

Die [8 + 2]-Cycloaddition elektronenreicher Heptafulvene: Anwendungsbereich und Stereochemie¹⁾

Jörg Daub*^a, Gertrud Hirmer^a, Lothar Jakob^a, Gerhard Maas^b,
Wolfgang Pickl^a, Erika Pirzer^a und Knut M. Rapp^a

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg^a,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg, und
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^b,
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 24. April 1984

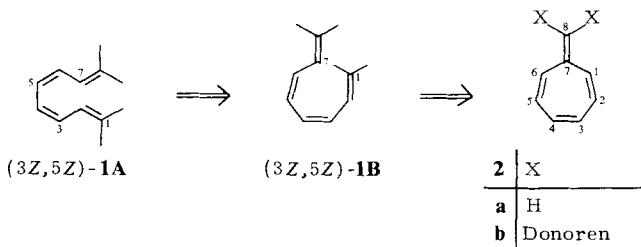
Die elektronenreichen Heptafulvene **7**, **8** und **9** reagieren mit reaktionsfähigen Polyenophilen unter [8 + 2]-Cycloaddition zu Hydroazulen. 8-Methoxyheptafulven (**7**) ist für diese Umsetzung am besten geeignet, wobei die Cycloaddukte **11**, **13 – 15**, **17** und **19** erhalten wurden. Hohe Stereoselektivität konnte nur bei der Umsetzung von **7** mit Acetylenedicarbonsäure-dimethylester (**10**) und *N*-Phenylmaleinimid (**16**) gefunden werden. Die Struktur der Hydroazulene wird durch spektroskopische Methoden (NMR, Röntgenstrukturanalyse) und chemische Reaktionen gesichert. Die Abhängigkeit der [8 + 2]-Cycloaddition von der Elektronenstruktur der Heptafulvene wird unter Verwendung des HMO-Modells diskutiert.

[8 + 2] Cycloadditions of Electron-rich Heptafulvenes: Scope of the Reaction and Stereochemistry¹⁾

The electron-rich heptafulvenes **7**, **8**, and **9** react with reactive polyenophiles by [8 + 2] cycloaddition to give hydroazulenes. 8-Methoxyheptafulven (**7**) is found to be best suited for this reaction leading to the cycloadducts **11**, **13 – 15**, **17**, and **19**. High stereoselectivity was only observed for the reaction of **7** with dimethyl acetylenedicarboxylate (**10**) and *N*-phenylmaleimide (**16**). The structures of the cycloadducts are established by spectroscopic methods (NMR and *X*-ray analysis) and chemical transformations. The dependency of the reactivities on the substituents at C-8 of the heptafulvenes is discussed using simple Hückel molecular-orbital considerations.

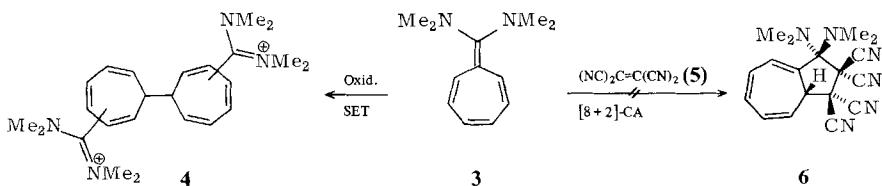
Cycloadditionen mit Beteiligung von mehr als sechs π -Elektronen stellen an die Reaktionspartner besondere Anforderungen bezüglich der Zahl der an der Reaktion beteiligten π -Elektronen und bezüglich der Geometrie des Polyens. So kann die [8 + 2]-Cycloaddition von 1,3,5,7-Octatetraen **1** nur bei bestimmter räumlicher Anordnung der einzelnen CC-Einfach- und Doppelbindungen konzertiert erfolgen^{2,3)}. Beispielsweise sind die Anordnungen **1A** oder **1B** Voraussetzung für die Begünstigung der [8 + 2]-Cycloaddition von (3 Z , 5 Z)-Octatetraen⁴⁾. Erst durch die Verknüpfung von C-1 und C-7 in **1B** wird jedoch der π -Strukturteil räumlich unter Bildung von **2** fixiert⁵⁾. In **1B** und **2** haben die π -Elektronensysteme wiederum völlig verschiedene Topologien: **1B** ist ein alternierender Kohlenwasserstoff, während **2** den nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen zuzordnen ist. Überlegungen mit der einfachen Hückel-Methode (HMO) las-

sen erwarten, daß in 2 die Substituenten an C-8 einen besonders wirksamen Einfluß auf die Elektronenstruktur haben⁶⁾.



Die physikalischen Eigenschaften und die daraus resultierenden präparativen Anwendungsmöglichkeiten veranlaßten die Darstellung elektronenreicher Heptafulvene **2b** (Heptafulvene mit inverser Ringpolarisation), wobei die Donorsubstituenten an C-8 nach HMO insbesondere zur Anhebung der Orbitalenergie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) führen, die Orbitalenergie des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) nicht beeinflussen und somit – in dieser Näherung – eine Verringerung der Grenzorbital-Energie-Lücke ergeben⁷⁾.

Welche Zusammenhänge können zwischen diesen Betrachtungen zur Elektronenstruktur und den Reaktionen von **2** festgestellt werden? 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**3**), ein Heptafulven mit guten Elektronendonorguppen an C-8, dimerisiert bei der Oxidation unter Bildung konstitutionsisomerer und stereoisomerer Bicyclohepta-atrienyl-Verbindungen **4**, d. h. im ersten Reaktionsschritt wird durch eine Einelektronen-transfer-Reaktion (SET) ein Radikalkation gebildet^{1,8)}. Versuche, bei den Umsetzungen von Tetracyanethen (**5**) mit **3** eine [8 + 2]-Cycloaddition zu **6** zu erhalten, waren erfolglos^{8b)}.

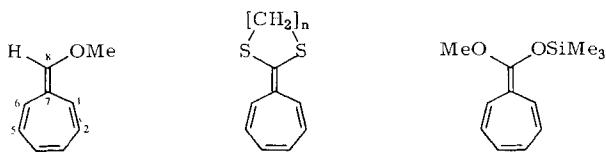


Im folgenden sollen die Bedingungen für [8 + 2]-Cycloadditionen der elektronenreichen Heptafulvene **2** ermittelt werden. Dabei geht es um die Chemoselektivität (oxidative Dimerisierung im Vergleich zur [8 + 2]-Cycloaddition) in Abhängigkeit von den Substituenten an C-8, außerdem ist die Stereoselektivität der Hydroazulenbildung, insbesondere im Hinblick auf Naturstoffsynthesen, von Bedeutung⁹⁾. Für die hier beschriebenen Umsetzungen wurden „konstitutionell“ symmetrische Polyenophile als 2π -Komponenten verwendet¹⁰⁾.

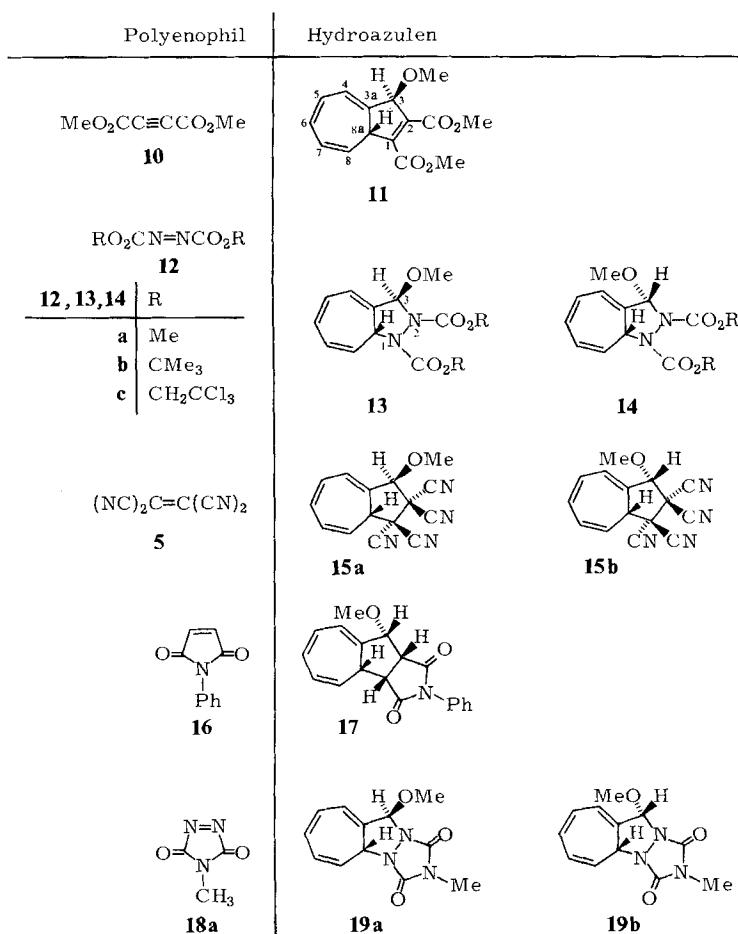
Chemie

8-Methoxyheptafulven (7), die Dithiaheptafulvene 8 und 8-Methoxy-8-(trimethylsiloxy)heptafulven (9) wurden als 8π -Komponenten eingesetzt^{7a)}. 8-Methoxyheptafulven

(7) erwies sich davon als geeigneter Reaktionspartner für die Bildung von Hydroazulen: In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Umsetzungen von 7 mit den Polyenophilen 5, 10, 12, 16 und 18 aufgeführt. Die Zusammensetzung der entstehenden Reaktionsprodukte wurde durch HPLC oder $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt. Fumaronitril und Fumarsäure-dimethylester ergaben mit 7 unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen keine [8 + 2]-Cycloadditionen, die Bildung von Oligomeren bzw. Polymeren des Heptafulvens wurde beobachtet^{10c}.



7

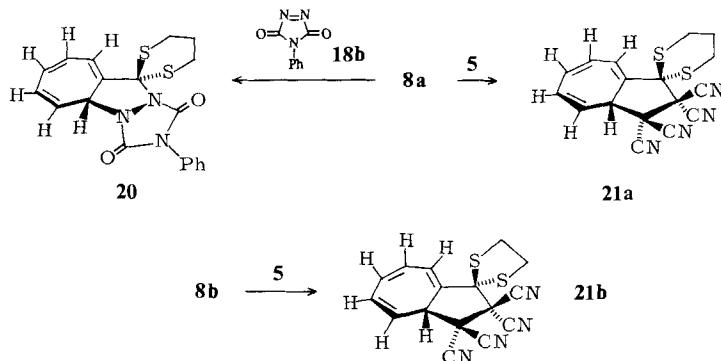


Tab. 1. [8 + 2]-Cycloadditionen von 8-Methoxyheptafulven (7)

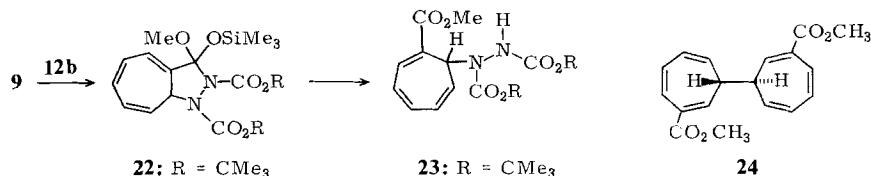
Polyenophil	Temp. (°C)	Zeit	Ausb. (%) an Hydroazulen ^{c)}	Produktzusammen- setzung
10^{a)}	25	12 h	52	11
12a^{a)}	0	10 s	100	13a : 14a = 28 : 72^{d)}
12a^{b)}	0	10 s	100	13a : 14a = 49 : 51^{d)}
12b^{a)}	0	10 s	>80	13b : 14b = 30 : 70^{e)}
12c^{a)}	0	10 s	100	13c : 14c = 33 : 67^{d,e)}
5^{f)}	0	10 s	79	15a : 15b = 25 : 75^{d)}
16^{a)}	40	48 h	87	17
18a^{b)}	0	sofort	94	19a : 19b = 44 : 56^{d,e)}

^{a)} In CH_2Cl_2 . – ^{b)} In CH_3CN . – ^{c)} Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Polyenophil. – ^{d)} HPLC-Analyse. – ^{e)} Bestimmt mit $^1\text{H-NMR}$. – ^{f)} In CH_3OH .

