

Grund dafür dürfte die größere Reaktivität von **2b** sein, die auch bei weniger günstigen Orientierungen der Monomere zueinander Reaktionen zuläßt. In Lösung wandeln sich die *cis*-Isomere **4a** und **4b** nur sehr langsam in die stabileren *trans*-Isomere **3a** bzw. **3b** um.

3b hat ein besonders einfaches ^{19}F -NMR-Spektrum, das durch zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 3 : 2 für die beiden CF_3 -Gruppen (Quintett) und die CF_2 -Ringglieder (Septett) auf eine planare Ringstruktur schließen läßt (Tabelle 1).

Die Eliminierung von Me_3SnF konnte auch zur Herstellung anderer Heteroalkene genutzt werden. So bildet sich die neue Verbindung $\text{Me}_3\text{SnP}=\text{CF}_2$ durch Thermolyse von

Tabelle 1. ^{19}F -NMR-Daten von **2a** und **2b–6b** [a]. F', F'' siehe Abb. 1.

2a : $\delta = -44.4$ (ddd) CF_3 , 2.9 (ddq) F', -29.1 (ddq) F''; $^2J(\text{PF}) = 57.4$, $^2J(\text{PF}') = 192.0$, $^2J(\text{PF}'') = 103.0$, $^2J(\text{F'F}'') = 29.2$, $^4J(\text{FF}) = 10.0$, $^4J(\text{FF}') = 18.0$
2b : $\delta = -41.2$ (dd) CF_3 , 6.0 (dq) F', -11.4 (dq) F''; $^2J(\text{F'F}'') = 60.0$, $^4J(\text{FF}') = 8.5$, $^4J(\text{FF}'') = 17.0$
3b : $\delta = -44.3$ (quint) CF_3 , -90.4 (sept) CF_2 ; $^4J(\text{FF}) = 7.5$
4b : $\delta = -43.3$ (tt) CF_3 , CF_2 : AB-System, $\delta_A = -77.8$, $\delta_B = -96.2$; $^2J(\text{F(AB)}) = 260$, $^4J(\text{FF}) = 10.5$, 4.5
5b : $\delta = -39.6$ (quint, br.) CF_3 , -92.9 (br.) CF_2 ; $^4J(\text{FF}) = 7.0$
6b : $\delta = -42.1$ (quint), -41.1 (m, br.) CF_3 ; -72.4 (m, br.), -74.1 (m, br.), -80.7 (m, br.) CF_2 ; $^4J(\text{FF}) = 7.0$

[a] Die Daten von **3a–6a** stimmen mit Literaturwerten [2, 6] überein. ^{19}F -NMR-Daten (84.66 MHz) **2a**: [D_8]Toluol, -60°C ; **2b**: [D_6]Dimethylether, -110°C ; **3b–6b**: [D_8]Toluol, 28°C ; externer Standard: CCl_3F , J [Hz]. Angaben für **2a** in [1] nicht vollständig.

$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PCF}_3$, und die bekannten instabilen Thia- und Selenoalkene $\text{E}'=\text{CF}_2$ ($\text{E}'=\text{S}$, Se)^[7] lassen sich aus $\text{Me}_3\text{SnE}/\text{CF}_3$ quantitativ gewinnen.

Eingegangen am 27. April,
in veränderter Fassung am 29. Juni 1984 [Z 815]

- [1] H. Eshtiagh-Hosseni, H. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Organomet. Chem.* 181 (1979) C1.
- [2] A. B. Burg, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3734; 22 (1983) 2573.
- [3] S. Ansari, J. Grobe, P. Schmid, *J. Fluorine Chem.* 2 (1972/73) 281; S. Ansari, J. Grobe, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 531; P. Dehnert, J. Grobe, D. Le Van, *ibid.* 36 (1981) 48.
- [4] Arbeitsvorschrift: 3.33 g (10 mmol) **1a** oder 1.9 g (5 mmol) **1b** werden bei 0.001 Torr durch ein Pyrolyserohr von 250 mm Länge und 18 mm Durchmesser gesaugt (**1a** bei 300°C , **1b** bei 340°C). **1a** bzw. **1b** werden in Kühlfallen bei -78°C , **2a** bzw. **2b** bei -196°C kondensiert, schwerflüchtiges $(\text{Me}_3\text{SnF})_n$ scheidet sich unmittelbar hinter der Heizzone ab. Nicht umgesetztes **1a** bzw. **1b** wird erneut pyrolysiert (vollständige Umsetzung nach ca. fünf Cyclen). **2a** bzw. **2b** bilden sich quantitativ; die isolierbaren Ausbeuten betragen 1.38 g (92%) **2a** bzw. (in [D_6]Dimethylether bei -110°C) ca. 10% **2b** neben ca. 90% **3b–6b**.
- [5] G. Becker, G. Gutekunst, *Angew. Chem.* 89 (1977) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 463; P. Jutzi, *ibid.* 87 (1975) 269 bzw. 14 (1975) 232.
- [6] D. K. Kang, A. B. Burg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 763; L. Maya, A. B. Burg, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 698.
- [7] K. Wittel, A. Haas, H. Bock, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3865; A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 427 (1976) 114; H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, E. Weißflog, *Chem. Ber.* 117 (1984) 187.

