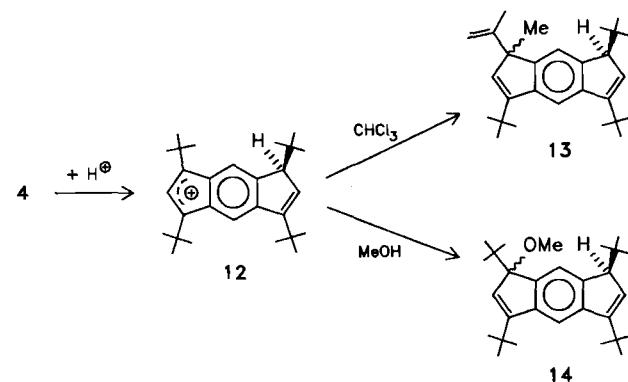


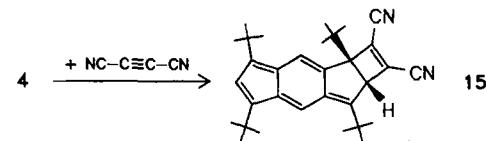
Tabelle 1. Spektrale Daten der Verbindungen 4, 8–10 und 13–15. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.47 MHz), UV (n -Hexan).

4:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.18$ (s; 3H, $t\text{Bu}$), 5.29 (s; 2H, 2,6-H), 6.90 (s; 2H, 4,8-H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 31.2$ (q; $t\text{Bu}$), 34.0 (s; $t\text{Bu}$), 124.9 (d; C-2,6 oder C-4,8), 129.1 (d; C-2,6 oder C-4,8), 132.0 (s; C-3a,4a,7a,8a), 164.3 (s; C-1,3,5,7); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 224$ (4.10), 234 (4.03) sh, 278 (4.23) sh, 284 (4.37) sh, 289 (4.48) sh, 294 (4.61), 301 (4.66), 307 (4.77), 330 (3.45) sh, 340 (3.48), 451 (3.41) sh, 486 (3.83) sh, 500 (3.96) sh, 505 (4.01), 519 (4.11) sh, 527 (4.26) sh, 539 (4.51) sh, 545 nm (4.64)
8:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.94$ (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.00 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.26 (s; 3H, Me), 1.36 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.38 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 3.09 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 7-H), 6.04 (s; 1H, 2-H), 6.11 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 6-H), 7.53 (s; 1H, 8-H), 7.66 (s; 1H, 4-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 230$ (4.17) sh, 237 (4.43), 245 (4.65), 254 (4.64), 274 (3.64), 284 (3.63), 296 (3.60), 302 (3.53) sh, 308 (3.56), 313 (3.38) sh, 322 nm (3.27)
9:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.67$ (d, $J = 6.7$ Hz; 3H, Me), 1.22 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.29 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.30 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.32 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 3.40 (br. d, $J = 4.5$ Hz; 1H, 3a-H), 3.89 (qd, $J_1 = 6.7$ Hz; $J_2 = 4.5$ Hz; 1H, 4-H), 6.10 (s; 1H, 6-H), 6.36 (d, $J = 1.2$ Hz; 1H, 2-H), 7.56 (s; 1H, 8-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 235$ (3.95), 241 (3.95), 286 (3.20) sh, 386 (4.30), 471 nm (2.76) sh
10:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.01$ (s; 18H, $t\text{Bu}$), 1.40 (s; 18H, $t\text{Bu}$), 3.09 (d, $J = 1.9$ Hz; 2H, 1,7-H), 6.13 (d, $J = 1.9$ Hz; 2H, 2,6-H), 7.67 (s; 1H, 4-H oder 8-H), 7.73 (s; 1H, 4-H oder 8-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 223$ (4.06) sh, 230 (4.19) sh, 236 (4.43), 245 (4.61), 253 (4.55), 286 (3.82), 290 (3.82), 296 (3.84), 301 (3.78) sh, 307 (3.68) sh, 312 (3.53) sh, 321 nm (3.17)
13:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$ (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.38–1.40 (24H, $t\text{Bu}$, 2Me), 3.10 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 7-H), 4.90 (m; 1H, $=\text{CH}_2$), 5.10 (m; 1H, $=\text{CH}_2$), 5.86 (s; 1H, 2-H), 6.13 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 6-H), 7.32 (s; 1H, 8-H), 7.70 (s; 1H, 4-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 229$ (4.02) sh, 237 (4.26), 244 (4.49), 253 (4.50), 268 (3.50) sh, 278 (3.46) sh, 283 (3.43) sh, 296 (3.38), 301 (3.29) sh, 308 (3.40), 313 (3.14) sh, 321 nm (3.20)
14:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.99$ (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.00 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.37 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.39 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 2.92 (s; 3H, OMe), 3.09 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 7-H), 5.84 (s; 1H, 2-H), 6.15 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 6-H), 7.48 (s; 1H, 8-H), 7.60 (s; 1H, 4-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 227$ (4.07) sh, 233 (4.23) sh, 240 (4.44), 248 (4.67), 257 (4.68), 281 (3.38), 288 (3.37) sh, 300 (3.27), 312 (3.20), 326 nm (3.03)
15:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.12$ (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.33 (s; 18H, $t\text{Bu}$), 1.49 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 4.64 (s; 1H, 2a-H), 6.41 (s; 1H, 6-H), 7.31 (s; 1H, 8-H), 7.74 (s; 1H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26.0$ –35.5 ($t\text{Bu}$), 60.5 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 67.4 ($\text{C}_{\text{quar.}}$), 111.2, 111.6 ($\text{C}=\text{N}$), 121.4, 123.2 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 124.1, 129.5, 130.4 ($\text{C}_{\text{quar.}}$), 130.7 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 134.0, 137.8, 145.0, 145.4, 148.4, 155.3 ($\text{C}_{\text{quar.}}$); UV: $\lambda_{\text{max}} = 227$, 234 sh, 258 sh, 289, 308 sh, 358 sh, 369, 564, 582 sh, 650 nm sh