Die Heptafulvene **8a** und **b** führen mit reaktionsfähigen Polyenophilen wie **5** und **18b** zur [8 + 2]-Cycloaddition, mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**10**) reagiert **8a** dagegen nicht^{10d)}.



Bei der Umsetzung von 8-Methoxy-8-(trimethylsiloxy)heptafulven (**9**) mit dem Azoster **12b** wurde ein Rohprodukt isoliert, dem aufgrund von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Hydroazulen-Struktur **22** zugeordnet werden muß. **22** ist äußerst solvolyseempfindlich: Mit feuchtem Kieselgel oder auch mit Methanol entsteht eine Verbindung, der aufgrund der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Konstitution **23** zuzuweisen ist [IR: 3350 (N – H), 1750 – 1700 cm^{-1} (C = O)]. Daneben wird aus dem Hydrolysat das Bitropenyl **24** in geringer Ausbeute isoliert. **24** wurde schon bei Oxidationen strukturell ähnlicher Heptafulvene gefunden^{8a)}.



Röntgenstrukturanalyse von 11 und 14a*)

Konstitution und Stereostruktur von **11** und **14a** ergaben sich eindeutig aus Röntgenstrukturanalysen (Abb. 1 und 2). Die vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel findet sich in Tab. 2 und 3. Die Elementarzelle von **14a** enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich in etwa wie Bild und Spiegelbild verhalten und fast keine signifikanten Änderungen ihrer Bindungsgeometrien erkennen lassen. In Tab. 4 sind die Bindungslängen des Ringgerüstes von **11** und **14a** denen des Dihydroazulens **25**, des Cycloheptatriens **26** und des Norcaradiens **27** gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, daß die Siebenringe in **11** und **14a** ebenso wie das Dihydroazulen **25** die typische Cycloheptatrien-Geometrie haben (vgl. **26**) und die valenztautomere Norcaradienform (vgl. **27**) auszuschließen ist. Dies folgt auch aus dem Abstand r und den Faltungswinkeln α und β im Cycloheptatrien-Teil (vgl. **28** und Tab. 5). Der Abstand r zwischen den Enden des Trienteils beträgt in den drei Dihydroazulen 2.435 \pm 0.007 Å und weist damit deutlich auf das Fehlen einer bindenden Wechselwirkung zwischen beiden Atomen hin. Im Gegensatz zu Norcaradienen, die im Cyclohexadien-Teil nur wenig abgeknickt sind, haben Cycloheptatriene eine ausgeprägte Bootform, und dies beobachtet man auch in

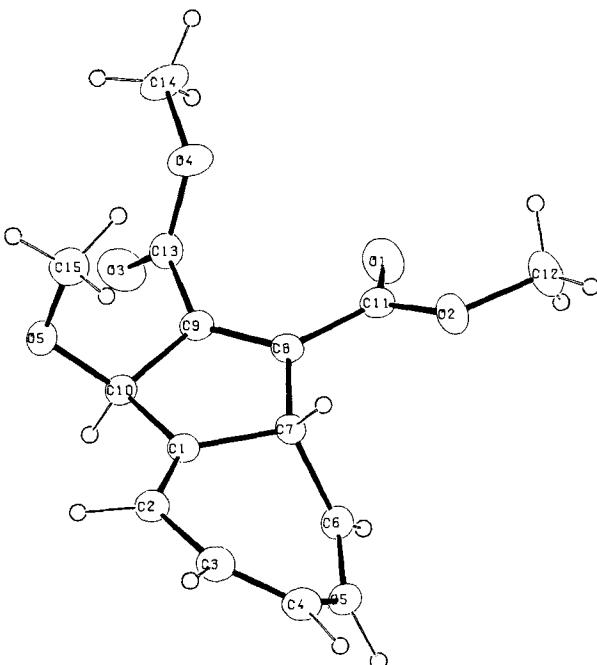


Abb. 1. ORTEP-Plot von **11**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 25proz. Wahrscheinlichkeit

*) Die in diesem Abschnitt benutzte Numerierung der Atome bezieht sich auf Abb. 1 und 2; sie ist nicht mit der in Formel **11** und **13** angegebenen Numerierung entsprechend der IUPAC-Nomenklatur identisch.

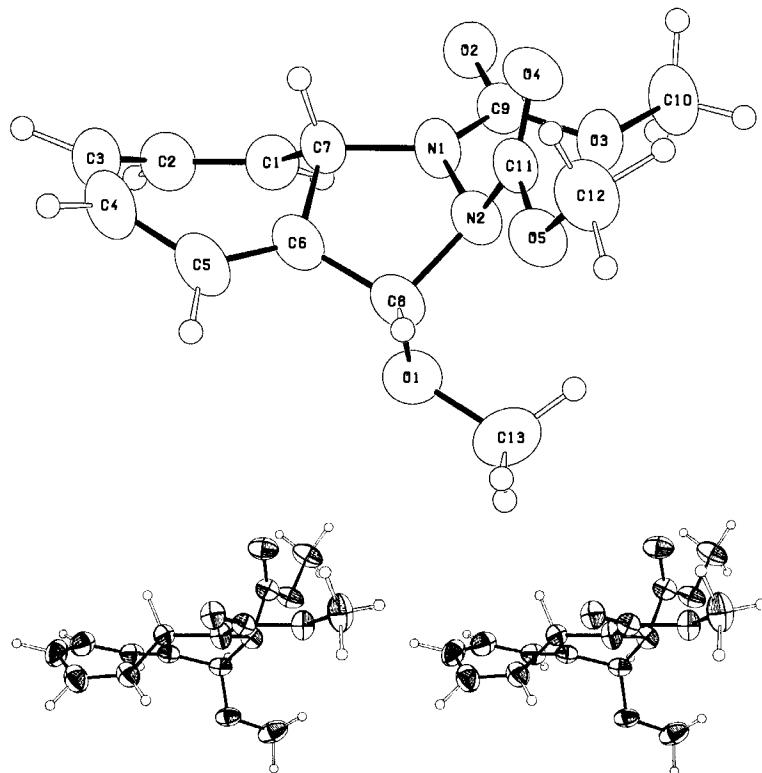


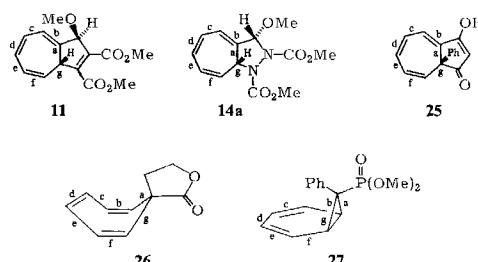
Abb. 2. Oben: ORTEP-Plot des ersten unabhängigen Moleküls von **14a**. Die Schwingungsellipsoide geben eine 50proz. Wahrscheinlichkeit wieder
 Unten: Stereoplot des zweiten unabhängigen Moleküls von **14a**

Tab. 2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **11**

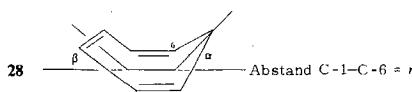
C(1)-C(2)	1.336(4)	C(6)-C(11)	1.482(4)
C(2)-C(3)	1.445(4)	C(11)-O(1)	1.129(3)
C(3)-C(4)	1.351(4)	C(11)-O(2)	1.328(3)
C(4)-C(5)	1.445(4)	O(2)-C(12)	1.451(4)
C(5)-C(6)	1.338(4)	C(9)-C(13)	1.492(4)
C(6)-C(7)	1.501(4)	C(13)-O(3)	1.193(4)
C(7)-C(1)	1.505(4)	C(13)-O(4)	1.327(4)
C(1)-C(10)	1.523(4)	O(4)-C(14)	1.450(3)
C(10)-C(9)	1.523(4)	C(10)-O(5)	1.424(3)
C(9)-C(8)	1.324(4)	O(5)-C(15)	1.425(4)
C(8)-C(7)	1.511(4)		

Tab. 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der beiden unabhängigen Moleküle in **14a**. Molekül II bezieht sich auf die mit Strich (') gekennzeichneten Atome der Tab. 11

	Molekül I	Molekül II	Molekül I	Molekül II	
C(1)-C(2)	1.339(3)	1.342(3)	C(8)-O(1)	1.402(2)	
C(1)-C(7)	1.501(3)	1.500(3)	O(1)-C(13)	1.433(3)	
C(2)-C(3)	1.448(4)	1.458(4)	C(9)-N(1)	1.358(2)	
C(3)-C(4)	1.338(4)	1.354(5)	C(9)-O(2)	1.210(2)	
C(4)-C(5)	1.453(4)	1.433(4)	C(9)-O(3)	1.147(2)	
C(5)-C(6)	1.333(3)	1.330(3)	O(3)-C(10)	1.444(5)	
C(6)-C(7)	1.501(3)	1.501(3)	C(11)-M(2)	1.391(2)	
C(7)-C(8)	1.499(3)	1.503(3)	C(11)-O(4)	1.189(2)	
C(7)-N(1)	1.465(1)	1.461(1)	C(11)-O(5)	1.343(2)	
N(1)-N(2)	1.417(2)	1.421(2)	O(5)-C(12)	1.452(2)	
C(8)-N(2)	1.471(2)	1.480(2)		1.453(3)	
C(2)-C(1)-C(7)	122.8(2)	C(8)-C(9)-C(10)	112.3(2)	C(7)-N(1)-N(2)	110.8(1)
C(2)-C(1)-C(10)	127.1(2)	C(8)-C(9)-C(13)	127.6(3)	C(7)-N(1)-C(9)	126.4(1)
C(7)-C(1)-C(10)	110.1(2)	C(10)-C(9)-C(13)	120.0(2)	N(2)-N(1)-C(9)	121.6(1)
C(1)-C(2)-C(3)	123.8(3)	C(9)-C(10)-C(11)	101.7(2)	C(7)-N(2)-C(8)	105.4(1)
C(2)-C(3)-C(4)	125.4(3)	O(5)-C(10)-C(11)	115.1(2)	N(1)-N(2)-C(8)	104.8(1)
C(3)-C(4)-C(5)	126.5(3)	C(9)-C(10)-O(5)	114.2(2)	C(7)-N(2)-C(11)	113.4(1)
C(4)-C(5)-C(6)	124.8(3)	C(10)-O(5)-C(15)	114.9(2)	N(1)-C(9)-O(2)	111.6(1)
C(5)-C(6)-C(7)	120.0(3)	C(8)-C(11)-O(1)	125.3(3)	C(7)-C(9)-O(2)	117.7(1)
C(6)-C(7)-C(1)	100.3(2)	C(8)-C(11)-O(2)	110.0(2)	C(4)-C(5)-C(6)	122.5(2)
C(6)-C(7)-C(8)	115.5(2)	O(1)-C(11)-O(2)	123.8(3)	C(4)-C(5)-C(11)	124.1(2)
C(1)-C(7)-C(8)	102.6(2)	C(10)-C(11)-O(2)	121.7(3)	C(5)-C(6)-C(8)	123.5(2)
C(7)-C(8)-C(9)	112.2(2)	C(9)-C(11)-O(2)	123.4(3)	C(5)-C(6)-C(11)	127.0(2)
C(7)-C(8)-O(1)	122.5(2)	O(3)-C(11)-O(2)	108.8(1)	N(1)-C(9)-O(3)	111.6(1)
C(9)-C(8)-O(1)	124.9(2)	C(10)-C(11)-O(3)	109.3(1)	N(1)-C(9)-O(4)	117.5(1)
C(9)-C(8)-O(4)	119.3(2)	O(3)-C(11)-O(4)	111.7(2)	C(6)-C(7)-C(1)	107.8(1)
C(11)-C(8)-O(4)	115.8(2)	C(10)-C(11)-O(4)	124.6(3)	C(6)-C(7)-O(1)	101.8(1)
C(11)-O(4)-C(14)	104(2)	O(3)-C(11)-O(4)	111.7(2)	C(9)-O(3)-C(10)	115.1(1)
C(13)-O(4)-C(14)	115.8(2)	C(10)-C(11)-O(4)	124.6(3)	C(9)-O(3)-C(11)	115.6(1)
		C(10)-C(11)-O(4)	111.7(2)	C(6)-C(11)-O(4)	113.8(2)
		C(10)-C(11)-O(4)	124.6(3)	C(6)-C(11)-O(5)	125.5(2)
		C(10)-C(11)-O(4)	111.7(2)	N(2)-C(11)-O(5)	108.5(2)
		C(10)-C(11)-O(4)	124.6(3)	N(2)-C(11)-O(5)	109.0(1)
		C(10)-C(11)-O(4)	111.7(2)	O(4)-C(11)-O(5)	125.3(1)
		C(10)-C(11)-O(4)	124.6(3)	N(2)-C(11)-O(5)	126.0(2)
		C(10)-C(11)-O(4)	111.7(2)	C(11)-O(5)-C(12)	115.4(1)
		C(10)-C(11)-O(4)	124.6(3)	C(11)-O(5)-C(12)	116.0(2)
		C(10)-C(11)-O(4)	111.7(2)		

