (14) (rotviolette Kristalle, $F_p = 49\text{--}50^\circ\text{C}$)^[12] gewonnen. (12)–(14) lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen R_f -Werte und Farbigkeit leicht durch Säulenchromatographie [Al_2O_3 ; n-Hexan/Äther (5:1)] voneinander trennen.

In Einklang mit unserer Annahme dürfte das Heptalen-Derivat (12) aus einer Valenzisomerisierung von (9) (Weg C), der Tricyclus (13) aus einer Rearomatisierung des Primäradduktes (10) zum azulenoiden System (Weg D) und (14) aus einer Cycloreversion des Adduktes (11) unter Abspaltung von Acetylen (Weg E) resultieren. Formal entspricht die Bildung von (14) der bereits von Doering et al.^[12] beobachteten und zum gleichen Azulen-Derivat führenden [2+8]-Cycload-

ermittelten, nicht planaren Struktur des bicyclischen Systems in Einklang.

Wie (2) reagieren alkulierte Azulene mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester unter Bildung entsprechender Alkyl-Derivate von (8), (12), (13) und (14). So liefert die analoge Umsetzung von 4,6,8-Trimethylazulen in Gegenwart von 5% Trifluoressigsäure je 25% (4,6,8-Trimethyl-1-azulenyl)fumarsäure-dimethylester (violette Kristalle, $F_p = 106\text{--}107^\circ\text{C}$) und -maleinsäure-dimethylester (violette Kristalle, $F_p = 109\text{--}110^\circ\text{C}$) (Weg A) sowie 5% 4,6,8-Trimethyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (rotviolette Kristalle, $F_p = 138\text{--}139^\circ\text{C}$) (Weg E). Dagegen führt die gleiche Reaktion in Abwesenheit von Protonensäuren zu 45% eines Gemisches der thermisch beständigen 6,8,10-Trimethyl-2,3- und -1,2-heptalendicarbonsäure-dimethylester^[11] im Verhältnis 1:2.5 (Wege B und C) neben 5% 4,6,8-Trimethyl-1,2-azulendicarbonsäure-



dimethylester (Weg E) und 4% 5,6,8-Trimethyl-3,4-acenaphthendicarbonsäure-dimethylester (16) (gelbliche Nadelchen, $F_p = 179\text{--}181^\circ\text{C}$), der aus dem (10) analogen Addukt (15)

(Weg D) durch Gerüstumlagerung und Wasserstoffverschiebung hervorgeht.

Eingegangen am 11. Dezember 1975 [Z 363a]

CAS-Registry-Nummern:

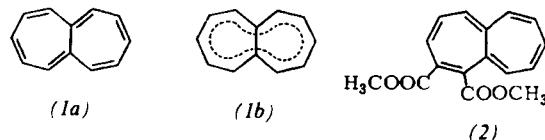
(1): 250-25-9 / (2): 275-51-4 / (3): 257-24-9 / (4): 50356-52-0 /
 (5): 58150-89-3 / (6): 58150-90-6 / (8a): 58150-91-7 /
 (8b): 58150-92-8 / (9): 58150-93-9 / (10): 58150-94-0 /
 (11): 58150-95-1 / (12): 58150-88-2 / (13): 58150-96-2 /
 (14): 39479-45-3 / (15): 58150-97-3 / (16): 58150-98-4 /
 Cyclooctin: 1781-78-8 / Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5 /
 4,6,8-Trimethylazulen: 941-81-1 / (4,6,8-Trimethyl-1-azulenyl)-fumar-
 säure-dimethylester: 58150-99-5 / (4,6,8-Trimethyl-1-azulenyl)malein-
 säure-dimethylester: 58151-00-1 / 4,6,8-Trimethyl-1,2-azulendicarbon-
 säure-dimethylester: 58151-01-2 / 6,8,10-Trimethyl-2,3-heptalendicarbon-
 säure-dimethylester: 58151-02-3 / 6,8,10-Trimethyl-1,2-heptalendicarbon-
 säure-dimethylester: 58151-03-4.

- [1] L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 87, 3253 (1965); G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 425 (1974).
 [2] D. Bryce-Smith, A. Gilbert u. J. Grzonka, Chem. Commun. 1970, 498.
 [3] K. Hafner u. R. Fleischer, Angew. Chem. 82, 217 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 247 (1970); H. Diehl u. K. Hafner, Angew. Chem. 88, 124 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 2 (1976).

Kristall- und Molekülstruktur des 1,2-Heptalendicarbonsäure-dimethylesters^[]**

Von Hans Jörg Lindner und Brigitte Kitschke^[*]

Theoretische Arbeiten zeigen, daß die lokalisierte Heptalenstruktur (1a) gegenüber der delokalisierten Struktur (1b) energetisch bevorzugt ist^[1]. Bertelli schloß aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Heptalens auf eine nicht ebene Struktur des Bicyclus^[2]. Vogel, Oth et al. synthetisierten Heptalen und stabilisierte Heptalene und fanden beim Heptalen eine schnelle π -Bindungsverschiebung mit einer Aktivierungsenergie von 14.7 kJ mol⁻¹^[3].



Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse des durch Estergruppen stabilisierten, von Hafner und Diehl dargestellten 1,2-Heptalendicarbonsäure-dimethylesters (2)^[4] durchge-

