

Umlagerung^[5,6] wandelt sich **1a** primär in 3,4-Divinyl-1,5-cyclooctadien **2** um (Schema 2). Diese Zwischenstufe dürfte bei der Reaktionstemperatur instabil sein; sie sollte in einer zweiten Cope-Umlagerung **3** ergeben oder nach 1,3-Verschiebung^[7] zu den Cyclohexen-Derivaten **4** und **5**^[8] führen.

Eingegangen am 18. März 1982 [Z 175]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1491–1498

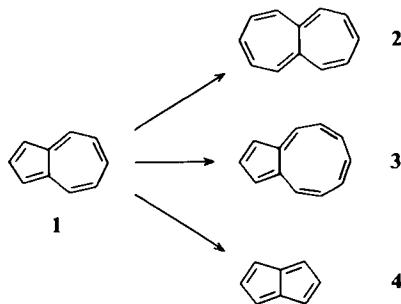
- [2] Die Verbindungen **1** und **3–5** ergaben passende spektroskopische und korrekte analytische Daten; die Strukturzuordnung basiert vor allem auf ¹H- und ¹³C-NMR-Studien.
 [5] Übersicht: H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* 68 (1968) 103.
 [6] E. Vogel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 615 (1958) 1; *Angew. Chem.* 74 (1962) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 1; H.-D. Martin, E. Eisenmann, M. Kunze, V. Bonacić-Koutecký, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1153; P. A. Wender, S. McN. Sieburth, J. J. Petraitis, S. K. Singh, *Tetrahedron* 37 (1981) 3967.
 [7] J. Berson, P. B. Dervan, R. Malherbe, J. A. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5937.
 [8] V. Schüll, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3439.

Einfache Umwandlung des Azulen-Systems in das Pentalen-System**

Von Klaus Hafner* und Michael Goltz

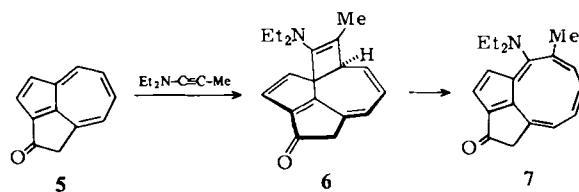
Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Cycloadditionsreaktionen des Azulens **1** mit elektronenarmen sowie mit elektronenreichen Alkinen bieten einen einfachen Zugang zu Derivaten des Heptalens **2**^[1] und Cyclopentacyclonens **3**^[2]. Jüngst konnten wir auch die Transformation von **1** in das Pentalen-System **4** verwirklichen.

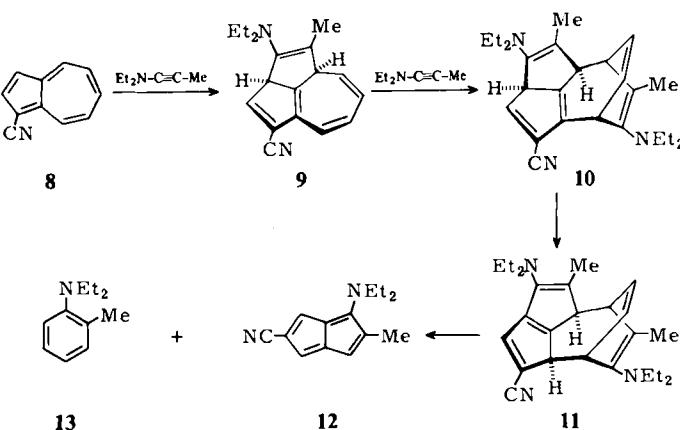


Bei der Homologisierung des Azulens mit 1-Diethylaminopropin (**1–3**) beeinflussen Elektronenacceptor-Substituenten in 1-Stellung sowohl die Geschwindigkeit als auch den Reaktionsverlauf der Cycloaddition. 2-Oxo-1,2-dihydrocyclopent[cd]azulen **5**^[3] reagiert mit 1-Diethylaminopropin bereits bei 25 °C in Dichlormethan (14 h) oder in Benzol (4 d) in einer vermutlich dipolaren [2 + 2]-Cycloaddition zum nicht isolierbaren Addukt **6**; nach Valenzisomerisierung erhält man 60 bzw. 80% 5-(*N,N*-Diethylamino)-6-methyl-2-oxo-1,2-dihydrocyclonona[cd]pentalen **7** (goldgelbe Kristalle, $F_p = 167\text{--}169\text{ }^\circ\text{C}$, Zers.)^[4,5a]. Die analoge Reaktion des 1,2-Dihydrocyclopent[cd]azulens ergibt selbst nach ca. 20 d nur 43% des entsprechenden Ringweiterungsproduktes^[2].