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) in den Hydroazulenens **11**, **14a**, **25**, im Cycloheptatrien **26** und im Norcaradien **27**

	a	b	c	d	e	f	g	Lit.
11	1.505	1.336	1.445	1.351	1.445	1.338	1.501	d. A.
14a	1.506	1.333	1.453	1.338	1.448	1.339	1.501	d. A.
	1.506	1.331	1.433	1.354	1.458	1.342	1.500	d. A.
25	1.513	1.339	1.437	1.356	1.466	1.320	1.510	¹¹⁾
26	1.493	1.337	1.417	1.333	1.431	1.333	1.493	¹²⁾
27	1.533	1.469	1.341	1.440	1.338	1.475	1.535	¹³⁾

Tab. 5. Faltungswinkel α und β sowie Abstand r (siehe **28**) in den Hydroazulenens **11**, **14a**, **25** im Cycloheptatrien **26** und im Norcaradien **27**

	r [Å]	α [°]	β [°]
11	2.436	52.8	28
14a	2.428	54.6	27.7
	2.442	53.5	26.1
	2.453	47.2	24.6
25	2.38	28	23
27	1.535	68.9	6.4

den Hydroazulenens **11**, **14a** und **25**. Die als kennzeichnende Größen dienenden Faltungswinkel α und β („Strukturwinkel“) können zwar je nach Substitutionsmuster innerhalb relativ großer Bereiche schwanken, in allen bisher bekannten Fällen ist jedoch α kleiner und β größer als in Norcaradienen, für die die Werte von **27** (Tab. 5) repräsentativ sind¹²⁾. Im Gegensatz zu den Hydroazulenens sind das Azulen und seine Derivate planar bzw. fast planar. Soweit bis heute bekannt, findet in Azulen auch ein weitgehender Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindungen statt; lediglich die Bindung, welche beiden Ringen gemeinsam ist, entspricht großenordnungsmäßig (ca. 1.48 – 1.50 Å) den Werten der Bindung a in den Dihydroazulenens (Tab. 4)¹⁴⁾. Der Fünfring in **11** ist annähernd planar. Von der Kleinsten-Quadrat-Ebene C(1) – C(7) – C(8) – C(9) – C(10) weicht keines dieser Atome um mehr als 0.05 Å ab. Von den beiden

Estergruppen ist die an C(9) gebundene stark, die andere nur schwach gegenüber der zuvor erwähnten Ringebene verdrillt (Abweichungen von der Ringebene: C(11) 0.023, O(1) 0.39, O(2) – 0.41 Å; C(13) – 0.04, O(3) 0.81, O(4) – 1.14 Å). Andererseits liegt der Diazolinring in **14a** in nichtplanarer „envelope“-Form vor mit N(2) als Spitze. Wie aus Abb. 2 zu sehen ist, wird dadurch die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Estergruppen, insbesondere aber zwischen der Estergruppe an N(2) und der Methoxygruppe an C(8) wirksam reduziert. Dieses starke Herausdrehen von N(2) aus der Ebene C(8) – C(6) – C(7) hat zur Folge, daß der Ether-Sauerstoff weitgehend in eine pseudoaxiale Position gelangt. Die Estergruppe an N(2) weist – was durch die sp^3 -Hybridisierung von N(2) mitbedingt ist – in die entgegengesetzte pseudoaxiale Lage (Torsionswinkel O(1) – C(8) – N(2) – C(11) 147.1°). Die Estergruppe an N(1) nimmt andererseits eine pseudoäquatoriale Lage ein.

Wie aus dem Stereoplot der Abb. 2 und Tab. 6 zu entnehmen ist, ist N(1) im Gegensatz zu N(2) nahezu planar koordiniert. Normalerweise sind die N-Atome in Verbindungen mit dem $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})$ -Strukturelement entweder beide sp^2 -hybridisiert oder sie weichen beide von der planaren Bindungsgeometrie signifikant ab. Ersteres trifft insbesondere zu für acyclische Verbindungen wie 1,2-Hydrazindicarbonester¹⁵⁾ sowie 1,2-Diformylhydrazin¹⁶⁾ und seine Derivate¹⁷⁾, wurde aber auch in den Heterocyclen 1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacycloheptan-3,4-dicarbonester¹⁸⁾ und 1,2,5,6-Tetrathia-3,4-diazacyclooctan-3,4-dicarbonester¹⁹⁾ beobachtet. Pyramidal konfigurierte N-Atome scheint man immer dann zu beobachten, wenn die Azodicarbonester-Einheit in einen Ring eingebaut ist, der konformativ nicht mehr flexibel genug ist, um die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden CO_2R -Gruppen durch Verdrillung der beiden sp^2 -konfigurierten $\text{N}-\text{C}(=\text{O})$ -Teilsysteme realisieren zu können. Beispiele hierfür sind ein bicyclisches N,N' -Bis(methoxycarbonyl)diazetidin²⁰⁾ sowie ein N,N' -Bis(methoxycarbonyl)-2,3-diazanorbornan²¹⁾. Der einzige andere uns bekannte Fall, in dem ein Azodicarbonester-Strukturelement gleichzeitig ein planar und ein pyramidal konfiguriertes N-Atom enthält, wurde in einem bicyclischen 1,2,3,4-Tetraaza-4-cyclohexen-1,2-dicarbonester beobachtet²²⁾.

Tab. 6. Abweichung der N-Atome in **14a** von der durch ihre drei Bindungspartner definierten Ebene^{a)}

Ebene	Abweichung	[Å]	RMSD _{max} ^{b)} [Å]
C(7) – C(9) – N(2)	N(1)	– 0.09	0.27
N(1) – C(11) – C(8)	N(2)	– 0.37	0.25
C(7') – C(9') – N(2')	N(1')	– 0.08	0.28
N(1') – C(11') – C(8')	N(2')	0.42	0.25

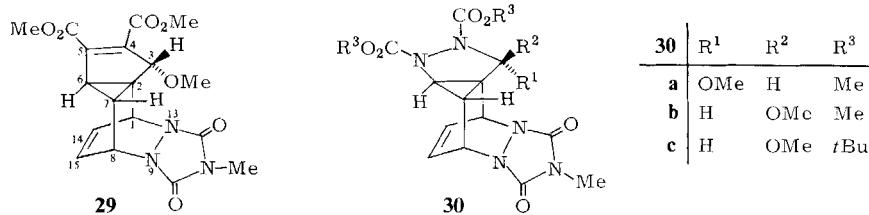
^{a)} Numerierung der Atome analog Abb. 2. – ^{b)} RMSD_{max} = Wurzel aus der mittleren quadratischen Auslenkung aus der Ruhelage längs der *größten* der 3 Hauptachsen des thermischen Schwingungsellipsoids; zum Vergleich der entsprechende Wert für C(8), C(8'), C(7) bzw. C(7'): 0.25, 0.27, 0.22 bzw. 0.23 Å.

¹H-NMR-Spektren

Die Siebenring-Protonen der 1,2,3,8a-Tetrahydro- und 3,8a-Dihydroazulene ergeben ein sehr charakteristisches Muster, das dem für C-7-substituierte Cycloheptatriene ähnelt.

lich ist, wobei allerdings die chemische Äquivalenz in unterschiedlichem Ausmaß aufgehoben ist. Der für die Kopplung 3J zwischen 8-H und 8a-H durchweg gefundene kleine Wert von etwa 3.5 bis 5.1 Hz entspricht den Erwartungen für *exo*-fixierte Cycloheptatriene und beweist das Vorliegen einer in den Strukturwinkeln α und β vom substituierten Cycloheptatrien nicht wesentlich abweichenden, aber fixierten Bootkonformation.

Die Zuordnung der Stereochemie im Fünfring durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist mit den für diese Ringgröße üblichen Schwierigkeiten verbunden. Durch die Röntgenstrukturanalyse von **11** und **14a** gibt es jedoch Vergleichsverbindungen. Eine Einschränkung der Beweglichkeit der Fünfringe ergibt zusätzliche Sicherheit bei der Auswertung der Spektren. Deshalb wurden durch Umsetzung der Hydroazulene **11**, **13**, **14**, **17** und **19** mit dem Triazoldion **18a** die „sterisch fixierten Hydroazulene“ **29**, **30**, **32** und **34** hergestellt.



Durch Doppelresonanzexperimente kann in **11** eine Kopplung von $J = 1.9$ Hz zwischen 3-H und 8a-H festgestellt werden. **13**–**15**, **17** und **19** zeigen diese Kopplung nicht, somit muß diese Kopplung als eine 5J -Kopplung über C-8a – C-1 – C-2 – C-3 interpretiert werden. Die relative Stereochemie an C-8a und C-3 in den Hydroazulenen kann in den Cycloaddukten **29**, **30** und **34** an den chemischen Verschiebungen von 7-H (bzw. 10-H in **34**) abgelesen werden. Sind in den Triazolindion-Addukten 3- OCH_3 und 7-H benachbart, bedeutet dies eine relative Tieffeldverschiebung ($\delta \approx 2.4$); falls diese Nachbarstellung nicht vorliegt, ist 7-H (bzw. 10-H in **34**) hochfeldverschoben ($\delta \approx 1.5$)²³⁾. Ersterer Fall liegt vor bei **30b** und **30c**; **29**, **30a** und **34** gehören zur zweiten Gruppe (Tab. 7).

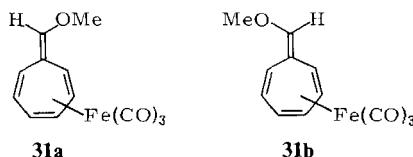
Tab. 7. Vergleich der chemischen Verschiebungen charakteristischer Protonen von Hydroazulen und deren [2 + 2 + 2]- π -Cycloaddukten

		3-H	(3-H)	8a-H	(6-H)	8-H	(7-H)
13a	(30a)	5.68	(5.41)	4.64	(3.56)	5.38	(1.45)
14a	(30b)	5.76	(5.76)	3.75	(3.18)	5.71	(2.41)
14b	(30c)	5.70	(5.65)	3.75	(3.15)	5.74	(2.40)
11	(29)	5.42	(4.63)	3.49	(2.10)	5.18	(1.53)
19a	(34)	5.82	(5.4)	4.12	(3.3)	5.59	(1.6) ^{a)}

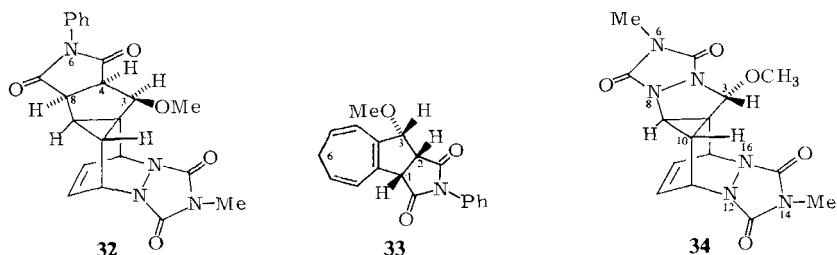
^{a)} Hier 10-H.

