

phisch^[9] bestimmt wurde. Auch bei dieser thermisch induzierten Umsetzung dürfte zunächst das (5) analoge Primäraddukt (12) entstehen, das – aus substituentenbedingten sterischen Gründen – nicht mehr zu einer 1,5-sigmatropen Ring-erweiterung befähigt ist, sondern eine Valenzisomerisierung zum gleichfalls unbeständigen Cyclopentacyclononen-System (13) erfährt; durch eine für Cyclononatetraen-Derivate^[10] charakteristische Valenzisomerisierung zu *cis*-3a,7a-Dihydroindenen bildet sich schließlich das thermisch stabile System (14).

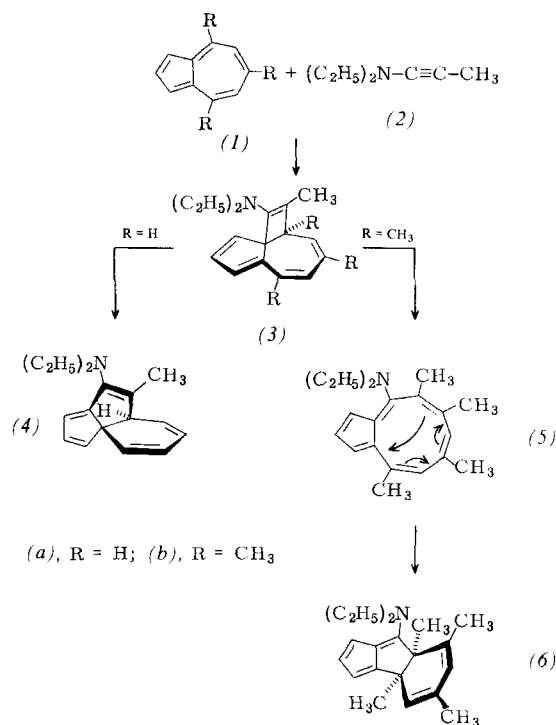
Eingegangen am 21. November 1978 [Z 147a]

- [1] E. Heilbronner in D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Wiley-Interscience, New York 1959, S. 171ff.; A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961, S. 297.
- [2] a) W. Treibs, Naturwissenschaften 52, 452 (1965); b) R. Huisgen, Acc. Chem. Res. 10, 117 (1977) und zit. Lit.; c) K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, Angew. Chem. 88, 121 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 104 (1976).
- [3] Eine entsprechende Reaktionsfolge beobachteten wir bei Umsetzungen des Aceheptylen-Systems mit dem Inamin (4): K. Hafner, H. Diehl, W. Richarz, Angew. Chem. 88, 125 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 108 (1976); K. Hafner, H. D. Diesel, W. Richarz, ibid. 90, 812 (1978) bzw. 17, 763 (1978).
- [4] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen sowie Massenspektren.
- [5] Triklin Nadeln, P_1^- , $a=1773(1)$, $b=1231(1)$, $c=680.7(5)$ pm, $\alpha=101.00(5)$, $\beta=85.94(5)$, $\gamma=106.63(5)^\circ$, $Z=2$; 2148 beobachtete Reflexe mit $|F|>2\sigma_F$ (STOE-Zweikreisdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung $\lambda=154.18$ pm); verfeinert bis $R=0.108$ [11].
- [6] Die Dimerisierung des 1,3-Di-*tert*-butyl-pentalen-5-carbaldehyds, -5-carbonitrils und -5-carbonsäuremethylesters sowie die Cycloreversion der Dimere erfolgen mit vergleichbar geringen Aktivierungsenergien (M. Suda, K. Hafner, Tetrahedron Lett. 1977, 2449).
- [7] R. D. Miller, M. Schneider, Tetrahedron Lett. 1975, 1557; vgl. auch: R. D. Miller, D. Kaufmann, J. Mayerle, J. Am. Chem. Soc. 99, 8511 (1977); A. de Meijere, L. U. Meyer, Chem. Ber. 110, 2561 (1977).
- [8] Daneben werden 9% eines Isomers (farblose Blättchen, $\text{Fp}=86^\circ\text{C}$) von (14) isoliert, bei dem es sich vermutlich um ein Diethylamino-tetramethyl-dihydro-s-indacen handelt.
- [9] Orthorhombische Plättchen, $P2_12_1$, $a=1675(1)$, $b=1331(1)$, $c=754.6(5)$ pm, $Z=4$; 764 beobachtete Reflexe mit $|F|>2\sigma_F$ (STOE-Zweikreisdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda=154.18$ pm); verfeinert bis $R=0.070$ [11].
- [10] G. Boche, H. Böhme, D. Martens, Angew. Chem. 81, 565 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 594 (1969); G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, Chem. Ber. 111, 2480 (1978) und zit. Lit.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX-76, unveröffentlicht.