Dagegen reagiert 1-Azulencarbonitril **8** mit dem gleichen Inamin bei 25 °C in Dichlormethan (15 min) zu dem bei Raumtemperatur und gegenüber Luftsauerstoff bestän-



digen 4-(*N,N*-Diethylamino)-5-methyl-2-pentalencarbonitril **12** (30%, olivgrüne Kristalle, $F_p > 110\text{ }^\circ\text{C}$, Zers.)^[5b] und *N,N*-Diethyl-*o*-toluidin (38%) **13**^[5c]. Im Gegensatz zu **5** addiert **8** das Inamin offenbar in 3,4-Stellung zum Dihy-



drocyclopen[cd]azulen-Derivat **9**, wobei die Cycloaddition ebenso wie bei der Bildung von **6** durch einen nucleophilen Angriff des elektronenreichen Alkins in 4-Stellung des Azulen-Systems eingeleitet werden dürfte. Dieses reagiert vermutlich in einer anschließenden Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf zum 1:2-Addukt **10**. Nachfolgende Isomerisierung zu **11** und eine die Reaktionsfolge abschließende Cycloreversion ergeben das durch Donor- und Acceptorgruppen stabilisierte Pentalen **12** sowie **13**.

Eingegangen am 30. April, in erweiterter Fassung am 6. Juli 1982 [Z 29]

- [1] K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 88 (1976) 121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 104.
 [2] K. Hafner, H. J. Lindner, W. Ude, *Angew. Chem.* 91 (1979) 175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 162.
 [3] K. Hafner, K.-P. Meinhart, W. Richarz, *Angew. Chem.* 86 (1974) 235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 204.
 [4] Von allen isolierten Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. Von **7** liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor.
 [5] a) 100 MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 1.4$ (2t, überlagert, $J = 7$ Hz, 6 H, CH₂—CH₃); 1.71 (s, 3 H, CH₃); 3.12 (d, $J = 20$ Hz, 1 H, CO—HCH); 3.7 (m, 3 H, CO—HCH + CH₂—CH₃); 4.16 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CH₂—CH₃); 5.5, 5.95 (2m, 4 H, H-6, H-7, H-8, H-9); 6.50 (s, 2 H, H-2, 3). 25.2 MHz-¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 12.2$ (CH₂—CH₃); 12.7 (CH₂—CH₃); 22.3 (CH₃); 44.7 (CH₂—CH₃); 45.3 (CH₂—CH₃); 50.4 (CO—CH₂); 109.0 (C—H); 109.3 (quart. C); 113.4 (C—H); 122.5 (C—H); 124.0 (C—H); 127.4 (C—H); 132.2 (C—H); 134.0 (quart. C); 136.7 (quart. C); 139.2 (quart. C); 151.3 (quart. C); 172.9 (quart. C); 194.2 (quart. C). UV/VIS-Spektrum (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (4.06); 258 (4.09); 290 (sh, 4.09); 315 (4.15); 385 (4.23) nm. — b) 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 1.35$ (t, $J = 7$ Hz, 6 H, CH₂—CH₃); 1.93 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, CH₃); 3.3–3.9 (2q, überlagert, $J = 7$ Hz, 4 H, CH₂—CH₃); 5.70 (s, 1 H); 6.1 (m, 1 H); 6.27 (s, 1 H). 25.2 MHz-¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 10.4$ (CH₂—CH₃); 14.9 (CH₂—CH₃); 17.4 (CH₃); 46.8 (CH₂—CH₃); 50.1 (CH₂—CH₃); 98.1 (quart. C); 116.5 (quart. C); 118.9 (C—H); 120.7 (quart. C); 130.2 (C—H); 131.2 (quart. C); 136.2 (quart. C); 142.1 (C—H); 165.2 (quart. C, C—N(C₂H₅)₂). UV/VIS-Spektrum (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 273 (4.53); 398 (sh, 4.04); 411 (4.16); 431 (4.09); 630 (2.62) nm. — c) Siehe M. Goltz, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1981.

[*] Prof. Dr. K. Hafner, M. Goltz

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstrasse 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.