

Über die Regiochemie der intermolekularen [8 + 2]-Cycloaddition elektronenreicher Heptafulvene: Synthese 1,2,3-trisubstituierter Hydroazulene¹⁾

Angelika Bäumler, Jörg Daub*, Wolfgang Pickl und Walter Rieger

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 24. April 1984

8-Methoxyheptafulven (1) addiert Dicyanalkene und Nitroalkene 2 regiospezifisch unter Bildung der Hydroazulene 4 – 8. Die Verknüpfung erfolgt zwischen dem exocyclischen Kohlenstoff C-8 des Heptafulvens 1 und C-2 von 2, sowie zwischen C-1 von 2 und C-1 (C-6) von 1. Die [8 + 2]-Cycloadditionen verlaufen nicht stereospezifisch. Strukturzuordnungen für die Hydroazulene erfolgten durch ¹H-NMR-Spektren und chemische Reaktionen. Bei der Interpretation der Stereochemie im Fünfring wurde vorausgesetzt, daß Phenylgruppen das sonst flexible Ringsystem fixieren. Eine Betrachtung mit der MO-Therapie ergibt: Die Regiochemie der [8 + 2]-Cycloaddition resultiert aus der Kontrolle durch die Atomorbital-Koeffizienten.

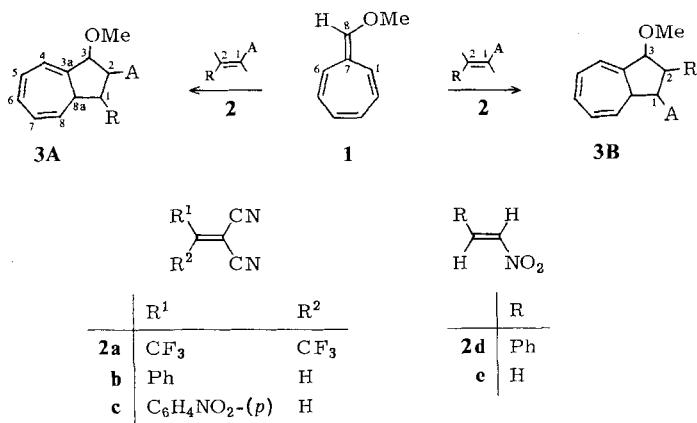
Regiochemistry of the Intermolecular [8 + 2] Cycloaddition of Electron-rich Heptafulvenes: Syntheses of 1,2,3-Trisubstituted Hydroazulenes¹⁾

[8 + 2] Cycloadditions of 8-methoxyheptafulvene (1) with activated and electron-poor polyenoophiles 2 occur regiospecifically linking C-1 (C-6) of 1 and C-1 of 2 and C-8 of 1 and C-2 of 2, respectively. Diastereomeric mixtures of hydroazulenes are formed. Assignments of the structures by ¹H NMR utilize the “stereochemically fixed” five-membered rings. It is concluded that the [8 + 2] cycloadditions are controlled by the coefficients of the atomic orbitals.

1,2,3-Trisubstituierte Hydroazulene entstehen auf direktem Weg über die Umsetzungen von 8-Methoxyheptafulven (1) und Polyenophilen 2^{1,2)}. Die konstitutionelle Anordnung der Substituenten an C-1 – C-3 ist eine Konsequenz der Regioselektivität dieser [8 + 2]-Cycloaddition³⁾. **3A** und **3B** sind mögliche Reaktionsprodukte. Für jedes dieser beiden Regiosomeren gibt es acht diastereomere Formen. Die folgenden Umsetzungen von 1 mit den Dicyanethenen **2a** – **c** und den Nitroethenen **2d**, **e** sollen einen Überblick über das Reaktionsgeschehen geben⁴⁾.

Regiochemie der [8 + 2]-Cycloaddition

Die Polyenophile **2a** – **e** addieren ohne Ausnahme streng regiospezifisch 8-Methoxyheptafulven (1) unter Ausbildung von Hydroazulenen des Strukturtyps **3B**⁵⁾. Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der präparativen Ergebnisse. Die Cycloaddukte **4**, **5**, **6**, **7** und **8** fallen jeweils als Gemisch von Diastereomeren an, deren Zusammensetzungen ebenfalls Tab. 1 zu entnehmen sind.