Die [8 + 2]-Cycloaddukte **15a** und **15b** wurden bereits in geringen Ausbeuten bei Umsetzungen des Tricarbonyleisen-Komplexes **31** mit TCNE (**5**) und anschließende

oxidative Abspaltung des Liganden erhalten. Die dort angegebenen Zuordnungen wurden übernommen^{5g}.

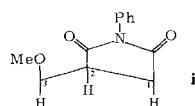


Die zusätzliche Anellierung eines Fünfrings an das Hydroazulen **17** muß das Gesamt-molekül und vor allem den carbocyclischen Fünfring stärker festlegen, so daß über Kopplungskonstanten die stereochemischen Zuordnungen getroffen werden können. Bei der Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums von **17** wurden Doppelresonanzexperimente zu Hilfe genommen. Als Kopplung zwischen 8a-H und 1-H wurde $J = 9.0$ Hz gemessen. Weitere Kopplungskonstanten der Fünfringprotonen in **17** und in den Verbindungen **32** und **33** sind in Tab. 8 angegeben. **33** wurde durch Thermolyse von **17** erhalten.



Verglichen mit **17** muß der Fünfring in **32** und **33** starrer und mehr in der planaren Form fixiert sein. Dies sollte eine Zuordnung der Stereochemie im Fünfring durch die Kopplungskonstanten zulassen. Die Kopplungskonstanten im Bereich von 8 – 10 Hz werden als typisch für diese *cis*-Ständigkeit der Protonen im Fünfring angesehen. Auf dieser Grundlage wird die in **17** angegebene Stereochemie postuliert.

Tab. 8. Kopplungskonstanten J in Hz im Strukturteil **i** der carbocyclischen Fünfringe von **17**, **32** und **33**



	$J(1\text{-H}, 2\text{-H})$	$J(2\text{-H}, 3\text{-H})$
17	9.0	5.5
32	9.6	9.1
33	8.1	8.5

Ein wichtiges Argument für die Spezifikation der Stereochemie in **19** ist die chemische Verschiebung von 10-H in **34**, das durch [4 + 2]-Cycloaddition von **19a** mit **18a** erhalten wurde. Der Wert von $\delta = 1.6$ entspricht den chemischen Verschiebungen vergleichbarer Protonen in den Cycloaddukten **29** und **30a**.

Einige Bemerkungen zum Reaktionsablauf

Die bisherigen Untersuchungen über Umsetzungen der elektronenreichen Heptafulvene mit Polyenophilen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen: 1. Von den möglichen Cycloadditionen wird ausschließlich der [8 + 2]-Modus gefunden, keine [4 + 2]-Cycloaddition. 2. Bei der Umsetzung von **7** mit den weniger reaktionsfähigen Polyenophilen (Fumarsäureester, Fumaronitril) entstehen Oligomere oder Polymere des Heptafulvens, Bicycloheptatrienyl-Verbindungen werden in diesem Fall nicht gefunden. Allerdings wurde ein Bicycloheptatrienyl-Derivat bei der Umsetzung der Alkoxysiloxyverbindung **9** mit dem Azoester **12b** isoliert. 3. Eine erhöhte Donorstärke des Substituenten an C-8 ist nicht mit einer Reaktivitätssteigerung bezüglich [8 + 2]-Cycloaddition verbunden. 8-Methoxyheptafulven (**7**) ist als Polyenkomponente für die [8 + 2]-Cycloaddition am besten geeignet. 4. Der stereochemische Ablauf der [8 + 2]-Cycloadditionen ist abhängig von der Struktur des eingesetzten Polyenophils. Bei der Umsetzung von **7** mit **10** und **16** entsteht ein Stereoisomeres in großem Überschuss, während die Azoverbindungen **12**, **18** und TCNE (**5**) beide Diastereomere ergeben.

Eine Diskussion dieser Ergebnisse auf der Grundlage des Grenzorbitalmodells ergibt²⁴⁾: Die hier untersuchten [8 + 2]-Cycloadditionen werden durch die Größe der Atomorbitalkoeffizienten des Heptafulven-Strukturteils (C_i^H) kontrolliert und nicht durch die Differenz der Grenzorbitalenergien von $E^H(\text{HOMO})$ (Heptafulven) und $E^P(\text{LUMO})$ (Polyenophil) in **35** [Gl. (1)].

$$\Delta E \approx \frac{[H^{H,P}]^2}{E^H(\text{HOMO}) - E^P(\text{LUMO})} \quad (1)$$

$H^{H,P}$ = Resonanzintegral für die Wechselwirkung zwischen Heptafulven und Polyenophil = $C_i^H \cdot C_j^P \cdot S_{ij}^{HP}$; C : Atomorbitalkoeffizienten an C-1 und C-6 des Heptafulvens (C_i^H) bzw. C-1 und C-2 des Polyenophils (C_j^P); S_{ij} : Überlappungsintegral

Tab. 9. Energie $E^H(\text{HOMO})$ und Beträge der Atomorbitalkoeffizienten C_i^H des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) der Heptafulvene nach der Hückel-Methode^{a,b)}

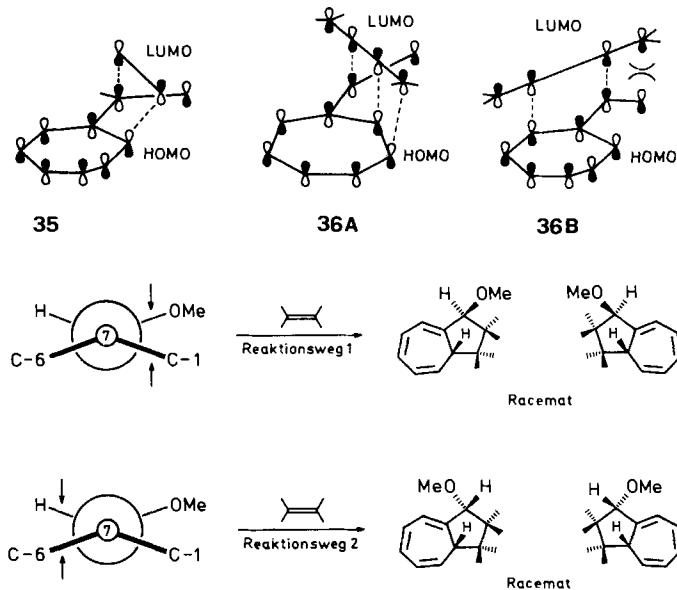
Substituenten an C-8			$E^H(\text{HOMO})$	C_1^H	C_7^H	C_8^H	$C_{\text{Heteroatom}}^H$	$E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})$
X	Y							
2a	H	H	0.2163	0.3339	0.1515	0.7006		0.6613
7	H	OR	0.0000	0.2887	0.2887	0.5774	0.2887	0.4450
8	SR	SR	-0.1056	0.2532	0.3437	0.4702	0.2892	0.3394
9	OR	OR	-0.1312	0.2571	0.3753	0.4649	0.2182	0.3138
3	NR ₂	NR ₂	-0.1836	0.2385	0.4045	0.4028	0.2392	0.2614

^{a)} Folgende Parameter wurden dabei verwendet: O, $h_O = 2.0$, $k_{CO} = 1.0$; N, $h_N = 1.5$, $k_{CN} = 1.0$; S, $h_S = 1.0$, $k_{CS} = 0.68$. – ^{b)} Energiewerte in β -Einheiten.

In Tab. 9 sind die für die Diskussion notwendigen berechneten Daten zusammengestellt. Die Energie der höchsten besetzten Molekülorbitale der Heptafulvene nimmt in der Folge **2a** < **7** < **8** < **9** < **3** zu, damit sollte nach Gl. (1) die Reaktivität in gleicher Reihenfolge steigen. Die Atomorbitalkoeffizienten (C_i^H) an den Zentren C-8 und C-1(C-6) der Heptafulvene ändern ihre Größe in umgekehrter Reihenfolge. Die Verbindungen mit starken Donoren an C-8 in **2** haben kleinere Koeffizienten. Dies bedeutet eine Minderung des Zählers in Gl. (1) beim Gang von **7** nach **3** und damit eine Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Offensichtlich ist mit der Änderung der Donorstärke von X in **2** auch eine Änderung der Chemoselektivität verbunden. Die oxidative Dimerisierung der starken Elektronendonoren z. B. von **3** geht parallel mit der Verkleinerung der Lücke zwischen den Grenzorbitalen und der Vergrößerung des Atomorbitalkoeffizienten an C-7 (Tab. 9). Diese Faktoren der Elektronenstruktur sollten typisch für den Übergang von [8 + 2]-Cycloaddition zum Elektronentransfer (SET) sein.

Schema 1



Die stereochemischen Befunde sind derzeit noch schwer in ein übergeordnetes Konzept einzuordnen. Anscheinend ist ein empfindliches Zusammenspiel von Sekundärwirkungen dafür verantwortlich²⁵⁾. Qualitativ ergibt sich bisher, daß die reaktionsfähigeren Polyenophile weniger selektiv reagieren (früher Übergangszustand!). Dabei entstehen bis auf die Reaktion von 8-Methoxyheptafulven (7) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (10) bevorzugt Cycloaddukte nach dem Reaktionsweg 2 (Schema 1). Die Bildung von **11** aus **7** und **10** nach Reaktionsweg 1 muß über eine Abstoßung, die mit **36B** angedeutet ist, erklärt werden. Ansonsten sollte Reaktionsweg 2 auf Grund steri-

scher Effekte bevorzugt sein. Unter der Annahme der Richtigkeit der stereochemischen Zuordnung von **17** wäre die Umsetzung von **7** mit *N*-Phenylmaleinimid (**16**) ein Beispiel für die „*endo*-Regel“ der [8 + 2]-Cycloaddition. Bei der innermolekularen [8 + 2]-Cycloaddition wird ähnliches gefunden⁵¹⁾.

Diese Untersuchungen wurden durch finanzielle Förderung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* ermöglicht. Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, danken wir für eine Chemikalienspende. Bei den experimentellen Arbeiten waren Frau *A. Hasenhündl* und Frau *I. Aurbach* maßgebend beteiligt. Spektroskopische Untersuchungen wurden in der Zentralen Analytik und der Fächeranalytik der Universität Regensburg durchgeführt: Dr. *T. Burgermeister* (NMR), Dr. *E. Eibler* (Chromatographie), Dr. *K. Mayer* (MS), *G. Wandinger* (Elementaranalyse). Wir danken Prof. *C. Krüger*, MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, für die Datensammlung zur Röntgenstrukturanalyse von **14a** und Prof. *K. Fischer*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, für den Zugang zum Einkristalldiffraktometer. Alle Rechnungen wurden auf Telefunken TR 440-Anlagen im Regionalen Hochschulrechenzentrum der Universität Kaiserslautern bzw. im Rechenzentrum der Universität Regensburg durchgeführt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 und Beckman Acculab 1. – Elektronenspektren: Beckman Acta M VI. – ¹H-NMR-Spektren: T 60 Firma Varian, WM-250- und WH-90-Spektrometer der Firma Bruker-Physik; chemische Verschiebungen δ (ppm), TMS als innerer Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: WH-90-Spektrometer der Firma Bruker-Physik; chemische Verschiebungen δ (ppm), TMS als innerer Standard. – Massenspektren: Varian MAT-CH-5 und Varian 311 A. – Chromatographie: Für analytische Zwecke wurden Dünnsschicht(DC)-Aluminiumfolien der Fa. Merck verwendet (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm). Die Säulenchromatographie erfolgte mit Kieselgel 60 und Kieselgel 60 F 254 (0.063 – 0.200 mm/70 – 230 mesh ASTM) der Fa. Merck. Angaben über die HPLC-Analysen sind bei den entsprechenden Versuchen gemacht. – Sämtliche Reaktionen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von **11**²⁶⁾

Kristalldaten: $C_{15}H_{16}O_5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 18.363$ (12), $b = 12.712$ (3), $c = 5.995$ (1) Å, $\beta = 92.33$ (2)°; $V_{\text{El}} = 1398.4$ (7) Å³, $Z = 4$, $d_{\text{r}} = 1.312$ g · cm⁻³.