Neue Synthese und Molekülstruktur des Pyren-Isomers Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azuleno[2,1,8-ija]azulen)

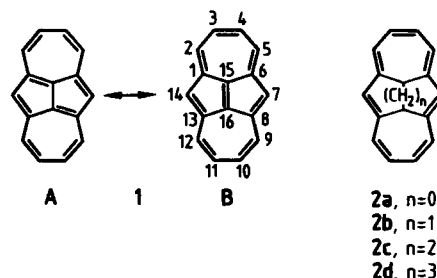
Von Emanuel Vogel*, Herbert Wieland, Lutz Schmalstieg
und Johann Lex

Professor Virgil Boekelheide zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Pyren-Isomer Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azuleno[2,1,8-ija]azulen) **1**⁽¹⁾ kann nach spektroskopischen Un-

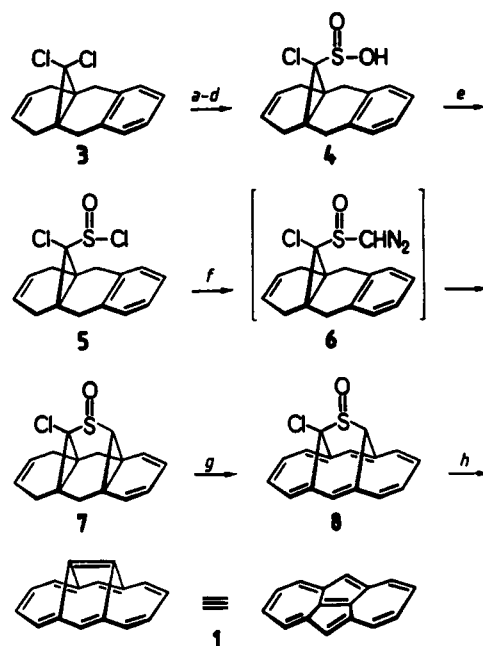
[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H. Wieland, L. Schmalstieg, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

tersuchungen^[2] in grober Näherung als 14π -Hückel-Perimeter mit einer zentralen C=C-Brücke aufgefaßt werden (großes Gewicht der Resonanzstruktur **B**; Annulen-Numerierung). Die Verwandtschaft von **1** mit den überbrückten [14]Annulenen **2**^[3] beruht somit nicht nur auf formaler



struktureller Analogie, sondern erstreckt sich auch auf die Natur des π -Elektronensystems. Eine Röntgen-Strukturanalyse war damals nicht möglich^[1a], so daß der unterstellte ebene Bau des Moleküls nicht gesichert war. Wegen des schwierigen Zugangs zu **1** konnte auch die reizvolle chemische Frage, ob **1** an der zentralen Doppelbindung Additionen unter Bildung von **2a** oder Derivaten von **2a** eingeht^[4], noch nicht näher untersucht werden. Beide Problemstellungen wurden jüngst durch die überraschende Beobachtung, daß sich 15,16-Dioxo-syn-1,6:8,13-bis-methano[14]annulene thermisch – durch eine Metathese-Reaktionsfolge – zu **1** desoxygenieren läßt^[5], aktualisiert.

Die hier mitgeteilte neue Synthese von **1** (Schema 1) ermöglicht nunmehr ein eingehenderes Studium der Verbindung. Der Synthesepfad war auf die Gewinnung des α -Chlorsulfoxids **8** ausgerichtet, denn von dieser entscheidenden Zwischenstufe konnte erwartet werden, daß sie mit Basen nach Art einer Ramberg-Bäcklund-Umlagerung^[6] unmittelbar in **1** übergeht.