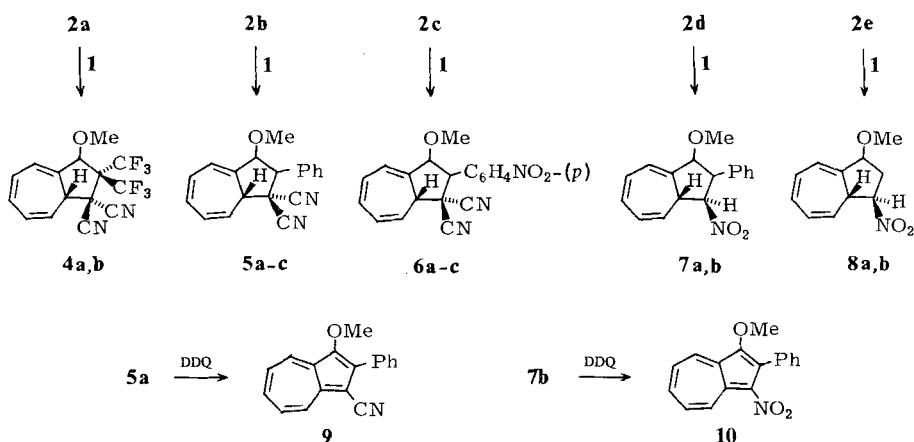


Tab. 1. Umsetzung der Polyenophile 2 mit 8-Methoxyheptafulven (1)

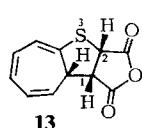
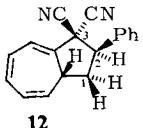
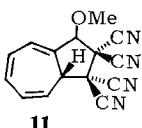
Polyenophil	Lösungsmittel	Ausb. (%)	Zusammensetzung des Rohprodukts
2a	CH ₂ Cl ₂	85 ^{a)}	4a:4b = 32.7:67.3
2b	CH ₂ Cl ₂	quantitativ ^{b)}	5a:5b:5c = 67.9:12.5:19.6
2c	CH ₂ Cl ₂	94 ^{b)}	6a:6b:6c = 65.5:11.8:22.7
2c	CH ₃ CN	98 ^{a)}	6a:6b:6c = 78.7:8.8:10.9
2d	ClCH ₂ CH ₂ Cl	98 ^{a,b)}	7a:7b = 10.5:89.5
2e	ClCH ₂ CH ₂ Cl	100 ^{b)}	8a:8b = 28:72

^{a)} Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgte durch ¹H-NMR. – ^{b)} Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch HPLC.

Das Vorliegen der [8+2]-Cycloaddition wurde durch die Überführung von 5a und 7b in die Azulene 9 und 10 mit Dichlordicyaninchinon (DDQ) bewiesen⁶⁾.

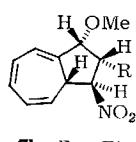
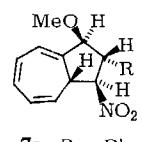
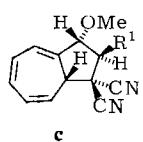
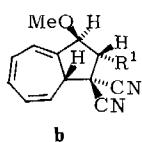
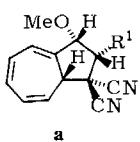


Die Zuordnung der Verbindungen **4**–**8** zum Strukturtyp des Regiosomeren **3B** ergibt sich für **5**, **6**, **7** und **8** aus dem Signalmuster und den Kopplungskonstanten von 2-H und 3-H im ¹H-NMR-Spektrum. In allen Fällen werden dafür *J*-Werte zwischen 3.8 und 10.5 Hz gefunden. Die Konstitution von **4** wurde aus der Hochfeldverschiebung, insbesondere der OCH₃-Signale, im Vergleich zu den Tetracyanverbindungen (**11**) geschlossen.^{1,7,8)}