Einfache Ringerweiterung des Azulens zum Cyclopentacyclononen-System durch dipolare Cycloaddition^[**]

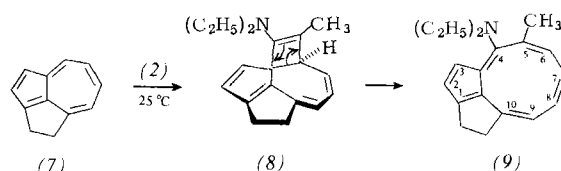
Von Klaus Hafner, Hans Jörg Lindner und Werner Ude^[*]

Azulen (1a) sowie 4,6,8-Trimethylazulen (1b) bilden mit 1-(Diethylamino)propin (2) 1,3-Dien-verbrückte Spiro[3.4]octa-1,5,7-trien-Derivate (3), die sich durch 1,5-sigmatrope Ringerweiterung zum verbrückten Spiro[4.5]decatetraen (4) bzw. durch Valenzisomerisierung über das Cyclopentacyclononen (5) zum Dihydrocyclopentainden-Derivat (6) stabilisieren^[1a]. Wegen der für Cyclononatetraene charakteristischen Valenzisomerisierung^[1b] konnte das azulenhomologe Cyclopentacyclononen-System bisher nicht isoliert werden. Dieser Befund regte dazu an, Cycloadditionen von (2) mit solchen Azulenen zu studieren, deren Substituenten eine Valenzisomerisierung des neungliedrigen Rings in (5) sterisch behindern oder unmöglich machen. Modellbetrachtungen ließen



dafür das leicht zugängliche 1,2-Dihydrocyclopent[cd]azulen (7)^[2] als besonders geeignet erscheinen.

Das überbrückte Azulen (7) reagiert wie Azulen mit (2) bereits bei Raumtemperatur zu einem braunroten kristallinen 1:1-Addukt^[3] vom $\text{Fp}=127\text{--}129^\circ\text{C}$ [43% Ausbeute bezogen auf umgesetztes (7)]. Laut Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[4] und spektroskopischen Befunden entsteht tatsächlich das erwartete, in 1,10-Stellung durch eine Ethanobrücke fixierte 4-(Diethylamino)-5-methyl-cyclopentacyclononen (9).



Der fünfgliedrige Ring des in (9) enthaltenen „6-Amino-1-vinylfulven-Systems“ ist planar mit einer um etwa 30° verdrehten exocyclischen Doppelbindung und einer nur wenig aus der Ringebene verdrehten 1-Vinylgruppe. Die Bindungslängen dieser Teilstruktur liegen in dem für 6-Aminofulvene charakteristischen Bereich^[5] und sprechen für eine deutliche π -Elektronendelokalisierung. Die dadurch bedingte Schwächung der exocyclischen Doppelbindung des Fulven-Systems kommt in der verhältnismäßig starken Verdrehung dieser Bindung zum Ausdruck. Die Torsionswinkel der restlichen Einfachbindungen im neungliedrigen Ring (53 , 83 und 93°) sind extrem groß. Die Konformation dieses Rings gleicht der Wannenform des Cyclooctatetraens und entspricht damit der des 1-(Dimethylcarbamoyl)azonins^[6].

Elektronen- und NMR-Spektren von (9) stehen mit dieser Struktur in Einklang^[7]. Das UV-Spektrum gleicht dem des 6-(Dimethylamino)-1-(2-methoxyvinyl)fulvens^[8].

Das vermutlich durch Valenzisomerisierung des Primäradduktes (8) resultierende neuartige Ringsystem (9) ist das erste thermisch sowie gegenüber Luftsauerstoff beständige, nicht durch Benzoanellierung^[9] stabilisierte Cyclononatetraen-Derivat. Weder in siedendem Toluol noch in Gegenwart

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Prof. Dr. H. J. Lindner, Dipl.-Ing. W. Ude
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Dr. H. Kessler, Frankfurt, danken wir für die Aufnahme des 270 MHz-¹H-NMR-Spektrums.