Datensammlung: Die Intensitätsmessungen wurden an einem Kristall mit den maximalen Abmessungen $0.40 \times 0.29 \times 0.14$ mm auf einem Philips PW 1100-Einkristalldiffraktometer durchgeführt: Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, Scanbreite $(1.20 + 0.35 \tan\Theta)^\circ$, Scangeschwindigkeit $0.04^\circ \text{ s}^{-1}$, $\omega/2\Theta$ -Scan. Im Bereich $1.50 < \Theta < 22.50^\circ$ wurden 2029 Reflexe vermessen, von denen nach Mittelung symmetrisch äquivalenter 1834 unabhängige Reflexe verblieben. Drei Testreflexe, die alle 60 min überprüft wurden, zeigten eine Intensitätsabnahme von durchschnittlich 3.6%; die Meßdaten wurden daher linear korrigiert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit MULTAN 80²⁷⁾ gelöst und mit einer Block-diagonal-Least-squares-Methode²⁸⁾ verfeinert. Die Wasserstoffe wurden an geeigneter Stelle in einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Mit 1432 Reflexen ($F_o > 3\sigma(F_o)$) und dem Gewichtssystem $w = 1/(\sigma^2 + (0.01 F_o)^2)$ konvergierte die Verfeinerung bei $R = 0.0480$ und $R_w = (\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w \cdot F_o^2)^{1/2} = 0.0438$. Die Lagekoordinaten der schweren Atome sind in Tab. 10 aufgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von **14a**

Kristalldaten: $C_{13}H_{16}N_2O_5$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 7.7692 (5)$, $b = 13.287 (1)$, $c = 14.4406 (6)$ Å, $\alpha = 103.080 (3)$, $\beta = 100.008 (3)$, $\gamma = 97.881 (5)^\circ$; $V_{\text{El}} = 1405.6$ Å³, $Z = 4$ (2 unabhängige Moleküle), $d_c = 1.324$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Cu}-K_\alpha) = 8.77$ cm⁻¹.

Datensammlung: Diffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius), monochromatisierte Cu- K_α -Strahlung. Im Bereich $3.215 < \Theta < 64.87^\circ$ wurden 4755 unabhängige Reflexe vermessen; 618 davon hatten $I < 2\sigma(I)$. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit MULTAN 77²⁷) gelöst und mit einer Block-diagonal-Least-squares-Methode²⁹) verfeinert. Die Schweratome wurden anisotrop, die H-Atome (lokaliert in einer Differenz-Fourier-Synthese) isotrop verfeinert. In den letzten Verfeinerungszyklen wurde der $\bar{2}02$ -Reflex wegen seines hohen ΔF -Wertes verworfen. Die Verfeinerung mit 4134 Reflexen ($F_o > 3\sigma(F_o)$) und dem Gewichtssystem $w = 1/\sigma^2$ wurde beendet bei $R = 0.0428$, $R_w = (\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w \cdot F_o^2)^{1/2} = 0.0633$. Die Ortsparameter der schweren Atome zeigt Tab. 11.

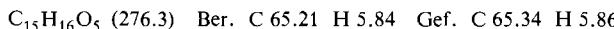
Tab. 10. Lageparameter ($\times 10^4$) der Nichtwasserstoffatome in **11**. Standardabweichungen stehen in Klammern und beziehen sich auf die letzte Stelle

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
O(1)	9937(1)	1146(2)	7397(4)	C(6)	8279(2)	1656(2)	2400(5)
O(2)	8853(1)	374(1)	6878(4)	C(7)	8214(1)	2122(2)	4684(5)
O(3)	10272(1)	3982(2)	7093(4)	C(8)	8911(1)	2157(2)	6111(5)
O(4)	8477(1)	3176(2)	9976(3)	C(9)	9131(1)	3132(1)	6543(5)
O(5)	8417(1)	4773(1)	6831(3)	C(10)	8639(1)	3994(2)	5400(5)
C(1)	8023(1)	3268(2)	4421(5)	C(11)	9301(2)	1194(2)	6865(5)
C(2)	7386(2)	3597(2)	3519(5)	C(12)	9163(2)	-630(2)	7571(6)
C(3)	6844(2)	2904(2)	2501(5)	C(13)	9798(2)	3469(2)	7855(5)
C(4)	6985(2)	2002(2)	1406(5)	C(14)	10406(2)	3461(3)	11388(6)
C(5)	7695(2)	1573(2)	1000(5)	C(15)	8055(2)	4434(3)	8762(6)

Tab. 11. Lageparameter ($\times 10^4$) der Nichtwasserstoffatome in **14a**. Standardabweichungen stehen in Klammern und beziehen sich auf die letzte Stelle

Atom	Molekül I			Molekül II			
	x	y	z	Atom	x	y	
C(1)	66(2)	356(1)	1599(1)	C(1)'	-430(3)	5297(2)	1512(2)
C(2)	-1560(3)	50(2)	1032(2)	C(2)'	-1589(3)	4951(2)	653(2)
C(3)	-2568(3)	588(2)	478(2)	C(3)'	-2596(3)	5598(3)	161(2)
C(4)	-2566(3)	1620(2)	746(2)	C(4)'	-2071(3)	5620(3)	186(2)
C(5)	-1509(2)	2356(2)	1631(2)	C(5)'	-409(3)	7264(2)	727(2)
C(6)	-2243(2)	2244(1)	2050(1)	C(6)'	474(1)	7146(2)	1561(1)
C(7)	1059(1)	2244(1)	1599(1)	C(7)'	-2474(2)	6404(2)	2101(1)
C(8)	1262(2)	2987(1)	1880(1)	C(8)'	2063(3)	749(1)	137(1)
C(9)	4027(2)	1107(1)	2402(1)	C(9)'	1134(2)	6168(1)	3712(1)
C(10)	6694(3)	892(2)	3377(2)	C(10)'	2643(3)	6118(2)	5257(2)
C(11)	4089(2)	3522(1)	2519(1)	C(11)'	1616(3)	8509(1)	3241(1)
C(12)	5155(3)	5347(2)	2855(2)	C(12)'	2294(4)	10248(2)	4392(2)
C(13)	1979(3)	3030(2)	4881(2)	C(13)'	5334(3)	7858(2)	2212(4)
N(1)	2837(2)	1738(1)	2232(1)	N(1)'	1085(2)	6683(2)	3005(1)
N(2)	3046(2)	2774(1)	2823(1)	N(2)'	2175(2)	7677(1)	3136(1)
O(1)	904(2)	2465(1)	3749(1)	O(1)'	3596(2)	7250(1)	1803(1)
O(2)	3874(2)	218(1)	1914(1)	O(2)'	82(2)	5378(1)	3641(1)
O(3)	5352(2)	1595(1)	3156(1)	O(3)'	477(2)	6625(1)	4470(1)
O(4)	4978(2)	332(1)	1932(1)	O(4)'	247(2)	840(1)	1480(1)
O(5)'	4026(2)	4484(1)	5044(1)	O(5)'	2664(2)	9405(1)	3785(1)

cis-3,8a-Dihydro-3-methoxy-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (11): 2.80 g (20.9 mmol) **7** wurden mit 3.0 g (20.9 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**10**) in 80 ml Dichlormethan 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 150 ml Petrolether (40 – 60 °C)/Diethylether (1:1 Vol.-Tl.) gelöst und dann über Kieselgel filtriert. Man erhielt 3.0 g (52%) **11** mit Schmp. 86 °C (aus Diethylether). – IR (KBr): 3030, 2990, 2960, 2940, 2900, 2860, 1720, 1650, 1630 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 273 nm (3.6). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.33 (s; 3H, OCH₃), 3.49 (m; 1H, 8a-H), 3.84 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.87 (s; 3H, CO₂CH₃), 5.18 (d, d, $J = 9.6, 4.6$ Hz; 1H, 8-H), 5.42 (t, $J = 1.6$ Hz; 1H, 3-H), 6.0 – 6.8 (m; 4H, 4-H – 7-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 48.7 (C-8a), 52.3 (OCH₃), 53.6 (OCH₃), 83.3 (C-3), 122.2, 123.0, 126.1, 130.2, 131.4, 134.7, (C-3a), 141.2 und 141.4 (C-1, C-2), 164.3 und 165.0 (C=O). – MS (70 eV): m/e = 276 (48%, M⁺), 245 (43%, M – OCH₃), 244 (57%, M – HOCH₃), 217 (100%, M – CO₂CH₃).



cis- und trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-1,2-diaza-1,2-azulendicarbonsäure-dimethyl-ester³⁰⁾ [cis- und trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxycycloheptapyrazol-1,2-dicarbonsäure-di-

* Die IUPAC-Nomenklatur der Verbindungen steht in eckigen Klammern.

methylester (**13a** und **14a**): 3.5 g (26.0 mmol) **7** wurden zusammen mit 10 mg Hydrochinon in 100 ml Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden bei 0°C 3.8 g (26 mmol) **12a** in 100 ml Dichlormethan getropft. Es erfolgte rasch vollständige Entfärbung der Lösung. Es wurde filtriert, im Rotationsverdampfer eingeengt und mit Dichlormethan als Laufmittel über eine kurze Säule (Kieselgel) zur Vorreinigung chromatographiert; Rohausb. 7.3 g (100%). Die Zusammensetzung des Rohprodukts wurde mittels analytischer HPLC (Säule: 25 cm 10 μ -Porasil; 0.45 cm Ø; Laufmittel: 20% *tert*-Butylmethylether, 80% Hexan; Fluß: 3 ml/min; Detektion: UV 254 nm) untersucht. Das Isomerenverhältnis **13a**:**14a** ergab sich hierbei zu 28:72 (Annahme: ϵ gleich). Im Chromatogramm waren keine weiteren Produkte zu erkennen.

Die Umsetzung in CH₃CN wurde analog durchgeführt und ergab **13a**:**14a** = 49:51. Die Rohausbeuten waren hier ebenfalls quantitativ. Die Trennung der beiden Isomeren gelang im präparativen Maßstab am besten durch fraktionierende Kristallisation aus Ether oder Ether/Petroleumether (40–60°C). Hierbei kristallisierte zunächst **14a** aus (farblose Prismen), dann **13a**, das durch nochmalige Umkristallisation aus Diethylether gereinigt wurde (farblose Nadeln). Für DC-Reinheitsuntersuchungen erwiesen sich binäre Gemische wie Petrolether (40–60°C)/Essigester (3:7) als geeignet, in denen **14a** und **13a** getrennt laufen (R_F ≈ 0.3 bzw. 0.4). **13a** hat einen Schmp. von 113°C, **14a** von 104°C.

13a: IR (KBr): 3010, 3000, 2950, 2830, 1710 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 270 nm (3.6). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.49 (s; 3H, OCH₃), 3.79 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.82 (s; 3H, CO₂CH₃), 4.64 (m; 1H, 8a-H), 5.38 (d, d, J = 10.0, 3.1 Hz; 1H, 8-H), 5.68 (t, J = 0.9 Hz; 1H, 3-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 53.61 (OCH₃), 53.76 (OCH₃), 55.68 (OCH₃), 60.29 (C-8a), 88.96, 119.86, 124.84, 125.15, 129.77, 131.32, 134.22, 156.36 (C = O), 157.30 (C = O). – MS (70 eV): m/e = 280 (2%), M⁺, 265 (4%), 249 (31%, M – OCH₃), 221 (5%), 205 (20%), 119 (100%, C₈H₉N).

C₁₃H₁₆N₂O₅ (280.3) Ber. C 55.77 H 5.75 N 9.99 Gef. C 55.71 H 5.72 N 9.92

14a: IR (KBr): 3022, 2961, 2905, 2852, 2838, 1752, 1702 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 247 (3.6), 267 nm (3.5). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.46 (s; 3H, OCH₃), 3.75 (m; 1H, 8a-H), 3.85 (s, s; 6H, CO₂CH₃), 5.71 (d, d, J = 9.9, 3.8 Hz; 1H, 8-H), 5.76 (s; 1H, 3-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 52.92 (OCH₃), 53.97 (OCH₃), 55.37 (OCH₃), 59.67 (C-8a), 90.36, 118.83, 122.09, 123.49, 126.63, 133.08, 153.82 (C = O), 156.57 (C = O). – MS (70 eV): m/e = 280 (2%, M⁺), 265 (4%), 249 (29%, M – OCH₃), 221 (7%), 205 (27%), 119 (100%, C₈H₉N).

