

(Weg D) durch Gerüstumlagerung und Wasserstoffverschiebung hervorgeht.

Eingegangen am 11. Dezember 1975 [Z 363a]

CAS-Registry-Nummern:

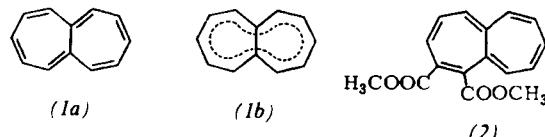
- (1): 250-25-9 / (2): 275-51-4 / (3): 257-24-9 / (4): 50356-52-0 /
 (5): 58150-89-3 / (6): 58150-90-6 / (8a): 58150-91-7 /
 (8b): 58150-92-8 / (9): 58150-93-9 / (10): 58150-94-0 /
 (11): 58150-95-1 / (12): 58150-88-2 / (13): 58150-96-2 /
 (14): 39479-45-3 / (15): 58150-97-3 / (16): 58150-98-4 /
 Cyclooctin: 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-

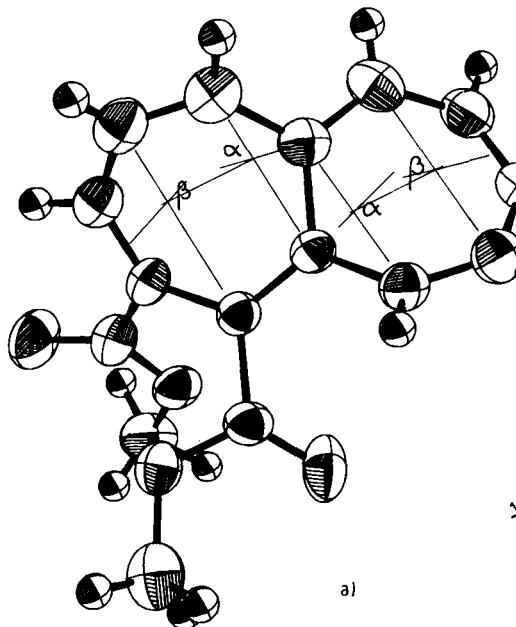
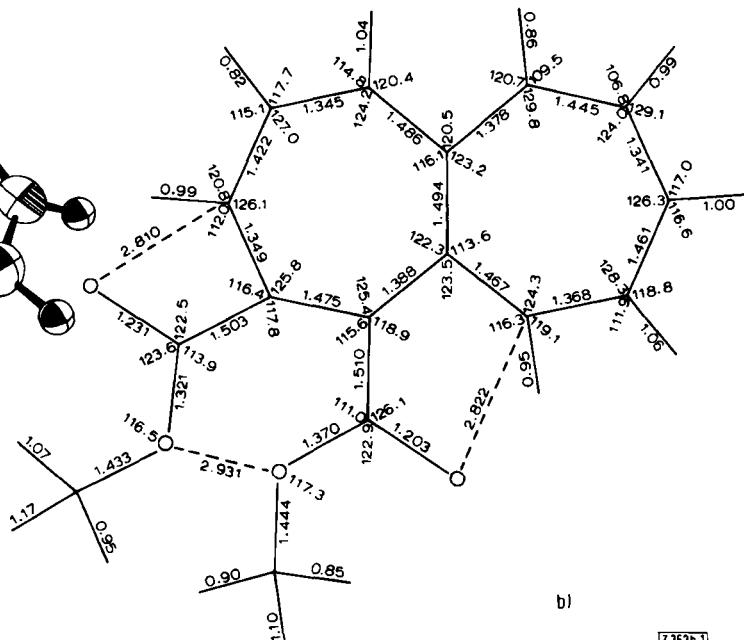


Abb. 1. a) Molekülstruktur von /2/; b) Bindungslängen und -winkel (Bindungslängen in 10^2 pm). Standardabweichungen: $\sigma = 0.8$ pm; $\sigma_{XH} = 7$ pm; $\sigma_{XXX} = 0.5^\circ$; $\sigma_{XXH} = 3.0^\circ$ ($X = C, O$).



- [4] K. Hafner, Pure Appl. Chem. 28, 153 (1971).
 - [5] E. LeGoff, J. Am. Chem. Soc. 84, 3975 (1962).
 - [6] K. Hafner u. H. U. Süss, Angew. Chem. 85, 626 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 575 (1973).
 - [7] Von allen nicht näher beschriebenen Substanzen wurden korrekte Elementaranalysen sowie UV-, NMR- und MS-Spektren erhalten.
 - [8] R. Bloch, R. A. Marty u. P. deMayo, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2031; K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, Angew. Chem. 85, 362 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 337 (1973).
 - [9] R. Dönges, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1976.
 - [10] W. Treibs, Naturwissenschaften 52, 452 (1965).
 - [11] Das Isomerengemisch konnte analytisch und NMR-spektroskopisch identifiziert, jedoch chromatographisch noch nicht getrennt werden.
 - [12] W. v. E. Doering u. D. W. Wiley, Tetrahedron 11, 183 (1960).
 - [13] a) H. J. Dauben u. D. J. Bertelli, J. Am. Chem. Soc. 83, 4659 (1961); E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 777 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 732 (1974); E. Vogel u. J. Ippen, Angew. Chem. 86, 778 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 734 (1974); b) E. Vogel u. F. Hagrefe, Angew. Chem. 86, 779 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 735 (1974).
 - [14] H. J. Lindner u. B. Kitschke, Angew. Chem. 88, 123 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 2 (1976).