Schema 1. a: $n\text{BuLi}$, THF (Tetrahydrofuran) -78°C . b: SO_2 (Gas), -78°C (bis Farbumschlag von rot nach gelb). c: Kationenaustauscher Lewatit S 100 als Na-Form, RT. d: $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$; 59% (Rohprodukt) bez. auf **3**. e: SOCl_2 , THF (mit Pyridin), RT, 30 min. f: **5** (in THF) eingetragen in CH_2N_2 /Ether, -70°C bis RT, 2 h; 28–33% bez. auf **4**. g: 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzoquinon, Chlorbenzol, 140°C , 3 h; 60%. h: KOtBu , THF, -78°C bis RT, 1 h; 95%.

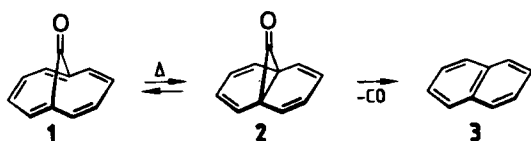
zelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50911, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] Röntgen-Strukturanalyse eines Derivats von **2a**: R. Bianchi, G. Casalone, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* **31** (1975) 1207; Analyse von **2b**: G. Casalone, A. Gavezotti, A. Mugnoli, M. Simonetta, *Angew. Chem.* **82** (1970) 516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 519.
- [11] Vgl. hierzu die Bindungslängen und Winkeldeformationen in dem mit **1** verwandten, stark gespannten 4,8-Dihydrodibenzof[*cd,gh*]pentalen: B. M. Trost, P. L. Kinson, C. A. Maier, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7275.
- [12] Die Röntgen-Strukturanalyse eines Dicyclohepta[*cd,gh*]pentalen-Derivats, die in ihrem Ergebnis der von **1** entspricht, wurde soeben bekannt: C. Kabuto, K. Fujimori, M. Yasunami, K. Takase, N. Morita, T. Asao, *Acta Crystallogr. C* **39** (1983) 1245.
- [13] Nach Einreichen des Manuskripts wurden Beispiele für die Transformation von α -Chlorsulfoxiden in Olefine nach Art einer Ramberg-Bäcklund-Umlagerung bekannt: K. Weinges, W. Kasel, J. Klein, G. Hubertus, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, H. Rodewald, *Chem. Ber.* **117** (1984) 966.

Thermische Desoxygenierung von *syn*-15,16-Dioxo-1,6:8,13-bismethano[14]annulen zum Pyren-Isomer Dicyclohepta[*cd,gh*]pentalen (Azuleno[2,1,8-*ija*]azulen)

Von Emanuel Vogel*, Gerd Markowitz, Lutz Schmalstieg, Shô Itô, Rolf Breuckmann und Wolfgang R. Roth

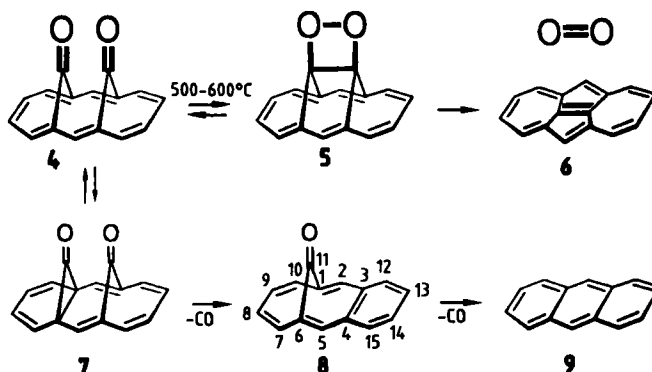
Das 10 π -Aren 11-Oxo-1,6-methano[10]annulen **1**^[1] ist bis ca. 200°C stabil. Oberhalb dieser Temperatur findet eine quantitative Decarbonylierung zu Naphthalin **3** statt, für die in der Gasphase die Aktivierungsparameter $E_a = 35.6 \pm 0.1$ kcal/mol und $A = (7.2 \pm 0.7) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ermittelt wurden. Die relativ hohe thermische Beständigkeit von **1**^[2] wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Decarbonylierung des „maskierten Tropens“ **1** über dessen energiereiches Norcaradienon-Valenztautomer **2** verläuft. In Unkenntnis der Eigenschaften von Norcaradienonen^[3] bleibt offen, ob Bildung oder Zerfall von **2** geschwindigkeitsbestimmend ist.