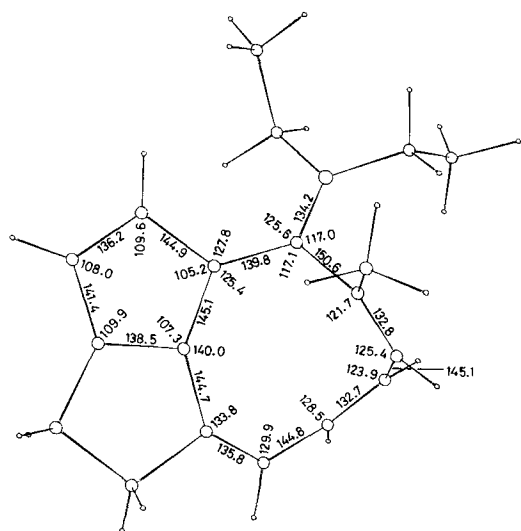


Abb. 1. Molekülstruktur von (9) mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln [°] des Cyclopentacyclononen-Systems (Standardabweichungen $\sigma_r = 0.4$ pm; $\sigma_\alpha = 0.4^\circ$).

von Protonensäuren tritt eine Isomerisierung von (9) ein. Mit 2 N H_2SO_4 sowie konz. Essigsäure läßt sich (9) in reversibler Reaktion vermutlich an einem der Ring-C-Atome protonieren.

Eingegangen am 21. November 1978 [Z 147b]

- [1] a) K. Hafner, H. J. Lindner, W. Ude, Angew. Chem. 91, 173 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 2 (1979); b) G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, Chem. Ber. 111, 2480 (1978) und zit. Lit.
 [2] K. Hafner, K.-P. Meinhardt, W. Richarz, Angew. Chem. 86, 235 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 204 (1974).
 [3] Elementaranalyse und Massenspektrum ergaben korrekte Werte.
 [4] Monokline Prismen, $P2_1/a$, $a = 2088(1)$, $b = 866.7(5)$, $c = 899.1(5)$ pm, $\beta = 108.00(5)^\circ$, $Z = 4$. 1608 beobachtete Reflexe mit $|F| > 2\sigma_F$ (STOE-Zweikreisdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 154.18$ pm); Strukturaufklärung und Verfeinerung mit SHELX-76 (G. M. Sheldrick, unveröffentlicht), verfeinert bis $R = 0.069$.
 [5] H. L. Ammon, G. L. Wheeler, Chem. Commun. 1971, 1032.
 [6] C. C. Chiang, I. C. Paul, A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, J. Am. Chem. Soc. 96, 1636 (1974).
 [7] UV (n -Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 378$ ($\log \epsilon = 4.09$), 320 (4.06), 293 sh (3.96) nm; 270 MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.49, 6.20$ (d, $J = 4.2$ Hz, H-2, H-3), 5.85, 5.25 (mc, 3 H bzw. 1H, 11-6, 7, 8, 9), 3.8 (mc, 4 H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.35 (t, $J = 7$ Hz, 6 H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.75 (3 H, CH_3), 3.15, 2.7 (mc, 1 H bzw. 3 H, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$); 25.2 MHz- ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 166.5, 148.2, 145.2, 137.6, 135.3$ (je 1 quart. C), 133.0 (1 C—H), 124.7 (2 C—H), 124.1, 121.3, 113.7 (je 1 C—H), 108.3 (1 quart. C), 108.2 (1 C—H), 44.1 (2 $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 41.2, 25.9 ($\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$), 23.3 (CH_3), 12.8 (2 $\text{CH}_2\text{—CH}_3$).
 [8] P. Kluge, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1975.
 [9] P. J. Garrat, K. A. Knapp, Chem. Commun. 1970, 1215; J. Willner, M. Rabinovitz, Tetrahedron Lett. 1976, 3335.

Bindungswechsel unter Beteiligung von π -gebundenem S^{IV} in Thiathiophthen-analogen Systemen^[**]

Von Kin-ya Akiba, Shin-ichi Arai, Tohru Tsuchiya, Yohsuke Yamamoto und Fujiko Iwasaki^[*]

In den Thiathiophthenen, einer Klasse stabiler π -hypervalenter Moleküle, sind die S—S-Bindungen durch Substitution

[*] Prof. Dr. K. Akiba, Dipl.-Chem. S. Arai, Y. Yamamoto, Dr. T. Tsuchiya Department of Chemistry, Faculty of Science The University of Tokyo Hongo, Tokyo 113 (Japan)
 Prof. Dr. F. Iwasaki Department of Materials Science The University of Electro-Communications, Chofu-shi, Tokyo 182 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Itoh Science Foundation unterstützt.

oder Einführung von Heteroatomen in den Ring zu beeinflussen^[1]. Sowohl Iminothiadiazoline^[2a] als auch Imino-oxadiazoline^[2b] reagieren mit aktivierten Acetylenen unter Cycloaddition-Eliminierung; die Eliminierung wird darauf zurückgeführt, daß sich die beiden fünfgliedrigen Ringe im intermediären π - λ^4 -Sulfuran in ihrer elektronischen Natur stark unterscheiden. Bei allen derartigen Reaktionen wird die ursprüngliche S-Heteroatom-Bindung geöffnet, während der neugebildete fünfgliedrige Ring intakt bleibt; d.h. es tritt Bindungswechsel („bond switch“) am π -hypervalenten Schwefelatom auf.

Wir berichten hier über einfache und typische Beispiele für den Bindungswechsel.

Beim Erhitzen von 3,4-disubstituierten 5-Imino- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolinen (1)^[3] mit überschüssigem Imidat (ohne Lösungsmittel) auf 60–80°C bildet sich unter Ethanol-Abspaltung das 1:1-Addukt (3) aus (1) und dem Nitril $\text{R}^3\text{—CN}$ (Tabelle 1).

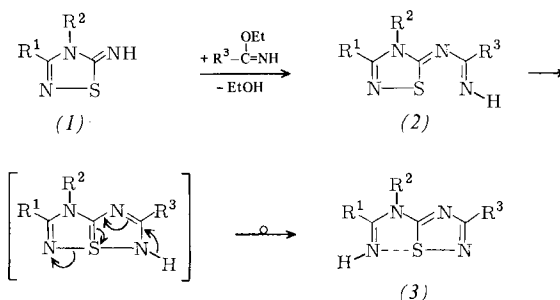


Tabelle 1. Dargestellte 1,2,4-Thiadiazole (3). (^1H -NMR-Daten: δ -Werte, CDCl_3 , Me_4Si intern [4]).

	R^1	R^2	R^3	Fp [°C]	Ausb. [%]
a	Me	Me	Me	139.2–140.2	66
b	Me	Me	Ph	182.2–183.7	80
c	Et	Me	Me	149.2–150.2	77
d	Ph	Me	Me	174.1–175.1	48
	7.48 ± 0.02				

[a] Kopplung mit NH ($\delta = 9.5$, $J = 1.5$ Hz).

Die Struktur des Adduktes (3) wurde durch Vergleich seiner NMR-Daten mit denen von Referenzverbindungen abgeleitet^[5]. Die IR-Spektren enthalten charakteristische Absorptionen bei 3250 ($\nu = \text{NH}$) und 1630–1640 cm^{-1} ($\nu \text{C} = \text{NH}$)^[6a].

(3a), (3c) und (3d) synthetisierten wir auch auf unabhängigem Weg durch Erhitzen von Nitrilen $\text{R}^1\text{—CN}$ mit dem Thiadiazol (4)^[5] auf 80–100°C in Gegenwart von AlCl_3 in ca. 20% Ausbeute^[7].

Schließlich wurde die Struktur von (3a) durch Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall gesichert. Das Molekül ist fast planar (Diederwinkel zwischen den „Ringen“: 174.7°);

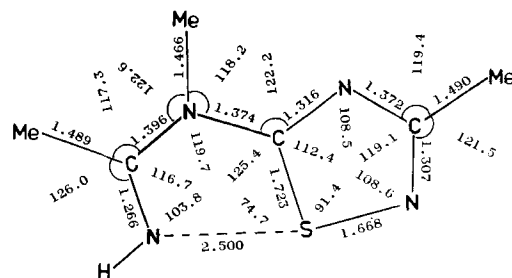


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung (3a) (Details: F. Iwasaki, K. Akiba, noch unveröffentlicht).