tert-butyl-1-methyl-1,7-dihydro-s-indacen 8 (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 200^\circ\text{C}$; Ausb. 46%) und dessen Isomer **9** (braune Kristalle, $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$; Ausb. 20%) führt, resultiert aus der Reduktion mit LiAlH_4 (Tetrahydrofuran, 25°C) als Hauptprodukt **1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-1,7-dihydro-s-indacen 10** neben 15% des Isomers **11** (beides farblose Kristalle, Subl. 218°C). Die Protonierung von **4** mit Methansulfonsäure bei Raumtemperatur liefert das Indenyl-Kation **12**^[13], das in CHCl_3 unter Wagner-Meerwein-Umlagerung rasch in **13** (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$; Ausb. 43%) übergeht. In methanolischer Lösung läßt sich **12** dagegen als Methylether **14** (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$; Ausb. 62%) abfangen. Mit Dicyanacetylen vereinigt sich **4** in sie-



le, Subl. 218°C). Die Protonierung von **4** mit Methansulfonsäure bei Raumtemperatur liefert das Indenyl-Kation **12**^[13], das in CHCl_3 unter Wagner-Meerwein-Umlagerung rasch in **13** (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$; Ausb. 43%) übergeht. In methanolischer Lösung läßt sich **12** dagegen als Methylether **14** (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$; Ausb. 62%) abfangen. Mit Dicyanacetylen vereinigt sich **4** in sie-



dendem Benzol zum [12+2]-Cycloaddukt **15** (blaues Pulver, Zers. $> 40^\circ\text{C}$; Ausb. 9%), dessen Ringöffnung zum entsprechenden Cyclohept[s]inden bisher nicht gelang.

Eingegangen am 20. Februar 1986 [Z 1675]

CAS-Registry-Nummern:

2: 101998-69-0 / 3: 101998-78-1 / 4: 101998-70-3 / 5: 85655-87-4 / 8: 101998-71-4 / 9: 101998-72-5 / 10: 101998-73-6 / 11: 101998-74-7 / 13: 101998-75-8 / 14: 101998-76-9 / 15: 101998-77-0 / NCC≡CCN: 1071-98-3.