Das Thermolyseverhalten von **1** legte es nahe, für das aromatische *syn*-15,16-Dioxo-1,6:8,13-bismethano[14]annulen **4**^[1a] eine Fragmentierung über das Norcaradienon **7** in Anthracen **9** und Kohlenoxid als wahrscheinlichsten thermischen Prozeß anzusehen. **4** sollte thermisch noch stabiler sein als **1**, da die Bildung von **7** – bedingt durch größeren Resonanzverlust sowie durch die mit der Aufweitung des Annulen-Perimeters verbundene Spannungsminimierung (der Brückenbindungswinkel beträgt in **1** 106.1^[1a] und in **4** 112.4^[4b]) – zweifellos energetisch aufwendiger ist als die Bildung von **2**. Tatsächlich ist **4** für ein Molekül dieses Strukturtyps unerwartet stabil. Wie orientierende

Versuche ergaben, übersteht **4** eine Gasphasenpyrolyse bei 500°C im Vakuum praktisch unbeschadet^[5].

Eine eingehendere Studie ergab nun, daß **4** zwischen 500 und 600°C zu 70% zum Pyren-Isomer Dicyclohepta[*cd,gh*]pentalen (Azuleno[2,1,8-*ija*]azulen) **6** desoxygeniert wird^[6], während die als bevorzugt prognostizierte Decarbonylierung zu Anthracen und Kohlenoxid nur zu 30% stattfindet. **6** wurde durch Vergleich der Massen-, NMR- und UV/VIS-Spektren mit denen einer authentischen Probe identifiziert^[6b].



Die thermische Desoxygenierung von **4** zu **6** ist kaum anders zu erklären als durch die Annahme, daß primär das 1,2-Dioxetan **5** entsteht, das dann, in Konkurrenz zur Rückbildung von **4**, in **6** und bisher nicht nachgewiesenen Singulett-Sauerstoff zerfällt. Für eine Metathese-Reaktionsfolge dieser Art – Umkehr der eingehend untersuchten oxidativen Spaltung elektronenreicher Doppelbindungen mit Singulett-Sauerstoff^[7] – gibt es unseres Wissens keinen Präzedenzfall. Daß sich **4** als geeignetes Substrat erweist, eine solche Reaktionsfolge beobachten zu können, dürfte seine Ursache im Zusammenspiel folgender Faktoren haben:

1) Die starre, annähernd parallele Anordnung der Carbonylgruppen in **4** läßt einen 1,2-Dioxetan-Ringschluß entropisch begünstigt erscheinen.

2) Die Reaktionsbedingungen (Strömungsthermolyse) ermöglichen eine kinetische Produktkontrolle und erfüllen damit eine wichtige Voraussetzung für die Realisierung der mit Sicherheit stark endothermen 1,2-Dioxetan-Bildung.

3) Die Pyrolysetemperaturen von 500–600°C genügen, um die für die Einstellung des Gleichgewichts $4 \rightleftharpoons 5$ zu erwartende hohe Aktivierungsschwelle^[8] zu erreichen.

4) Die Freisetzung von Singulett-Sauerstoff aus **5** sollte durch die Bildung eines aromatischen Produktes profitieren^[9]. **6** ist planar^[6b] und hat entsprechend seiner Hydrierungswärme ($\Delta H = -165.2$ kcal/mol) eine hohe Resonanzenergie.

Die außer **4** bekannten Diketone mit benachbarten, parallel angeordneten Carbonylgruppen sind in ihrer Mehrzahl Käfigverbindungen^[10]. Eine thermische Spaltung im Sinne der Metathese-Reaktionsfolge $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ ist bei derartigen Diketonen nicht möglich, weil extrem gespannte Olefine entstehen würden.

Die mit der Desoxygenierung konkurrierende Decarbonylierung von **4** zu **9** verläuft mit großer Wahrscheinlichkeit über **7** und **8**. Um diese Vorstellung experimentell zu untermauern, wurde **8** synthetisiert (Schema 1) und auf sein thermisches Verhalten geprüft.

Reduktion der bekannten Dibrom-Verbindung **10**^[11] lieferte das Monobromid **11** als *exo/endo*-Isomerengemisch (ca. 1:1.7). Versuche zur Isolierung von *endo*-**11** verliefen unbefriedigend, doch war eine Produkttrennung nach Bromierung und Behandlung mit Base problemlos erreichbar.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. G. Markowitz, L. Schmalstieg
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Prof. S. Itô
Department of Chemistry, Tohoku University
Sendai, 980 (Japan)

R. Breuckmann, Prof. Dr. W. R. Roth
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum