

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 Ringerweiterung 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. 171 ff.; 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] Trikline Nadeln, $P_{\bar{1}}$, $a = 1773(1)$, $b = 1231(1)$, $c = 680.7(5)$ pm, $\alpha = 101.00(5)$, $\beta = 85.94(5)$, $\gamma = 106.63(5)$, $Z = 2$; 2148 beobachtete Reflexe mit $|F| > 2 \sigma_F$ (STOE-Zweikreisdiffraktometer, $CuK\alpha$ -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. Scheiner, 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, $F_p = 86^\circ C$) von (14) isoliert, bei dem es sich vermutlich um ein Diethylamino-tetramethyl-dihydro-*s*-indenac handelt.
- [9] Orthorhomatische Plättchen, $P_{2}1_2_1_2$, $a = 1675(1)$, $b = 1331(1)$, $c = 754.6(5)$ pm, $Z = 4$; 764 beobachtete Reflexe mit $|F| > 2 \sigma_F$ (STOE-Zweikreisdiffraktometer, $CuK\alpha$ -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, SHELLX-76, unveröffentlicht.

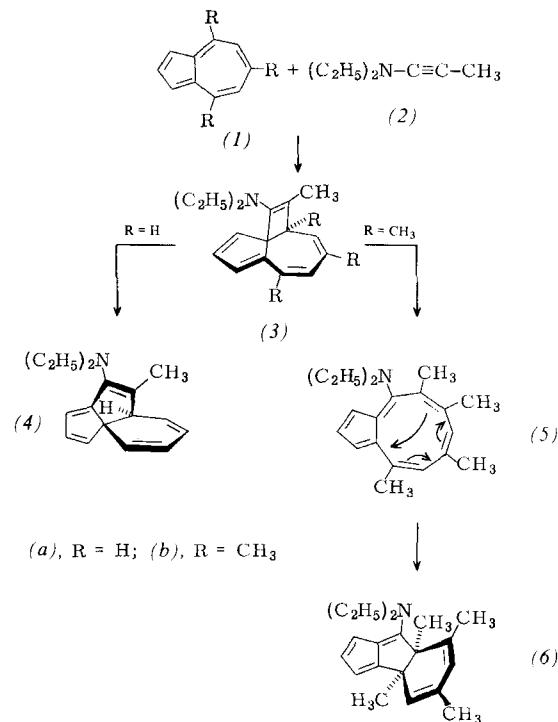
Einfache Ringerweiterung des Azulens zum Cyclopentacyclononen-System durch dipolare Cycloaddition^[**]

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

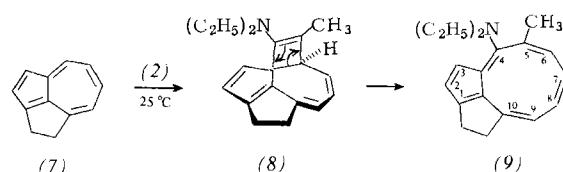
[*] Prof. Dr. K. Hafner, Prof. Dr. H. J. Lindner, Dipl.-Ing. W. Ude
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] 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 MHz¹H-NMR-Spektrums.



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 $F_p = 127-129^\circ C$ [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° verdrillten 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 -Elektronenendlokalisierung. Die dadurch bedingte Schwächung der exocyclischen Doppelbindung des Fulven-Systems kommt in der verhältnismäßig starken Verdrilling 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

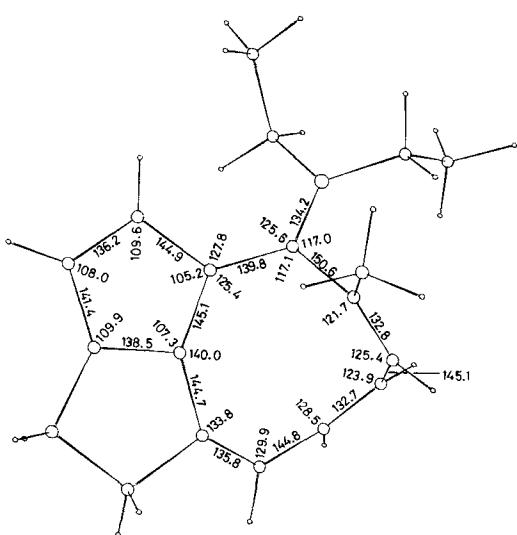


Abb. 1. Molekülstruktur von (9) mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] des Cyclopentacyclononen-Systems (Standardabweichungen $\sigma_x = 0.4$ pm; $\sigma_y = 0.4^{\circ}$).

von Protonensäuren tritt eine Isomerisierung von (9) ein. Mit 2 N H₂SO₄ 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. Richardz, Angew. Chem. 86, 235 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 204 (1974).
 - [3] Elementaranalyse und Massenspektrum ergaben korrekte Werte.
 - [4] Monokline Prismen, P_{2_1}/a , $a = 2088(1)$, $b = 866.7(5)$, $c = 899.1(5)$ pm, $\beta = 108.000(5)^{\circ}$, $Z = 4$. 1608 beobachtete Reflexe mit $|F| > 2\sigma_F$ (STOE-Zweikreisdiffraktometer, $CuK\alpha$ -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): $\lambda_{max} = 378$ (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, H-6, 7, 8, 9), 3.8 (mc, 4 H, $CH_2 - CH_3$), 1.35 (t, $J = 7$ Hz, 6 H, $CH_2 - CH_3$), 1.75 (3 H, CH_3), 3.15, 2.7 (mc, 1 H bzw. 3 H, $-CH_2 - CH_2 -$); 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 $CH_2 - CH_3$), 41.2, 25.9 ($-CH_2 - CH_2 -$), 23.3 (CH_3), 12.8 (2 $CH_2 - CH_3$).
 - [8] P. Kluge, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1975.
 - [9] P. J. Garrat, K. A. Knapp, Chem. Commun. 1970, 1215; J. Willner, M. Rabfowitz, 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 Etsūko Iwasaki*^[*]

In den Thiathiophthenen, einer Klasse stabiler π -hypervalentier 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 Iminooxadiazoline^[2b] reagieren mit aktivierten Acetylenen unter Cycloaddition-Eliminierung; die Eliminierung wird darauf zurückgeführt, daß sich die beiden fünfgliedrigen Ringe im intermediären $\pi\text{-}\lambda^4$ -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 Bindungswchsel.

Beim Erhitzen von 3,4-disubstituierten 5-Imino- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin (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 R³–CN (Tabelle 1).

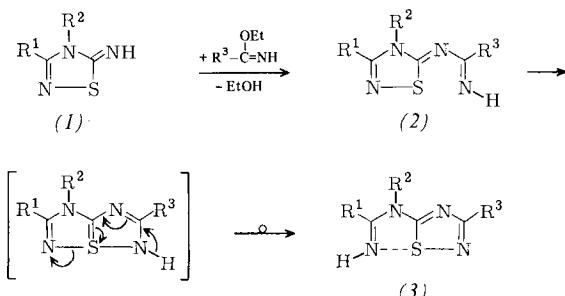


Tabelle 1. Dargestellte 1,2,4-Thiadiazole (3). (^1H -NMR-Daten: δ -Werte, CDCl_3 , Me_4Si intern [4]).

	R ¹	R ²	R ³	Fp [°C]	Ausb [%]
<i>a</i>	Me	Me	Me	139.2–140.2	66
	2.36 + 0.03 [a]	3.69 + 0.13	2.54 + 0.03		
<i>b</i>	Me	Me	Ph	182.2–183.7	80
			7.2–7.6 (m, 3H) 8.0–8.4 (m, 2H)		
<i>c</i>	Et	Me	Me	149.2–150.2	77
<i>d</i>	Ph	Me	Me	174.1–175.1	48
	7.48 ± 0.02				

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

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

(3a), (3c) und (3d) synthetisierten wir auch auf unabhängigen Weg durch Erhitzen von Nitrilen R^1-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 Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall gesichert. Das Molekül ist fast planar (Diederwinkel zwischen den „Ringen“: 174,7°).

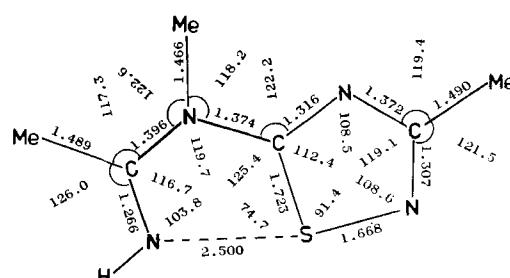


Abb. 1. Bindungslängen [\AA] und -winkel [°] in Verbindung (3a) (Details: F. Iwasaki, K. Akiba, noch unveröffentlicht)