- [1] K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 165; *Pure Appl. Chem. Suppl.* 2 (1971) 1.
- [2] K. Hafner, H.-P. Krimmer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 199.
- [3] K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 939.
- [4] H.-P. Krimmer, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1983.
- [5] L. Knothe, H. Prinzbach, E. Hädicke, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1656.
- [6] H.-P. Krimmer, B. Stowasser, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5135; K. Hafner, H.-P. Krimmer, B. Stowasser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 490.
- [7] Die Angaben zur Beständigkeit von **4** in [3] beziehen sich auf Lösungen in organischen Solventen.
- [8] Für die Tieftemperatur- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **4** danken wir Prof. K. Müllen, Mainz.
- [9] H. Irrgang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 403.
- [10] 4: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=2$, $a=982.8(1)$, $b=1186.6(1)$, $c=1222.0(1)$ pm, $\beta=121.92(1)^\circ$, $V=1.209 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{theor.}}=1.142$ g/cm 3 ; $3^\circ < 2\theta < 40^\circ$ (MoK_α , $\lambda=71.07$ pm), 1052 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Molekül auf kristallographischem Inversionszentrum, Lagen der Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet und optimiert, anisotrope Verfeinerung der Kohlenstoffatome, $R=0.070$, $R_w=0.048$ für 1048 Struktur faktoren ($|F_0| > 0$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51911, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [11] M. C. Böhm, R. Gleiter, *Theor. Chim. Acta* 59 (1981) 127; berechnete Singulett-Elektronen-Übergänge von **4**: $\lambda_{\text{max}}(\text{Oszillatortr.}) = 525$ (0.15), 380 (0.02), 320 (0.36), 299 (0.75), 273 (0.07), 269 (0.27), 264 nm (0.30).
- [12] T. Nakajima, T. Saito, H. Yamaguchi, *Tetrahedron* 20 (1964) 2119.
- [13] Deuterierungsversuche zeigen, daß **4** primär in 2-Stellung protoniert wird und dieses Kation sich rasch in **12** umlagert.

9b-Methyl-9bH-benz[cd]azulen – ein neues antiaromatices 12π -Elektronensystem**

Von Klaus Hafner* und Volker Kühn

Professor Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

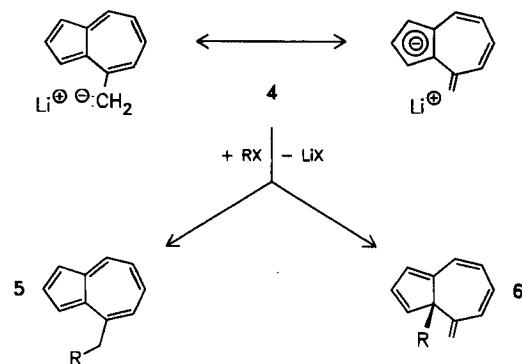
Von den bisher bekannten cyclisch konjugierten 12π -Elektronensystemen erlaubt nur 1,7-Methano-[12]annulen^[1] Rückschlüsse auf die erwartete Antiaromaticität des planaren 12π -Perimeters, da [12]Annulen^[2] und 1,6-Methano-[12]annulen^[3] konformativ beweglich sind und die π -Perimeter erheblich von einer ebenen Geometrie abweichen. Bei Cycl[3.3.3]azin(9b-Azaphenalen) und

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. V. Kühn
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

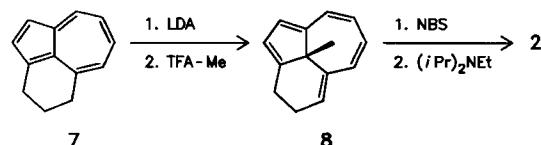
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung, Darmstadt, gefördert.

