

(Weg D) durch Gerüstumlagerung und Wasserstoffverschiebung hervorgeht.

Eingegangen am 11. Dezember 1975 [Z 363a]

#### CAS-Registry-Nummern:

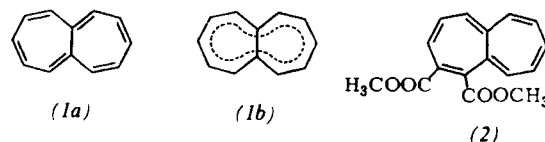
(1): 250-25-9 / (2): 275-51-4 / (3): 257-24-9 / (4): 50356-52-0 /  
(5): 58150-89-3 / (6): 58150-90-6 / (8a): 58150-91-7 /  
(8b): 58150-92-8 / (9): 58150-93-9 / (10): 58150-94-0 /  
(11): 58150-95-1 / (12): 58150-88-2 / (13): 58150-96-2 /  
(14): 39479-45-3 / (15): 58150-97-3 / (16): 58150-98-4 /  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

Von Hans Jörg Lindner und Brigitte Kitschke<sup>[\*]</sup>

Theoretische Arbeiten zeigen, daß die lokalisierte Heptalenstruktur (1a) gegenüber der delokalisierten Struktur (1b) energetisch bevorzugt ist<sup>[1]</sup>. Bertelli schloß aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Heptalens auf eine nicht ebene Struktur des Bicyclus<sup>[2]</sup>. Vogel, Oth et al. synthetisierten Heptalen und stabilisierte Heptalene und fanden beim Heptalen eine schnelle  $\pi$ -Bindungsverschiebung mit einer Aktivierungsenergie von 14,7 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[3]</sup>.



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

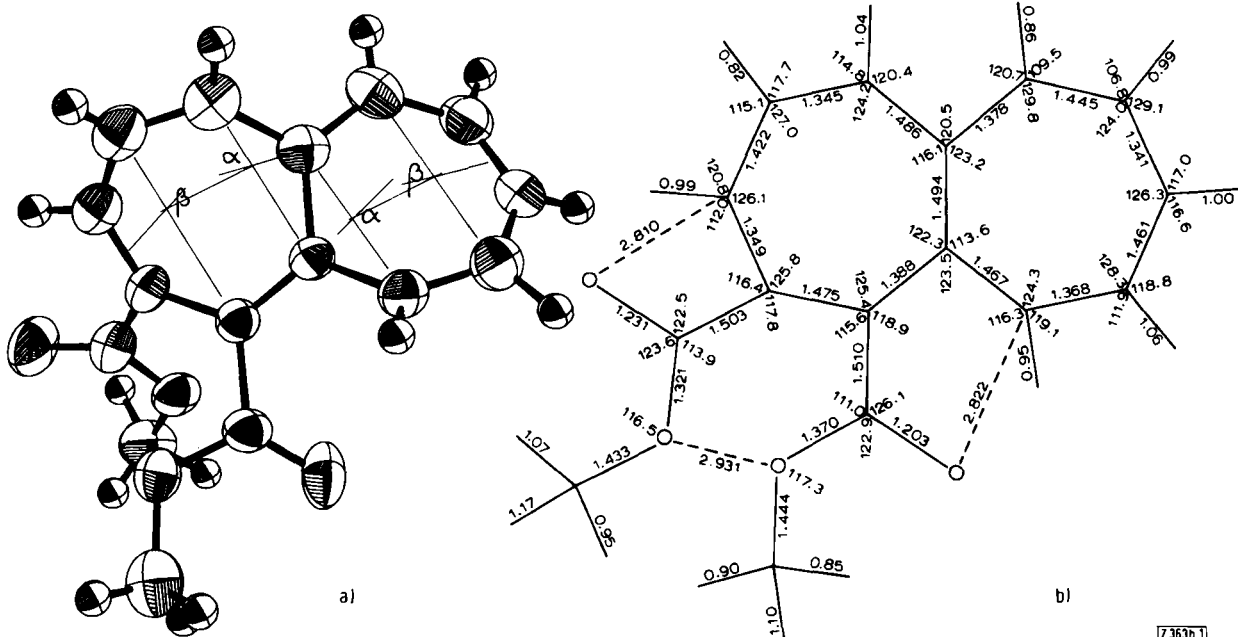


Abb. 1. a) Molekülstruktur von (2); b) Bindungslängen und -winkel (Bindungslängen in 10<sup>2</sup> pm). Standardabweichungen:  $\sigma = 0.8 \text{ pm}$ ;  $\sigma_{\text{XH}} = 7 \text{ pm}$ ;  $\sigma_{\text{XXX}} = 0.5$ ;  $\sigma_{\text{XXH}} = 3.0^\circ$  (X = C, O).

- [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. Hogrefe, 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  $F_p = 114\text{--}115^\circ\text{C}$ ;  $a = 1242 \pm 1$ ,  $b = 818 \pm 1$ ,  $c = 1396 \pm 1 \text{ pm}$ ,  $\beta = 105.14 \pm 0.05^\circ$ ,  $V_E = 1370 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{röntg}} = 1.310 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $d_{\text{exp}} = 1.315 \text{ g cm}^{-3}$ , Raumgruppe  $P2_1/a$ .

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

Das Heptalensystem in (2) (Abb. 1a) besteht aus zwei bootförmigen, siebengliedrigen 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 siebengliedrigen Ringen mit drei lokalisierten Doppelbindun-

[\*] 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<sup>[6]</sup>, 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 Bindungslängen und -winkel (Abb. 1b) zeigen die bereits in der Gestalt des Heptalensystems zum Ausdruck kommende Alternanz.

Eingegangen am 11. Dezember 1975 [Z 363 b]

CAS-Registry-Nummern:

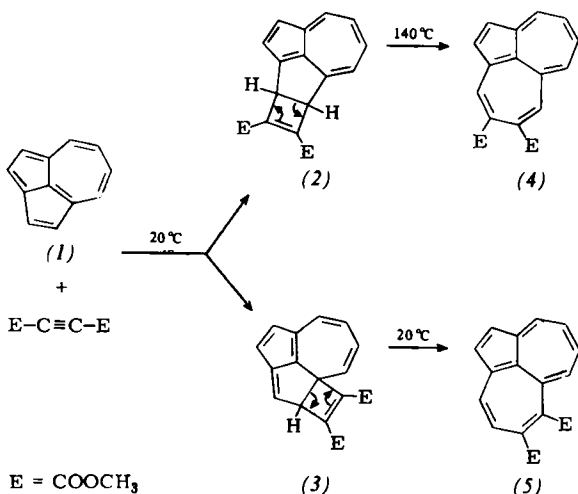
(2): 58150-88-2.

- [1] G. Binsch, Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem. 3, 25 (1971); T. Nakajima, A. Toyota u. H. Yamaguchi, *ibid.* 3, 227 (1971); T. Nakajima, Fortschr. 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, unveröffentlicht. 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert Diehl und Klaus Hafner<sup>[\*]</sup>

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

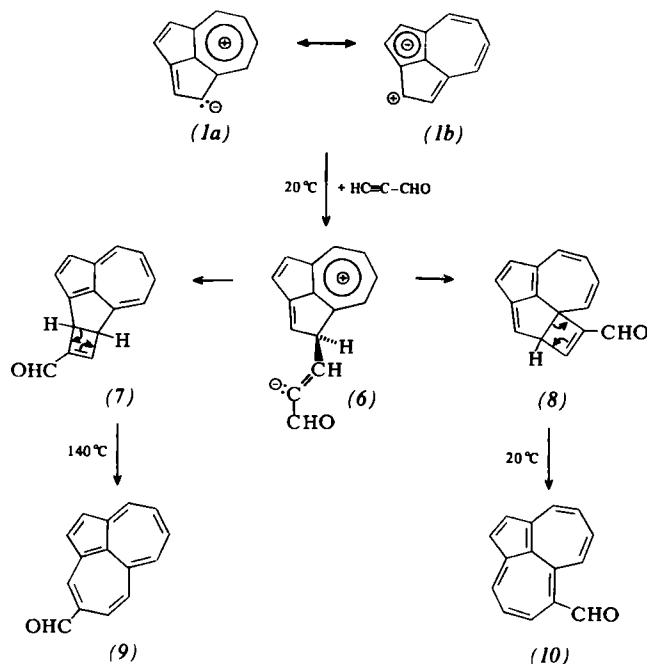


[\*] Dipl.-Ing. H. Diehl und Prof. Dr. K. Hafner  
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
 Petersenstraße 15, 6100 Darmstadt

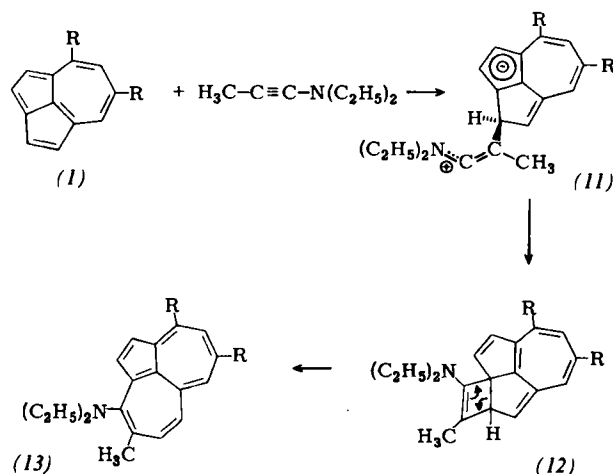
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

des isomeren 5,6-Diesters (5) neben (2) steht im Einklang mit Ergebnissen früherer Untersuchungen<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup> dieser Cycloaddition sowie Orientierungsphänomene bei den Reaktionen von (1) mit elektronenarmen und elektronenreichen unsymmetrischen Alkinen bestätigen diese Erwartung.

Mit Propionaldehyd 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 Valenzisomerisierung zu 3% 6-Aceheptylencarbaldehyd (10)<sup>[6]</sup> (rotbraune Nadelchen, Fp = 65–66°C) erleidet. (7) läßt sich dagegen erst bei 140°C (siedendes Xylol, 1 h) in 90% des isomeren 4-Carbaldehyds (9)<sup>[6]</sup> (gelbbraune Kristalle, Fp = 75–76°C) überführen.



Mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin hingegen vereinigt sich (1) sowie dessen 5,7-Dimethyl-Derivat (R = CH<sub>3</sub>) im Sinne der Resonanzstruktur (1b) über die dipolare Zwischenstufe



(11) (R = H bzw. CH<sub>3</sub>) ausschließlich zum Addukt (12), das sogleich unter Öffnung des Cyclobutenrings das Aceheptylen-