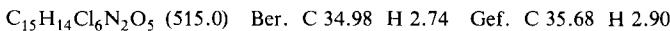
C₁₃H₁₆N₂O₅ (280.3) Ber. C 55.77 H 5.75 N 9.99 Gef. C 56.07 H 5.73 N 10.05

*cis- und trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-1,2-diaza-1,2-azulendifcarbonsäure-di-tert-butylester [cis- und trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxycycloheptapyrazol-1,2-dicarbonsäure-di-tert-butylester] (**13b** und **14b**):* Die Umsetzung erfolgte analog der Darstellung von **13a**/**14a**. Bei Einsatz von 3.5 g (26.0 mmol) **7** und 7.0 g (30.4 mmol) **12b** in 20 ml CH₂Cl₂ wird das Isomeren-gemisch in über 80proz. Ausb. erhalten. Das Verhältnis der beiden Isomeren **14b**:**13b** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch auf etwa 70:30 geschätzt. Neben den Signalen für **14b** (s.u.) waren im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts für **13b** folgende Signale getrennt sichtbar: δ = 4.6 (m; 1H, 8a-H), 5.3 (d, d, J = 10, 3 Hz; 1H, 8-H). Die Trennung der beiden Isomeren mittels analytischer HPLC und mittels DC gelang nicht. Das Hauptprodukt **14b** wurde durch Kristallisation aus Diethylether rein erhalten; Ausb. 1.4 g (15%) **14b** mit Schmp. 136–138°C. – IR (KBr): 3000, 2970, 2930, 1720 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.45 (s; 3H, OCH₃), 3.75 (m; 1H, 8a-H), 5.70 (s; 1H, 3-H), 5.74 (d, d, J = 10.0, 3.0 Hz; 1H, 8-H).

C₁₉H₂₈N₂O₅ (364.4) Ber. C 62.62 H 7.74 Gef. C 62.68 H 7.80

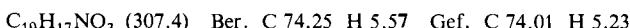
cis- und trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-1,2-diaza-1,2-azulendifcarbonsäure-di(2,2,2-trichlorethyl)ester [cis- und trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxycycloheptapyrazol-1,2-dicarbon-

säure-di(2,2,2-trichlorethyl)ester] (13c und 14c): Die Umsetzung erfolgte analog der Darstellung von 13a/14a. Bei Einsatz von 0.27 g (2.00 mmol) 7 und 0.76 g (2.00 mmol) 12c wurde 13c/14c in quantitativer Rohausb. erhalten. Das Isomerenverhältnis 14c:13c wurde mittels analytischer HPLC zu 67.0:33.0 bestimmt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 4.83 (m; 8a-H), 5.41 (m; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$), 6.0–6.8 (m; 4H, 4-H–7-H); zusätzlich für 14c: 3.50 (s; OCH_3), 5.87 (s; 3-H), für 13c: 3.52 (s; OCH_3), 5.76 (s; 3-H). – IR (Film): 1720 cm^{-1} . Der Versuch, die beiden Diastereomeren durch fraktionierende Kristallisation zu trennen, gelang nicht.

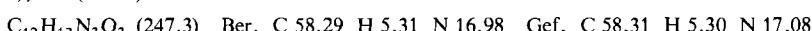


cis- und trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-1,1,2,2-azulentetracarbonitril (15a und 15b): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 50 mg (0.37 mmol) 7 in 10 ml Methanol wurde auf einmal eine auf 0°C gekühlte Lösung von 47 mg (0.37 mmol) 5 in 10 ml Methanol gegeben. Die rote Heptafulvenfarbe verschwand in wenigen Sekunden. Nach Filtrieren über Kieselgel (Laufmittel CH_2Cl_2) zur Vorreinigung wurden 76.4 mg (79%) eines Gemisches von 15b und 15a erhalten. Die Zusammensetzung wurde mittels analytischer HPLC (25 cm 10 μ -Porasil, 0.45 cm \varnothing ; Laufmittel: 40% *tert*-Butylmethylether, 60% Hexan; Fluß: 3 ml/min; Detektion: UV 254 nm) untersucht. Das Isomerenverhältnis 15b:15a ergab sich zu 74.7:25.3. Im Rohprodukt konnten keine weiteren Verbindungen nachgewiesen werden. Analoge Umsetzungen in CH_2Cl_2 bzw. CH_3CN ergaben mit 39 bzw. 49% Isomerenverhältnisse 15b:15a von 71.4:28.6 bzw. 67.0:33.0. 15a und b stimmen mit zwei bereits früher nach einer anderen Methode synthetisierten Verbindungen überein (Identifizierung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch)^{5g}.

trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-N-phenyl-1,2-azulendicarboximid [trans-3a,3b,9,9a-Tetrahydro-9-methoxy-2-phenyl-1H-azuleno[1,2-c]pyrrol-1,3(2H)-dion] (17): 4.3 g (32.1 mmol) 7 und 3.7 g (21.5 mmol) 16 wurden in 100 ml Dichlormethan 48 h bei 40°C gerührt. Nach Filtrieren, Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. und Säulenchromatographie an Kieselgel wurden 5.75 g (87%, bezogen auf 16) eines Feststoffs erhalten, der nach $^1\text{H-NMR}$ und HPLC-Analyse nur ein [8 + 2]-Cycloaddukt enthält, dem die Struktur 17 zugeordnet wird. Umkristallisation aus Ether ergibt 17 mit Schmp. 162°C . – IR (KBr): 2960, 2900, 2860, 2780, 1765, 1700 cm^{-1} . – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 266 (3.5), 204 nm (4.54). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.60 (m; 1H, 8a-H), 3.01 (s; 3H, OCH_3), 3.75 (q, J = 9.0, 5.5 Hz; 1H, 2-H), 3.80 (t, J = 9.0 Hz; 1H, 1-H), 4.40 (d, J = 5.5 Hz; 1H, 3-H), 5.90 (d, d, J = 9.6, 5.0 Hz; 1H, 8-H), 6.15 (m; 1H, 7-H), 6.26 (d, J = 5.6 Hz; 1H, 4-H), 6.59 (d, d, J = 11.1, 5.4 Hz; 1H, 6-H), 6.74 (d, d, J = 11.1, 5.6 Hz; 1H, 5-H).



cis- und trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-N-methyl-1,2-diaza-1,2-azulendicarboximid [cis- und trans-4a,10-Dihydro-10-methoxy-2-methyl-1H-cycloheptapyrazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-1,3(2H)-dion] (19a und 19b): Zu 1.7 g (12.7 mmol) 7 in 40 ml Acetonitril wurden 1.4 g (8.8 mmol) 18a in 20 ml Acetonitril bei -30°C getropft. Die tiefrote Farbe verschwand langsam und ein weiß-gelber Niederschlag entstand. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei -15°C gerührt und daran anschließend das Acetonitril im Rotationsverdampfer abgezogen. Rohausb. 2.89 g (94%). Nach Umkristallisation aus Ether wurde 19a als kristalliner Feststoff mit Schmp. 143 – 145°C erhalten. – IR (KBr): 3014, 3005, 2955, 2915, 2828, 1770, 1706 cm^{-1} . – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 247 (3.8), 203 nm (4.3). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.10 (s; 3H, NCH_3), 3.48 (s; 3H, OCH_3), 4.12 (m; 1H, 8a-H), 5.59 (d, d; 1H, 8-H), 5.82 (s; 1H, 3-H), 6.18, 6.42, 6.71 (m; 4H, 4-H–7-H). – MS (70 eV): m/e = 247 (17%, M^+), 232 (11%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 216 (60%), 159 (29%), 134 (100%).



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diastereomerengemisches enthält folgende zusätzliche, für **19b** charakteristische Signale (CDCl_3): $\delta = 3.02$ (s; NCH_3), 3.40 (s; OCH_3), 4.05 (m, 8a-H), 5.72 (s; 3-H).

1,8a-Dihydro-N-phenylspiro[1,2-diazaazulen-3(2H),2'-[1,3]dithian]-1,2-dicarboximid [2-Phenylspiro[1H-cycloheptapyrazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-10(4aH),2'-[1,3]dithian]-1,3(2H)-dion] (20): 425 mg (2.04 mmol) **8a** in 10 ml Dichlormethan wurden bei -65°C zu 350 mg (2.00 mmol) **18b** in 15 ml Dichlormethan getropft. Die rote Farbe der Reaktanten wechselte beim Erwärmen auf Raumtemp. nach Gelb. Von wenig farblosem Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingeengt. Man erhielt 700 mg (90%) **20** mit Schmp. 157°C (Essigester). – IR (KBr): 3070, 3030, 2930, 1770, 1715 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.2$ (m; 2H), 2.8 (m; 2H), 4.1 (m; 2H), 4.4 (m; 1H, 8a-H), 5.65 (d, d, $J = 9.0$ und 3.5 Hz ; 1H, 8-H), 6.23 (d, m, $J = 9.0\text{ Hz}$; 1H, 7-H), 6.75 (m; 3H, 6-, 5-, 4-H), 7.45 (m; 5H, Phenyl).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (383.5) Ber. C 59.52 H 4.47 N 10.96 Gef. C 59.53 H 4.30 N 11.00

3,3a-Dihydrospiro[azulen-1(2H),2'-[1,3]dithian]-2,2,3,3-tetracarbonitril (21a): Zu 300 mg (1.45 mmol) **8a** in 10 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemp. 200 mg (1.56 mmol) Tetracyanethylen (**5**) (frisch sublimiert) gegeben. Innerhalb weniger min änderte sich die Farbe von Dunkelrot nach Gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhielt 310 mg (64%) **21a** mit Schmp. 163°C . – IR (KBr): 3070, 3030, 2990, 2960, 2920, 2850, 2260, 1625 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.1$ – 3.8 (m; 6H, Dithian-H), 3.14 (m, d, $J = 4.7\text{ Hz}$; 1H, 8a-H), 5.70 (d, d, $J = 9.8$ und 4.7 Hz ; 1H, 8-H), 6.43 (m, d, $J = 9.8\text{ Hz}$; 1H, 7-H), 6.82 (m; 3H, 4-, 5-, 6-H). – MS (70 eV): $m/e = 336$ (35%, M^+), 208 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$ (336.4) Ber. C 60.70 H 3.60 N 16.65 Gef. C 60.80 H 3.50 N 16.62

3,3a-Dihydrospiro[azulen-1(2H),2'-[1,3]dithiolan]-2,2,3,3-tetracarbonitril (21b): Zu 174 mg (0.90 mmol) **8b** in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan wurden unter Rühren 128 mg (1.00 mmol) Tetracyanethylen (**5**) (frisch sublimiert) gegeben. Die rote Heptafulvenfarbe verschwand innerhalb weniger min. Es wurde im Rotationsverdampfer eingeengt und das verbleibende Öl aus wenig Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 170 mg (59%) **21b** mit Schmp. 125 – 127°C . – IR (KBr): 3060, 3020, 2970, 2930, 2240 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.26$ (m; 1H, 8a-H), 3.72 (m; 4H, CH_2), 5.69 (d, d, $J = 9.8$ und 5.0 Hz ; 1H, 8-H), 6.42 (m; 1H, 7-H), 6.77 (m; 2H, 4-, 6-H), 6.91 (m; 1H, 5-H). – MS (70 eV): $m/e = 322$ (33%, M^+), 194 (100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$ (322.4) Ber. C 59.61 H 3.41 Gef. C 59.46 H 3.30

Cycloaddition von **9** mit Azodicarbonsäure-di-tert-butylester (**12b**)

*Synthese von [(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)(methoxy)methoxy]trimethylsilan (**9**):* 9.9 ml (70 mmol) Diisopropylamin wurden in 250 ml Tetrahydrofuran bei -45°C vorgelegt. Es wurden 40 ml einer 15proz. Lösung von *n*-BuLi in Hexan (64 mmol) zugegeben und 35 min zwischen -45 und -20°C gerührt. Die so erhaltene Lösung von 64 mmol LDA wurde auf -70°C abgekühlt und bei dieser Temp. eine Lösung von 9.1 g (61 mmol) 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäure-methylester³⁰ in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran während 10 min zugetropft. Die Lösung färbte sich hierbei durch das gebildete Lithium-8-methoxyheptafulven-8-olat dunkelblau. Es wurde 2 h bei -70°C gerührt, dann 7.95 ml (6.6 g, 61 mmol) frisch destilliertes Chlortrimethylsilan zugegeben, wobei innerhalb weniger Sekunden intensive Rotfärbung eintrat. Die Isolierung von **9** erfolgte wie berichtet durch Abziehen des Lösungsmittels (max. 0°C Badtemp.), Aufnehmen in Petrolether (40 – 60°C) und Filtrieren über Celite. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Produkt **9** war NMR-spektroskopisch rein und wurde für die Cycloadditionsversuche nicht weiter gereinigt. Ausb. 10.7 g (74%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.22$ (s; 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.46 (s; 3H, OCH_3), 4.8 – 5.8 (m; 6H, Olefin-H).

Cycloaddition: 11.7 g (51.7 mmol) **9** wurden in 100 ml 1,2-Dichlorehthan vorgelegt und dazu eine Lösung von 11.9 g (51.7 mmol) **12b** (frisch aus Petrolether (40–60°C) umkristallisiert) in 50 ml 1,2-Dichlorehthan bei Raumtemp. im Verlauf von 1 min zugetropft. Nach einer weiteren min Röhren bei Raumtemp. war die Lösung nahezu entfärbt. Sie wurde i. Vak. eingeengt und das restliche Lösungsmittel i. Ölumpenvak. entfernt. Im 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum wurde als Hauptprodukt **22** anhand folgender Signale identifiziert: δ = 1.43 (s; 9H, OC(CH₃)₃), 1.44 (s; 9H, OC(CH₃)₃), 3.75 (s; 3H, OCH₃), 4.41 (m; 1H, 8a-H), 5.9 (d, d, J = 10, 3 Hz; 1H, 8-H), 6.0–6.7 (m; 4H, 4-, 5-, 6-, 7-H). **22** erwies sich als außerordentlich hydrolyseempfindlich. Röhren mit feuchtem Kieselgel in Dichlormethan, Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels ergab ein Rohprodukt mit einem sehr intensiven Singulett bei 1.4 ppm (OC(CH₃)₃), einem Singulett bei 3.8 ppm (OCH₃) und breiten Absorptionen im olefinischen Bereich von 5.0–7.2 ppm im 60-MHz-¹H-NMR, sowie intensive IR-Banden bei 3350 (N–H) und 1750–1700 cm^{−1} (Ester-C=O), woraus auf *1-[2-(Methoxycarbonyl)-2,4,6-cycloheptatrienyl]-1,2-hydrazindicarbonsäure-di-tert-butylester* (**23**) als hauptsächliches Hydrolyseprodukt geschlossen wurde. **23** ließ sich jedoch weder chromatographisch noch durch Kristallisation oder Destillation rein erhalten. Dagegen wurde bei Kristallisierungsversuchen aus Essigester/Pentan (1:4) die Verbindung **24** in geringer Ausbeute kristallin erhalten und durch Vergleich mit authentischen Proben zweifelsfrei identifiziert^{8a}.

3-Methoxy-11-methyl-10,12-dioxo-9,11,13-triazapentacyclo[6.5.2.0^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeca-4,14-dien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester [*1a,3a,3b,4β,10β,10aR*]-(\pm)-*1,3a,3b,4,7,8-Hexahydro-1-methoxy-7-methyl-6,8-dioxo-4,10-etheno-6H,10H-cyclopenta[1',3']cyclopropa[1',2':4,5]pyridazo[1,2-a][1,2,4]triazol-2,3-dicarbonsäure-dimethylester* (**29**): Zu der klaren gelben Lösung von 550 mg (1.98 mmol) **11** in 30 ml Dichlormethan wurde langsam eine Lösung von 250 mg (2.21 mmol) **18a** in 15 ml Dichlormethan getropft. Beim Zutropfen der Lösung trat bis fast zum Schluß jeweils Entfärbung auf. Die Lösung wurde anschließend über Nacht gerührt. Die noch leicht rötliche Lösung wurde dann im Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt und das erhaltene Pulver mit Ether ausgewaschen, wobei sich überschüssiges **18a** löste. Das zurückbleibende farblose Pulver wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 400 mg (47%) **29** mit Schmp. 176–178°C. – IR (KBr): 3050, 3005, 2955, 2885, 2840, 1780, 1720, 1640 cm^{−1}. – ¹H-NMR: δ = 1.53 (d, d, J = 4.8, 1.8 Hz; 1H, 7-H), 2.10 (d, d, J = 3.6, 1.8 Hz; 1H, 6-H), 3.03 (s; 3H, NCH₃), 3.60 (s; 3H, OCH₃), 3.81 (s, s; 6H, CO₂CH₃), 4.63 (d, J = 3.6 Hz; 1H, 3-H), 5.15 (m; 1H, 8-H), 5.57 (d, d, J = 6.0, 1.6 Hz; 1H, 1-H), 5.77–6.47 (m; 2H, 14-H, 15-H).

$C_{18}H_{19}N_3O_7$ (389.4) Ber. C 55.52 H 4.92 N 10.79 Gef. C 55.49 H 4.85 N 10.74

Umsetzung von 13a mit 18a zu 3-Methoxy-11-methyl-10,12-dioxo-4,5,9,11,13-pentaazapenta-cyclo[6.5.2.0^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeca-14-en-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**30a**): Die Umsetzung von **13a** mit **18a** erfolgte wie bei der Darstellung von **30b** beschrieben. Das mit Ether ausgefällt Produkt **30a** entstand in quantitativer Ausb., war nach DC ($R_F \approx 0.5$ mit Ethanol als Laufmittel) einheitlich und hatte einen Schmp. von 176°C. – IR (KBr): 3120, 3080, 3040, 3020, 2960, 2840, 1780, 1730, 1710 cm^{−1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (d, d, J = 4.7, 1.1 Hz; 1H, 7-H), 3.00 (s; 3H, NCH₃), 3.45 (s; 3H, OCH₃), 3.56 (d, J = 1.1 Hz; 1H, 6-H), 3.79 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.80 (s; 3H, CO₂CH₃), 5.03–5.34 (m; 2H, 1-H, 8-H), 5.41 (s; 1H, 3-H), 6.00–6.47 (m; 2H, 14-H, 15-H). – MS: (70 eV): m/e = 393 (2%, M⁺), 279 (22%), 249 (34%), 189 (56%), 145 (54%), 134 (100%).

$C_{16}H_{19}N_3O_7$ (393.4) Ber. C 48.85 H 4.87 N 17.80 Gef. C 48.46 H 4.69 N 17.78

Umsetzung von 14a mit 18a zu 30b: Zu einer Lösung von 177 mg (0.63 mmol) **14a** in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan wurde bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 71.1 g (0.63 mmol) frisch sublimiertem **18a** in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan gegeben. Nach 1 min war die Lösung nahezu entfärbt. Es wurde über Nacht gerührt, im Rotationsverdampfer auf 1 ml eingeengt und **30b** mit Ether ausgefällt. Es wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Das Produkt

(225 mg, 90%) war nach DC einheitlich ($R_F \approx 0.5$ mit Ethanol als Laufmittel) und hatte einen Schmp. von 190°C. – IR (KBr): 3095, 3070, 3005, 2985, 2920, 2840, 1750, 1710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.41$ (d, d, $J = 4.8, 1.4$ Hz; 1H, 7-H), 3.00 (s; 3H, NCH_3), 3.18 (d, $J = 1.4$ Hz; 1H, 6-H), 3.42 (s; 3H, OCH_3), 3.78 (s; 3H, CO_2CH_3), 3.80 (s; 3H, CO_2CH_3), 5.13 – 5.33 (m; 2H, 1-H, 8-H), 5.76 (s; 1H, 3-H), 6.03 – 6.44 (m; 2H, 14-H, 15-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_7$ (393.4) Ber. C 48.85 H 4.87 N 17.80 Gef. C 48.66 H 4.51 N 17.91

Umsetzung von 14b mit 18a zu 3-Methoxy-11-methyl-10,12-dioxo-4,5,9,11,13-pentaaza-pentacyclo[6.5.2.0^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeca-14-en-4,5-dicarbonsäure-di-tert-butylester (30c): Die Umsetzung von **14b** mit **18a** erfolgte wie für die Umsetzung von **14a** mit **18a** beschrieben. **30c** wurde in einer Ausb. von 98% erhalten und hatte einen Schmp. von 119 – 122°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.70$ (s, s; 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.40 (d, d, $J = 5.0, 1.2$ Hz; 1H, 7-H), 3.00 (s; 3H, NCH_3), 3.15 (d, $J = 1.2$ Hz; 1H, 6-H), 3.43 (s; 3H, OCH_3), 5.0 – 5.5 (m; 2H, 1-H, 8-H), 5.65 (s; 1H, 3-H), 6.0 – 6.5 (m; 2H, 14-H, 15-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_7$ (477.5) Ber. C 55.34 H 6.54 N 14.67 Gef. C 53.32 H 6.26 N 14.90

Umsetzung von 17 mit 18a zu 3-Methoxy-14-methyl-6-phenyl-6,12,14,16-tetraazahexacyclo-[9.5.2.0^{2,9}.0^{2,10}.0^{4,8}.0^{12,16}]octadeca-17-en-5,7,13,15-tetron (32): Zur Lösung von 121.3 mg (0.39 mmol) **17** in 5.0 ml Dichlormethan wurde langsam eine Lösung von 90.0 g (0.78 mmol) **18a** in 5.0 ml Dichlormethan unter Rühren getropft. Nach 12 stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde mit Ether extrahiert und dann getrocknet; Ausb. 95.5 mg (59%) **32**, Schmp. 202 – 204°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.67$ (d, d, $J = 7.6, 2.7$ Hz; 1H, 9-H), 1.95 (d, d, $J = 3.9, 2.7$ Hz; 1H, 10-H), 3.00 (s; 3H, NCH_3), 3.57 (s; 3H, OCH_3), 3.58 (t, $J = 9.6, 7.6$ Hz; 1H, 8-H), 3.86 (t, $J = 9.6, 9.1$ Hz; 1H, 4-H), 4.62 (d, $J = 9.1$ Hz; 1H, 3-H), 5.16 (q, $J = 6.9, 1.6$ Hz; 1H, 1-H), 5.23 (t, d, $J = 6.9, 1.6$ Hz; 1H, 11-H), 6.03 – 6.34 (m; 2H, 17-H, 18-H), 7.23 – 7.51 (m; 5H, Phenyl-H).