Cycl[4.3.2]azin^[4] werden die Eigenschaften der Molekülperipherie durch elektronische Wechselwirkungen mit dem zentralen Stickstoffatom beeinflusst. Im Gegensatz zur einfachen Verbrückung von Annulenen sollte eine mehrfache Verbrückung des Perimeters zu einer stärkeren Einebnung infolge geringerer transanularer Wechselwirkungen führen und damit eine weitgehende Delokalisierung des peripheren π -Elektronensystems ermöglichen. Für den 10π -Perimeter wurde diese Erwartung mit der Synthese von 7b-Methyl-7bH-cyclopent[cd]inden 1 durch Rees et al. bestätigt^[5]. Eine überraschende Reaktion von 4-Alkylidenazulenid-Salzen 4 mit Elektrophilen eröffnete jüngst einen einfachen Zugang zu 9b-Methyl-9bH-benz[cd]azulen 2, dem ersten tricyclischen [12]Annulen^[6], das sich unter den 12π -Elektronensystemen als antiaromatisches [12]Annulen par excellence erwies. Zugleich füllt 2 die Lücke zwischen den tricyclischen Annulen 1 und 3^[7].

Während das resonanzstabilisierte Lithium-4-methylenazulenid 4^[8] in Diethylether mit prim-Alkyhalogeniden ausschließlich die 4-Alkylazulene 5 liefert, führen Umsetzungen mit sec- und tert-Alkyhalogeniden sowie auch mit Dimethylsulfat oder Trifluormethansulfonsäuremethylester (TFA-Me) vornehmlich unter Aufhebung des azulenoiden 10π -Elektronensystems zu 3a-Alkyl-3a,4-dihydro-4-methylenazulen 6 neben geringen Anteilen 5^[9]. Der unterschiedliche regiochemische Verlauf dieser Reaktionen dürfte auf konkurrierende Substitutionsmechanismen (S_N, SET)^[10] zurückzuführen sein.



4,5-Dihydro-3H-benz[cd]azulen 7^[11] lässt sich nach Deprotonierung mit Lithium-diisopropylamid (LDA) wie 4 mit Dimethylsulfat oder TFA-Me in das tricyclische Pentaa 8 (gelbes Öl, Ausb. 52%)^[12] überführen. Bromierung



von 8 mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in CCl_4 bei 0°C ergibt ein unbeständiges Brom-Derivat (gelbes Öl), das unzureinigt mit Diisopropyl-ethylamin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zu 2 dehydriert wird. Der blaue

Kohlenwasserstoff 2 fällt dabei in ca. 30proz. Ausbeute an; 2 ist in Lösung bis 80°C beständig. In Substanz wandelt sich 2 selbst bei -30°C rasch in gelbe höhernukleare Produkte um.

Tabelle 1. Spektrale Daten von 2, 8 und 9.

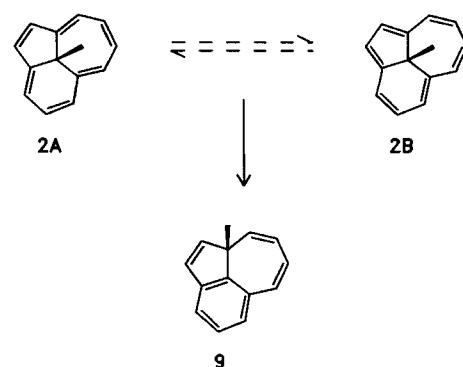
2A: 300 MHz-¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.88$ (d, $J = 7.1$ Hz; 1H, 6-H), 3.98 (d, $J = 5.8$ Hz; 1H, 3-H), 4.01 (d, $J = 9.5$ Hz; 1H, 5-H), 4.18 (d, $J = 6.7$ Hz; 1H, 9-H), 4.27–4.41 (m; $\delta = 4.30$ (7-H), 4.37 (8-H), 4.39 (4-H)), 4.67, 4.69 (AB-System, $J = 5.8$ Hz; 2H, 1,2-H), 4.75 (s; 3H, Me); UV (*n*-Hexan) (qualitativ): λ_{max} = 262, 286, 351, 368, 387 sh, 491 sh, 559 sh, 567 nm

8: 300 MHz-¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.76$ (s; 3H, Me), 2.42–2.56 (m; 2H, 3-H), 2.81–2.93 (m; 2H, 4-H), 5.86–6.05 (m; 4H, 6-H oder 9-H sowie 5,7,8-H), 6.18 (dd, $J = 1.7$ Hz, $J = 2.0$ Hz; 1H, 2-H), 6.43 (d, $J = 1.7$ Hz; 1H, 1-H), 6.66 (d, $J = 10.7$ Hz; 1H, 6-H oder 9-H); UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 262 (4.25), 266 (4.25), 289 sh (3.23), 304 sh (3.04), 350 sh (3.39), 370 sh (3.53), 384 (3.59), 402 sh (3.45) nm

9: 300 MHz-¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.07$ (s; 3H, Me), 5.87 (d, $J = 10.4$ Hz; 1H, 9-H), 6.15 (dd, $J = 6.5$ Hz, $J = 10.4$ Hz; 1H, 8-H), 6.44 (dd, $J = 6.5$ Hz, $J = 11.5$ Hz; 1H, 7-H), 6.71 (d, $J = 5.5$ Hz; 1H, 1-H), 6.79 (d, $J = 5.5$ Hz; 1H, 2-H), 7.03 (d, $J = 11.5$ Hz; 1H, 6-H), 7.20 (dd, $J = 1.1$ Hz, $J = 7.7$ Hz; 1H, 3-H oder 5-H), 7.28 (dd, $J = 7.1$ Hz, $J = 7.7$ Hz; 1H, 4-H), 7.44 (dd, $J = 1.1$ Hz, $J = 7.1$ Hz; 1H, 3-H oder 5-H); UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 211 (4.12), 257 (4.34), 265 (4.38), 375 (3.61) nm

Strukturbeweisend für 2 ist vor allem dessen ¹H-NMR-Spektrum^[13] (siehe Tabelle 1), das zugleich interessante Hinweise auf die Bindungsverhältnisse des nach Modellbetrachtungen weitgehend planaren, starren [12]Annulens liefert. Aus dem bis 80°C temperaturunabhängigen Spektrum lässt sich aufgrund der Kopplungskonstante $J = 5.8$ Hz für das AB-System von 1-H und 2-H sowie der vicinalen Kopplungskonstanten von 3-H, 5-H, 6-H und 9-H die Struktur des π -Bindungsisomers 2A ableiten. Im Vergleich mit dem Spektrum des Dihydro-Derivats 8 erscheinen im Spektrum von 2 die Signale der zentralen Methylgruppe und der peripheren Ringprotonen in umgekehrter Reihenfolge. Die Signale der Perimeter-Protonen weisen eine starke Hochfeldverschiebung um ca. 2 ppm in den Bereich von $\delta = 3.88$ –4.69 auf, während das Methylgruppen-Singulett eine erhebliche Tieffeldverschiebung um ca. 4 ppm nach $\delta = 4.75$ erfährt. Die auch gegenüber den ¹H-NMR-Verschiebungen der Perimeter-Protonen von [12]Annulen ($\delta = 5.91$), 1,7-Methano[12]annulen ($\delta = 5.1$ –5.8) und 1,6-Methano[12]annulen ($\delta = 5.50$ –6.17) extremen Hochfeldresonanzen der Ringprotonen von 2 stehen mit einem ausgeprägten paramagnetischen Ringstrom im 12π -Perimeter von 2 in Einklang.

Im Elektronenspektrum weist 2 (siehe Tabelle 1), wie die mono- sowie bicyclischen [12]Annulene und Dehydro[12]annulene^[14], eine starke Absorption im Bereich von 260 nm und im Gegensatz zu diesen zusätzlich eine längstwellige Absorption bei 567 nm auf. Die Bandenlage entspricht den von Lindner^[15a] berechneten Singulett-Elektronenübergängen für das lokalisierte 12π -Elektronensystem 2A.