Die Zuordnung der Stereochemie von **5 – 8** mittels NMR-Spektroskopie ist mit den für diesen Strukturtyp typischen Risiken verbunden⁹⁾. Bei Fünfringen geben die Kopplungskonstanten aufgrund der leichten Beweglichkeit dieser Ringe im allgemeinen wenig Aufschluß, es sei denn, geeignete Substituenten in den Fünfringen festigen eine Stereostruktur. Wir gehen davon aus, daß dies in den vorliegenden Fällen verwirklicht ist. Das sp^2 -Zentrum (C-3a) und die Anellierung an den Siebenring, die die C-8a – C-1-Bindung in eine äquatoriale Position bezüglich des Siebenrings bringt, machen den Strukturteil C-8a – C-3a – C-3 nahezu planar, so daß im Fall einer Briefhüllen-Konformation C-2 mit dem Phenylsubstituenten die Spitze darstellt. Die Phenylgruppe (van der Waals-Radius 1.7 Å) wird dann die für diese Gruppe räumlich begünstigte „pseudo-äquatoriale“ Anordnung erzwingen¹⁰⁾. Dies bedeutet, daß im Gegensatz zum planaren Fünfring nicht *cis*-ständige (Diederwinkel 0°), sondern *trans*-ständige Protonen (Diederwinkel 180°) eine höhere Kopplungskonstante haben¹¹⁾: In Tab. 2 sind ausgewählte 3J -Werte der Hydroazulene aufgeführt. Um dies hier vorgenommene Zuordnungsverfahren noch weiter zu stützen, wurde die bereits beschriebene Verbindung **12** synthetisiert und das 1H -NMR-Spektrum in bezug auf das Kopplungsverhalten im Fünfring ausgewertet; als weitere Bezugsverbindung diente **13**^{12, (13)*}.

Damit wurden die einzelnen Verbindungen wie folgt zugeordnet:



5: $R^1 = Ph$ 6: $R^1 = p-O_2NC_6H_4$

7a: R = Ph

7b: R = Ph

Die bei **5a**, **6a** und **7b** gefundenen kleinen Kopplungen $^3J(2\text{-H},3\text{-H})$ von 3.8 bis 4.4 Hz sind hier – umgekehrt wie im planaren Fall – als *cis*-Kopplungen zu interpretieren, während die für **5b**, **c** und **7a, b** gefundenen großen Werte von 9.3 bis 11.9 Hz für $^3J(1\text{-H},2\text{-H})$ bzw. $^3J(2\text{-H},3\text{-H})$ hier – ebenfalls umgekehrt wie im planaren Fall – als *trans*-Kopplungen zu sehen sind. Dies ergibt sich sofort aus einer Inspektion der entsprechenden Karplus-Winkel.

^{*)} Die hier verwendete Bezifferung für **12** und **13** entspricht nicht den IUPAC-Regeln.

Tab. 2. Kopplungskonstanten im Fünfring von 1,2,3,8a-Tetrahydroazulen und Vergleichsverbindungen

	$^3J(1\text{-H},2\text{-H})$	$^3J(2\text{-H},3\text{-H})$	$^3J(1\text{-H},8\text{a-H})$
5a/6a	—	3.8/3.8	—
5b/6b	—	10.5/10.3	—
5c/6c	—	9.3/9.2	—
7a	11.9	9.4	8.0
7b	11.3	4.4	7.6
8b	7.8 und 6.5	5.4 und 3.3	—
12	13.1 und 6.1	—	—
13	9.0	—	10.2

Diese Überlegungen werden qualitativ bestätigt durch die beiden Kopplungen $^3J(1\text{-H},2\text{-H})$ von 6.1 und 13.1 Hz in der Vergleichsverbindung **12**.

Dagegen erlauben die Kopplungen $^3J(1\text{H},8\text{a-H})$ von 8.0 bzw. 7.6 Hz von **7a** bzw. **b** keine eindeutigen Aussagen. Die vorgenommene Zuordnung wird jedoch plausibel mit der Annahme, daß die Konfiguration des eingesetzten (*E*)-Nitrostyrols bei der Cycloaddition erhalten bleibt.

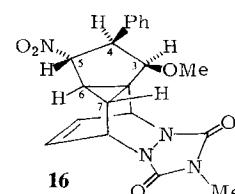
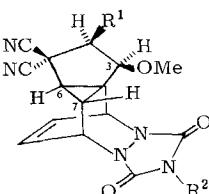
Eine weitere Absicherung der getroffenen Zuordnungen bei den Verbindungen **5**, **6** und **7** ergibt die Reaktion mit *N*-Methyl- bzw. *N*-Phenyltriazoldion und die Thermolyse. Durch Cycloaddition von **5a**, **6a** und **7b** mit dem Triazoldion entstehen die Pentacyclen **14**, **15** und **16** (Tab. 3)*). Die Konstitution von **5a** und **6a** wird wiederum durch das Kopplungsmuster von 6-H und 3-H in **14** und **15** bestätigt. Bei strukturell vergleichbaren Verbindungen konnte über die chemische Verschiebung von 7-H auf die Lage der Methoxygruppe an C-3 und damit auf die Stereochemie geschlossen werden¹⁾. Bei **14**–**16** ist dieses Vorgehen nicht eindeutig, wie beispielsweise die δ -Werte von 7-H in **14** und **15** zeigen¹⁴⁾. Die sehr kleine Kopplung $^3J(5\text{-H},6\text{-H})$ in **16** lässt sich nur durch *trans*-Anordnung dieser Protonen in **16** und damit in **7b** erklären.