führt. (2) kristallisiert in monoklinen roten Plättchen vom Fp = 114–115°C; a = 1242 ± 1, b = 818 ± 1, c = 1396 ± 1 pm, β = 105.14 ± 0.05°, V_{EZ} = 1370 · 10⁶ pm³, Z = 4, d_{rönt} = 1.310 gcm⁻³, d_{exp} = 1.315 gcm⁻³, Raumgruppe P2₁/a.

2160 Reflexe hkl ($0 \leq k \leq 6$) wurden mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) auf einem Zweikreisdiffraktometer vermessen. Die Struktur wurde mit dem Programmsystem von *Sheldrick*^[5] aufgeklärt und verfeinert ($R = 0.098$).

Das Heptalensystem in (2) (Abb. 1a) besteht aus zwei bootförmigen, siebgliedrigen Ringen mit Strukturwinkeln von $\alpha = 36.8^\circ$, $\beta = 22.0^\circ$ (substituierter Ring) und $\alpha = 37.3^\circ$, $\beta = 22.7^\circ$. Diese Strukturwinkel sind zwar kleiner als in anderen siebgliedrigen Ringen mit drei lokalisierten Doppelbindungen.

[*] Prof. Dr. H. J. Lindner und B. Kitschke
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.

gen^[6], führen aber doch zu einer starken Deformierung des bicyclischen Systems. Die Estergruppen sind gegen die Ringe um 30° (1-Stellung) und 25° (2-Stellung) verdreht. Sie sind dabei so angeordnet, daß bei geringster gegenseitiger Annäherung die konjugative Wechselwirkung mit dem Ringsystem am größten wird. Die Bindungsängen und -winkel (Abb. 1 b) zeigen die bereits in der Gestalt des Heptalensystems zum Ausdruck kommende Alternanz.

Eingegangen am 11. Dezember 1975 [Z 363b]

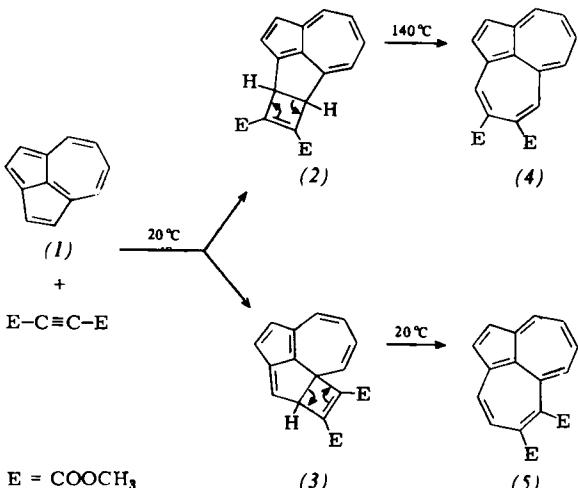
CAS-Registry-Nummern:
(2): 58150-88-2.

- [1] G. Binsch, Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem. 3, 25 (1971); T. Nakajima, A. Toyota u. H. Yamaguchi, ibid. 3, 227 (1971); T. Nakajima, Fortsch. Chem. Forsch. 32, 1 (1972).
- [2] D. J. Bertelli, Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem. 3, 326 (1971).
- [3] E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 777 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 732 (1974); E. Vogel u. J. Ippen, Angew. Chem. 86, 778 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 734 (1974); E. Vogel u. F. Hogrefe, Angew. Chem. 86, 779 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 735 (1974).
- [4] K. Hafner u. H. Diehl, Angew. Chem. 88, 124 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 2 (1976). Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Hafner und Herrn Dipl.-Ing. H. Diehl für die Überlassung der Kristalle.
- [5] G. B. Sheldrick u. E. Oeser, veröffentlicht. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der TH Darmstadt durchgeführt.
- [6] H. J. Lindner, K. Hafner, M. Römer u. B. v. Gross, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 731, zit. Lit.