Nach π -SCF-Kraftfeldrechnungen^[15b] sollten die Standardbildungsenthalpien von **2A** und **2B** etwa gleich sein, und die Aktivierungsenthalpie für die π -Bindungsverschiebung sollte mehr als 25 kcal·mol⁻¹ betragen. Da das nach dieser Energieabschätzung gleichfalls zu erwartende π -Bindungsisomer **2B** nicht nachgewiesen wurde, dürfte entweder das Gleichgewicht weiter als vorhergesagt auf der Seite von **2A** liegen oder aber die Aktivierungsenergie für die π -Bindungsverschiebung so hoch sein, daß sich das Gleichgewicht zwischen primär gebildeten **2A** und **2B** nicht einstellen kann. Bei erhöhter Temperatur findet in **2** – ebenso wie in **1**^[5] – eine vermutlich sigmatrope Methylgruppen-Verschiebung statt; dabei bildet sich 9a-Methyl-9aH-benz[cd]Jazulen **9** (gelbes Öl) mit einer benzoiden Teilstruktur. Im Gegensatz zu **1** tritt diese Isomerisierung bei **2** bereits ab 80°C (in Dimethylsulfoxid) ein und verläuft in siedendem Xylool innerhalb von 15 min quantitativ.

Ein eingegangen am 20. Februar 1986 [Z 1676]

CAS-Registry-Nummern:

2: 101998-46-3 / 7: 101998-44-1 / 8: 101998-45-2 / 9: 101998-47-4.

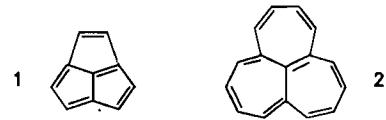
- [1] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 86 (1974) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 281.
- [2] J. F. M. Oth, H. Röttele, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1970, 61; J. F. M. Oth, J.-M. Gilles, G. Schröder, *ibid.* 1970, 67.
- [3] E. Vogel, M. Mann, Y. Sakata, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 86 (1974) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 283.
- [4] D. Farquhar, T. T. Gough, D. Leaver, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 341, zit. Lit.: W. Flitsch, A. Gurke, B. Müter, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2969.
- [5] R. McCague, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1984, 165 und folgende Publikationen.
- [6] Über Versuche zur Synthese von 9b-Methyl-9bH-phenalen berichteten M. Moore, A. Amaro, P. D. Noire, K. G. Grohmann, *Abstr. 4th Int. Symp. Chem. Novel Aromatic Compounds*, Jerusalem 1981.
- [7] K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 177.
- [8] K. Hafner, H. Pelster, H. Patzelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 80; K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 153; K. Hafner, K.-P. Meinhart, W. Richarz, *Angew. Chem.* 86 (1974) 235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 204.
- [9] V. Kühn, K. Hafner, unveröffentlicht.
- [10] N. Kornblum, *Angew. Chem.* 87 (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 734.
- [11] W. Treibs, H. Froitzheim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 564 (1949) 43; R. N. McDonald, N. L. Wolfe, H. E. Petty, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 1106; M. Müller, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1982.
- [12] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen oder Massenspektren erhalten.
- [13] Für Aufnahme und Diskussion eines 2D-¹H-NMR-Spektrums (COSY) von **2** danken wir Dr. S. Braun.
- [14] K. G. Untch, D. C. Wysocki, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2608; F. Sondheimer, R. Wolovsky, P. J. Garratt, I. C. Calder, *ibid.* 88 (1966) 2610.
- [15] a) H. J. Lindner: Nach der π -SCF-Cl-Methode berechnete Singulett-Elektronen-Übergänge von **2A**: λ_{\max} (Oszillatortröße) = 244 (1.873), 255 (0.941), 297 (0.003), 580 nm (0.005); b) H. J. Lindner, *Tetrahedron* 30 (1974) 1127; Programm PIMM 82, unveröffentlicht, Technische Hochschule Darmstadt 1982.