Tab. 3. Vergleich der chemischen Verschiebungen charakteristischer Protonen von Hydroazulen und deren [2+2+2]- π -Cycloaddukten^{a)}

	3-H	(3-H)	8a-H	(6-H)	8-H	(7-H)
5a (14)	4.36	(4.62)	3.18	(2.17)	5.69	(2.54)
6a (15)	4.42	(4.26)	3.21	(2.09)	5.68	(2.05)
7b (16)	\approx 4.1	(\approx 4.2)	3.07	(\approx 2.2)	\approx 5.5	(1.83)

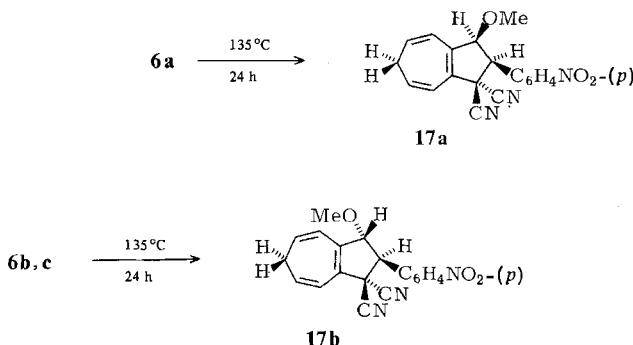
a) Die Angaben in Klammern gelten für die pentacyclischen Verbindungen.

	R ¹	R ²
14	Ph	Me
15	C ₆ H ₄ NO ₂ -(<i>p</i>)	Ph

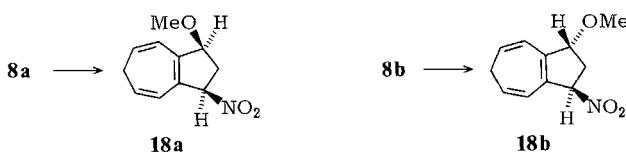


* Die hier verwendete Bezeichnung für **14**–**16** entspricht nicht den IUPAC-Regeln.

Die selektive Bildung von **17a** aus **6a** einerseits und von **17b** aus **6b** und **c** andererseits beweist die Irreversibilität der [8 + 2]-Cycloaddition unter den angewandten Bedingungen und die Übereinstimmung der relativen Stereochemie der Positionen 2 und 3 in **6b** und **c**¹⁵⁾.

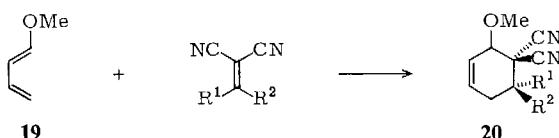


Da bei der Thermolyse eines Gemisches von **8a** und **b** wiederum zwei Produkte (**18a** und **b**) erhalten werden, muß die relative Stereochemie der Positionen 1 und 3 in **8a** und **b** verschieden sein.



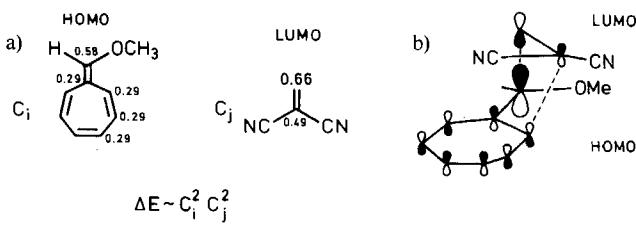
Einige Anmerkungen zum Reaktionsablauf

Bei formaler Betrachtung ist die Regiochemie der [8 + 2]-Cycloaddition von 8-Methoxyheptafulven (**1**) verschieden von der Regiochemie der Diels-Alder-Reaktion¹⁶⁾. So wird beispielsweise bei der Umsetzung von 1,1-Dicyanethen-Derivaten mit 1-Methoxybutadien (**19**) ausschließlich das „*ortho*“-Produkt **20** gebildet¹⁷⁾.



Unter der Annahme, daß bei den hier vorliegenden [8 + 2]-Cycloadditionen wiederum wie bei der [4 + 2]-Cycloaddition ein früherer Übergangszustand (vgl. Lit.¹⁸⁾) durchlaufen wird, ist die Regiochemie determiniert durch die Eigenvektoren von C-8 und C-1 (bzw. C-6) im höchsten besetzten Orbital (HOMO) von **1** und den entsprechenden Größen im tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) vom Polyenophil. Diese sind in Schema 1 angegeben.