1,4-Dipolare Cycloadditionsreaktionen des Cyclopent[cd]azulens^[**]

Von Herbert Diehl und Klaus Hafner^[*]

Cycloadditionen von nichtbenzoiden carbo- und heterocyclic konjugierten π -Elektronensystemen mit geeigneten Partnern bieten einen einfachen Zugang zu bislang nur schwer oder überhaupt nicht darstellbaren Ringsystemen^[1]. So reagiert zum Beispiel das inzwischen leicht zu bereitende Cyclopent[cd]azulen (1)^[2] mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bereits bei Raumtemperatur zu 75% des 1:1-Adduktes (2) (blaugrüne Blättchen, $F_p=104\text{--}105^\circ\text{C}$)^[3], dessen thermische Valenzisomerisierung in siedendem Xylol 95% des 4,5-Acetylendicarbonsäure-dimethylesters (4) (braune Kristalle, $F_p=97\text{--}98^\circ\text{C}$) liefert. Die Bildung geringer Mengen



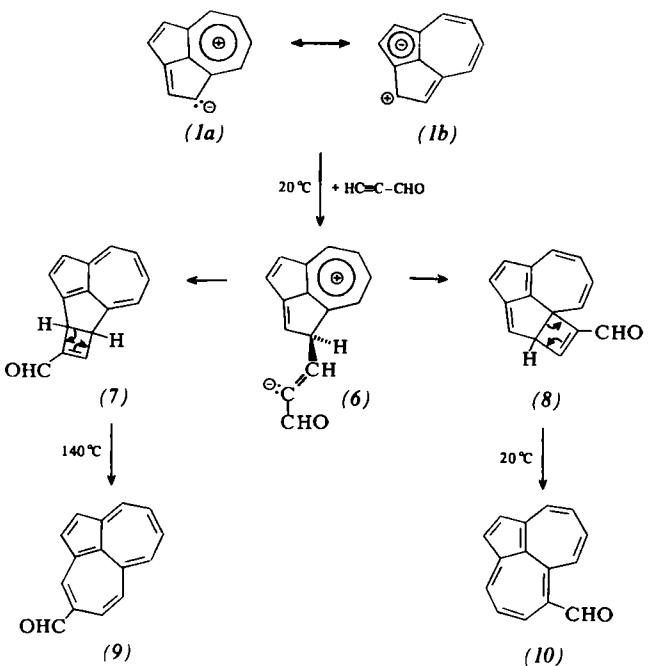
[*] Dipl.-Ing. H. Diehl und Prof. Dr. K. Hafner

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.

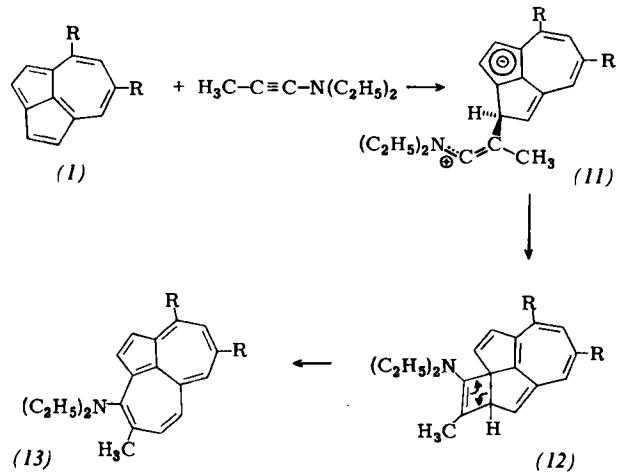
des isomeren 5,6-Diesters (5) neben (2) steht im Einklang mit Ergebnissen früherer Untersuchungen^[4]. Vermutlich resultiert (5) aus dem offenbar bereits bei 20°C unbeständigen Primäraddukt (3). Die Bildung von (2) und (5) ließ für die Cycloaddition von (1) mit Alkinen einen zweistufigen, über einen resonanzstabilisierten 1,4-Dipol führenden Mechanismus vermuten. Die Lösungsmittelabhängigkeit^[5] dieser Cycloaddition sowie Orientierungsphänomene bei den Reaktionen von (1) mit elektronenarmen und elektronenreichen unsymmetrischen Alkinen bestätigen diese Erwartung.

Mit Propiolaldehyd reagiert (1) in Dichlormethan bei 20°C über die sich zunächst bildende dipolare Zwischenstufe (6) rasch zu den Addukten (7) (Ausb. 76%, blaues Öl) und (8), das infolge hoher Ringspannung sogleich eine Valenziso-



merisierung zu 3% 6-Acetylencarbaldehyd (10)^[6] (rotbraune Nadelchen, $F_p=65\text{--}66^\circ\text{C}$) erleidet. (7) läßt sich dagegen erst bei 140°C (siedendes Xylol, 1 h) in 90% des isomeren 4-Carbaldehyds (9)^[6] (gelbbraune Kristalle, $F_p=75\text{--}76^\circ\text{C}$) überführen.

Mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin hingegen vereinigt sich (1) sowie dessen 5,7-Dimethyl-Derivat ($R=\text{CH}_3$) im Sinne der Resonanzstruktur (1b) über die dipolare Zwischenstufe



(11) ($R=\text{H}$ bzw. CH_3) ausschließlich zum Addukt (12), das sogleich unter Öffnung des Cyclobutenrings das Aceheptylen-