Synthese und dynamische Eigenschaften substituierter Cyclohepta[e]heptalene**

Von Klaus Hafner*, Günter L. Knaup und Hans Jörg Lindner

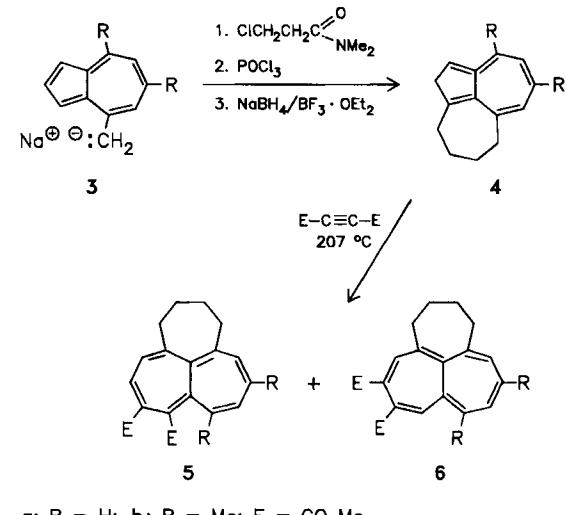
Wie bei den mono- und bicyclischen [4n]- π -Elektronensystemen Cyclobutadien^[1a], Cyclooctatetraen^[1b], Penta-

len^[1c] und Heptalen^[1d], die im Grundzustand lokalisierte Doppelbindungen enthalten, sollte auch bei polycyclischen nicht-alternierenden [4n]- π -Elektronensystemen eine π -Bindungsverschiebung beobachtbar sein. Alle bisher bekannten *peri*-anellierten tri- und tetracyclischen Verbindungen^[2] mit [4n]- π -Elektronen enthalten jedoch entweder benzoide oder azulenoide Teilstrukturen, die diesen dynamischen Prozeß verhindern. Die noch unbekannten Tricyclen Cyclopenta[cd]pentalen **1** und Cyclohepta[e]heptalen



2^[3,4] weisen hingegen keine aromatischen Strukturelemente auf. Im Gegensatz zu den mono- und bicyclischen [4n]- π -Systemen sollten bei **1** und **2** drei isodynamische Strukturen mit lokalisierten Doppelbindungen miteinander im Gleichgewicht stehen. Darüber hinaus dürften die siebengliedrigen Ringe von Cyclohepta[e]heptalen (Pleiaheptalen) **2** eine Bootkonformation bevorzugen, so daß bei diesem Tricyclus wie bei Cyclooctatetraen^[1b] und Heptalen^[5] auch eine Ringinversion als weiterer dynamischer Prozeß eintreten könnte. Mit der Synthese substituierter Cyclohepta[e]heptalene gelang es uns erstmals, die dynamischen Prozesse eines tricyclischen 16 π -Elektronensystems zu untersuchen.

Alkylierung der Natrium-4-methylenazulenide **3a** und **3b**^[6] mit 3-Chlorpropionsäure-*N,N*-dimethylamid (Tetrahydrofuran (THF), -70°C), nachfolgende intramolekulare Vilsmeier-Reaktion mit Phosphorylchlorid (THF, 67°C) und Reduktion der Ketogruppe mit NaBH₄/BF₃·OEt₂ (1,2-Dimethoxyethan, 0°C) liefern die Tetrahydroaceheptylene **4a**^[7] (blaue Plättchen, Fp = 66°C; Ausb. 39%) bzw. **4b** (blaue Kristalle, Fp = 52°C; Ausb. 40%), deren Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (Tetralin, 207°C) zu den Heptalen-Derivaten **5a** (blaue Plättchen, Fp = 128–129°C; Ausb. 35%) und **6a** (blaue Kristalle, Fp = 133°C; Ausb. 53%) bzw. **5b** (gelbe Rhomben, Fp = 158°C; Ausb. 23%) und **6b** (gelbe Kristalle, Fp = 135°C; Ausb. 1%) führen. Da eine direkte Dehydrierung



a: R = H; b: R = Me; E = CO₂Me

ung von **5a** und **5b** mit Chloranil oder 2,3-Dicyan-5,6-dichlor-*p*-benzochinon nicht gelang, wurden die fehlenden Doppelbindungen nacheinander durch Oxidation mit Selenidoxid (Dioxan, 90°C) zu den Hydroxyverbindungen

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. G. L. Knaup, Prof. Dr. H. J. Lindner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Frankfurt am Main, gefördert.