Thermolyse von 17, Darstellung von (1 α ,2 α ,3 α)-1,2,3,6-Tetrahydro-3-methoxy-N-phenylazulen-1,2-dicarboximid [(3 α ,4 α ,9 β)-3a,4,7,9b-Tetrahydro-4-methoxy-2-phenyl-1H-azuleno-[1,2-c]pyrrol-1,3(2H)-dion] (33): 200.3 mg (0.65 mmol) **17** in 6.5 ml Xylol wurden 24 h bei einer Badtemp. von 145°C unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Nach Abziehen der Lösungsmittel verblieben 200 mg **33** als grüngefärbtes Öl. Umkristallisation aus Ether ergab **33** mit Schmp. 127°C. – IR (KBr): 2980, 2930, 2890, 2820, 1970, 1690, 1590 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.42$ (m, $J = 13.3$ Hz; 2H, 6-H), 3.65 (s; 3H, OCH_3), 3.87 (t, $J = 8.1, 8.5$ Hz; 1H, 2-H), 4.05 (d, $J = 8.1$ Hz; 1H, 1-H), 4.89 (d, $J = 8.5$ Hz; 1H, 3-H), 5.44 – 5.56 (m; 2H, 5-H, 7-H), 6.30 (d, $J = 9.45$ Hz; 1H, 4-H), 6.56 (d, $J = 9.44$ Hz; 1H, 8-H), 7.25 – 7.48 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 307$ (15%), M^+ , 160 (18%), 128 (100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (307.4) Ber. C 74.25 H 5.57 Gef. C 73.99 H 5.37

Umsetzung von 19a mit 18a zu 3-Methoxy-6,14-dimethyl-4,6,8,12,14,16-hexaaazahexacyclo-[9.5.2.0^{2,9}.0^{2,10}.0^{4,8}.0^{12,16}]octadeca-17-en-5,7,13,15-tetron (34): 200 mg (0.81 mmol) **19a** in 5 ml Dichlormethan wurden mit 91 mg (0.80 mmol) **18a** in 5 ml Dichlormethan versetzt. Anschließend wurden zu der farblosen Lösung nochmals 25 mg (22 mmol) **18a** in 2 ml Dichlormethan bis zur bleibenden Rotfärbung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt und dann das Lösungsmittel entfernt. Es verblieben 363 mg eines roten Feststoffs. Durch Umkristallisation aus Ethanol wurden 170.4 mg (59%) **34** als farblose Kristalle mit Schmp. 197°C (Zers.) erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.6$ (d, $J = 6$ Hz; 1H, 10-H), 3.05 (s; 3H, NCH_3), 3.1 (s; 3H, NCH_3), 3.3 (s; 1H, 9-H), 3.65 (s; 3H, OCH_3), 5.5 – 5.6 (m; 2H, 1-H, 11-H), 5.4 (s; 1H, 3-H), 6.0 – 6.65 (m; 2H, 17-H, 18-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_5$ (360.3) Ber. C 50.00 H 4.48 N 23.23 Gef. C 49.99 H 4.53 N 23.30

- 1) 15. Mitteil. über Fulvene mit inverser Ringpolarisation; 14. Mitteil.: *H. Bock, B. Roth* und *J. Daub*, Z. Naturforsch., Teil B **39b**, 771 (1984).
- 2) Über Synthesen und Reaktionen von 1,3,5,7-Octatetraen **1**: *G. F. Woods* und *L. H. Schwartzman*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1396 (1949).
- 3) Über den Begriff konzertiert, siehe z. B. *M. J. S. Dewar* und *A. B. Pierini*: J. Am. Chem. Soc. **106**, 203 (1984), Fußnote 3.
- 4) Einige Beispiele von Reaktionen, die von einer Anordnung vergleichbar mit (3Z,5Z)-**1A** und (3Z,5Z)-**1B** ausgehen: ^{4a)} *G. C. Farrant* und *R. Feldmann*, Tetrahedron Lett. **1970**, 4979. – ^{4b)} *F. R. Jensen, W. E. Coleman* und *A. J. Berlin*, Tetrahedron Lett. **1962**, 15. – ^{4c)} *M. P. Cava, A. A. Deana* und *K. Muth*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6458 (1959). – ^{4d)} *R. Huisgen* und *H. Seidl*, Tetrahedron Lett. **1964**, 3381. – ^{4e)} *G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff* und *M. Finke*, Tetrahedron Lett. **1965**, 3009. – ^{4f)} *T. Tuschka, K. Naito* und *B. Rickborn*, J. Org. Chem. **48**, 70 (1983). – ^{4g)} *J. J. Mc Collough*, Acc. Chem. Res. **13**, 270 (1980). – ^{4h)} *K. Alder* und *M. Fremery*, Tetrahedron **14**, 190 (1961). – ⁴ⁱ⁾ *P. H. Ferber, G. E. Gream* und *P. K. Kirkbride*, Tetrahedron Lett. **21**, 2447 (1980).
- 5) Einige [8 + 2]-Cycloadditionen fulvenoider Verbindungen: ^{5a)} *W. v. E. Doering* und *D. W. Wiley*, Tetrahedron **11**, 183 (1960); *W. K. Schenk, R. Kyburz* und *M. Neuenschwander*, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975). – ^{5b)} *H. Prinzbach, D. Seip* und *G. Englert*, Liebigs Ann. Chem. **698**, 57 (1966). – ^{5c)} *Y. Kitahara* und *M. Oda*, in Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity (Hrsg. *E. D. Bergmann* und *B. Pullman*), S. 284, Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1971; *Y. Kitahara*, Pure Appl. Chem. **44**, 833 (1975). – ^{5d)} *M. Yasunami, A. Chen, Y. Noro* und *K. Takase*, Chem. Lett. **1981**, 555. – ^{5e)} *R. W. Alder* und *G. Whittaker*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 776. – ^{5f)} *K. M. Rapp* und *J. Daub*, Tetrahedron Lett. **1976**, 2011; *A. Hasenhündl, K. M. Rapp* und *J. Daub*, Chem. Lett. **1979**, 597; *J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert* und *K. M. Rapp*, Chem. Ber. **116**, 2408 (1983); *A. Bäumler, J. Daub, W. Pickl* und *W. Rieger*, Chem. Ber. **118**, 1857 (1985), nachstehend. – ^{5g)} *K. Komatsu, M. Fujimori* und *K. Okamoto*, Tetrahedron **33**, 2791 (1977). – ^{5h)} *K. Hafner, M. Römer, W. aus der Fünten, K. Komatsu, S. Tanaka* und *K. Okamoto*, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 376. – ⁵ⁱ⁾ *Z. Goldschmidt* und *Y. Bakal*, J. Organomet. Chem. **179**, 197 (1979). – ^{5j)} *C. Reichardt* und *K.-Y. Yun*, Angew. Chem. **94**, 69 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 65 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 113. – ^{5k)} *G. Märkl, E. Seidl* und *I. Trötsch*, Angew. Chem. **95**, 891 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 879 (1983). – ^{5l)} *C.-Y. Liu, J. Mareda, K. N. Houk* und *F. R. Fronczeck*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6714 (1983). – ^{5m)} *R. Gompper, A. Studeneer* und *W. Elser*, Tetrahedron Lett. **1968**, 1019; *J. Ciabattoni* und *H. W. Anderson*, ebenda **1967**, 3377; *G. Maas, M. Regitz, K. Urgast, M. Hufnagel* und *H. Eckes*, Chem. Ber. **115**, 669 (1982); *W. E. Truce* und *Cheng-I. M. Lin*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4426 (1973); *J. Ciabattoni* und *M. Cabell*, Tetrahedron Lett. **1968**, 2693; *M. Oda, M. Funamizu* und *Y. Kitahara*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 737. – ⁵ⁿ⁾ *T. Machiguchi, M. Hoshino, S. Ebine* und *Y. Kitahara*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 196. – ^{5o)} *B. D. Dean* und *W. E. Truce*, J. Org. Chem. **45**, 5429 (1980); *T. Iwasaki, S. Kajigaishi* und *S. Kanemasa*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 229 (1978).
- 6) *J. Daub*, International Symposium on Aromaticity, Dubrovnik, Jugoslawien 1979.
- 7) ^{7a)} *W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl* und *K. M. Rapp*, Chem. Ber. **116**, 1154 (1983). – ^{7b)} *W. Bauer, J. Daub* und *K. M. Rapp*, Chem. Ber. **116**, 1777 (1983).
- 8) ^{8a)} *W. Bauer, J. Daub, E. Eibler, A. Gieren, V. Lamm* und *H. Lotter*, Chem. Ber. **117**, 809 (1984). – ^{8b)} *J. Daub, A. Hasenhündl* und *K. M. Rapp*, Chem. Ber. **115**, 2643 (1982).
- 9) ^{9a)} *T. Knöchel, W. Pickl* und *J. Daub*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 337. – ^{9b)} *J. Daub* und *T. Knöchel*, Liebigs Ann. Chem. **1984**, 773.
- 10) Ausschnitte aus: ^{10a)} *G. Hirmer*, Zulassungsarbeit, Univ. Regensburg 1979. – ^{10b)} *L. Jakob*, Diplomarbeit, Univ. Regensburg 1982. – ^{10c)} *W. Pickl*, Dissertation, Univ. Regensburg 1984. – ^{10d)} *K. M. Rapp*, Dissertation, Univ. Regensburg 1977.
- 11) *J. C. van de Grampel, A. J. Cuperus* und *A. Vos*, Rec. Trav. Chim. Pay-Bas **90**, 587 (1971).
- 12) *W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp* und *J. J. Stezowski*, Chem. Ber. **115**, 99 (1982).
- 13) *G. Maas, K. Fischer* und *M. Regitz*, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 1140 (1974).
- 14) ^{14a)} *J. M. Robertson, H. M. M. Shearer, G. A. Sim* und *D. G. Watson*, Acta Crystallogr. **15**, 1 (1962). – ^{14b)} *G. S. Pawley*, Acta Crystallogr. **18**, 560 (1965). – ^{14c)} *O. Bastiansen* und *J. L. Derissen*, Acta Chem. Scand. **20**, 1319 (1966). – ^{14d)} *A. W. Hanson*, Acta Crystallogr. **19**, 19 (1965). – ^{14e)} *H. L. Ammon* und *M. Sundaralingam*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4794 (1968). – ^{14f)} *L. Fallon, H. L. Ammon, A. G. Anderson, J. O. Currie* und *R. A. LaBar*, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 531 (1974). – Mit der Geometrie des Azulens selbst verbindet sich eine gewisse

- se Problematik. Die Moleküle im Kristallgitter sind fehlgeordnet^{14a)} und die Atompositionen lassen sich auch mit einer Rigid-body-Behandlung^{14b)} nicht zuverlässig bestimmen; die aus Elektronenbeugungsdaten ermittelte Struktur, die einen wesentlich besseren Verfeinerungsgrad erreichte^{14c)}, wurde andererseits unter Annahme eines Moleküls mit C_{2v} -Symmetrie erhalten.
- (15) K.-H. Linke und H. G. Kalker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **434**, 165 (1977).
- (16) (16a) T. Ottersen, *Acta Chem. Scand.*, Ser. A **28**, 1145 (1974). – (16b) H. Hope und T. Ottersen, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **34**, 3623 (1978). – (16c) K. Tanake, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **34**, 2487 (1978). – (16d) G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, D. J. Defrees und J. A. Pople, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **38**, 1509 (1982).
- (17) (17a) T. Ottersen, *Acta Chem. Scand.*, Ser. A **32**, 127 (1978). – (17b) A. Hinderer und H. Hess, *Chem. Ber.* **107**, 492 (1974).
- (18) K.-H. Linke und H. G. Kalker, *Chem. Ber.* **109**, 76 (1976).
- (19) K.-H. Linke und H. G. Kalker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433**, 133 (1977).
- (20) P. C. Chieh, D. Mackay und L. Wong, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. 2 **1972**, 2094.
- (21) B. Offereins, C. Altona und C. Romers, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **29**, 2098 (1973).
- (22) S. Sommer und U. Schubert, *Angew. Chem.* **91**, 757 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 696 (1979).
- (23) Über Vergleichsverbindungen: (23a) J. G. Traynham, J. S. Dehn und E. E. Green, *J. Org. Chem.* **33**, 2587 (1968). – (23b) P. K. Freeman, M. F. Grostic und F. A. Raymond, *J. Org. Chem.* **30**, 771 (1965).
- (24) Über die Anwendung dieser Näherungsbetrachtung bei Cycloadditionen siehe zum Beispiel: K. N. Houk, in *Pericyclic Reactions* (A. P. Marchand und R. E. Lehr), Bd. II, S. 181, Academic Press, New York 1977.
- (25) Über die Stereochemie bei der Diels-Alder-Reaktion siehe zum Beispiel: (25a) J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980). – (25b) R. Gleiter und M. C. Böhm, in *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons* (W. H. Watson), S. 105, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- (26) Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50877, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- (27) G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **27**, 368 (1971). – MULTAN 77 von P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J. P. Declercq, Univ. York (England) und Univ. Louvain (Belgien). – MULTAN 80 von P. Main, Univ. York (England).
- (28) J. Spilker und K. Eichhorn, BLFLS – eine modifizierte Version des Programms ORFLS, Univ. Saarbrücken 1979.
- (29) M. W. Bartlett, BLKLS – A Crystallographic Block-Diagonal Least-Squares Program, ETH Zürich (Schweiz) 1979.
- (30) W. Betz und J. Daub, *Chem. Ber.* **105**, 1778 (1972).

[141/84]