Schema 1. Betrachtungen nach der Grenzorbitalmethode: a) Atomorbital-Koeffizienten vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) von **1¹⁹** und von 1,1-Dicyanethen²⁰. b) Orbital-symmetrieverhältnisse des Übergangszustandes



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*, Frau *E. Pirzer* und Frau *G. Hirmer* maßgebend beteiligt. Spektroskopische Untersuchungen wurden in der Zentralen Analytik der Universität Regensburg durchgeführt: Dr. *T. Burgemeister* (NMR), Dr. *E. Eibler* (Chromatographie), Dr. *K. Mayer* (MS), *G. Wandinger* (Elementaranalyse). Dipl. Chem. *R. Brückner* danken wir für eine Probe 2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dicarbonitril (**2a**).

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. – ^{13}C -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 Dünnschicht(DC)-Aluminiumfolien der Fa. Merck verwendet (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm). Säulen-chromatographie erfolgte mit Kieselgel 60 und Kieselgel 60 F 254 (0.063 – 0.200 mm/70 – 230 mesh ASTM) der Fa. Merck.

Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Polyenophile **2** wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: **2b**²¹, **2c**²¹, **2e**²².

cis- und trans-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2,2-bis(trifluormethyl)-1,1-azulendifcarbonitril (4a, b): 72 mg (0.34 mmol) 1,1-Dicyan-2,2-bis(trifluormethyl)ethen (**2a**) und 45 mg (0.34 mmol) **1** wurden zusammen mit 1 mg Hydrochinon in 3 ml Dichlormethan bei Raumtemp. gerührt. Nach 20 min war die Lösung entfärbt. DC-Reinigung des Rohprodukts mit Dichlormethan als Laufmittel ergab das Diastereomerengemisch in 85proz. Reinausb. (101 mg) und im Verhältnis **4b**:**4a** von 67.3:32.7 (nach Integral 250-MHz- ^1H -NMR). Analoge Reaktionsführung in Acetonitril ergab (nach gleicher Aufarbeitung) in 80proz. Reinausb. ein Gemisch **b** zu **a** von 73.6:26.4 (ebenfalls nach Integral 250-MHz- ^1H -NMR). – ^1H -NMR (CDCl_3): **4b**: $\delta = 3.41$ (m; 1 H, 8a-H), 3.66 (d, $J \approx 0.5$ Hz; 3 H, OCH_3), 5.00 (m; 1 H, 3-H), 5.65 (dd, $J = 9.7, 3.8$ Hz; 1 H, 8-H), 6.3 – 6.4 (m; 2 H, 4-H, 7-H), 6.63 (m; 2 H, 5-H, 6-H). **4a**: $\delta = 3.24$ (s; 3 H, OCH_3), 3.29 (m; 1 H, 8a-H), 4.64 (d, $J \approx 0.5$ Hz; 1 H, 3-H), 5.74 (d, d, $J = 9.8, 3.9$ Hz; 1 H, 8-H), 6.3 – 6.4 (m; 1 H, 5-H), 6.76 (d, d, $J = 11.0, 6.0$ Hz; 1 H, 6-H). – MS (70 eV): $m/e = 348$ (2%), 154 (14%), 134 (100%), 119 (77%). $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (348.3) Ber. C 51.73 H 2.89 Gef. C 51.97 H 2.89

Molmasse Ber. 348.06971 Gef. 348.06976 (MS)

(2α,3α,8αβ)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-phenyl-1,1-azulendifcarbonitril (5a), (2α,3β,8αβ)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-phenyl-1,1-azulendifcarbonitril (5b), (2α,3β,8αα)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-phenyl-1,1-azulendifcarbonitril (5c): 1.42 g (10.6 mmol) **1**, 1.63 g (10.6 mmol) Benzylidenmalononitril (**2b**) und 10 mg Hydrochinon wurden in 100 ml Dichlormethan unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt (40°C). Nach 20 h war völlige Entfärbung der Lösung feststellbar. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, wobei nur sehr wenig polymerer Rückstand verblieb. Eindampfen im Rotationsverdampfer und Trocknen i. Hochvak. ergaben 3.05 g (99.8 %) des kristallinen Produktgemisches **5a, b, c**. Das Rohprodukt bestand nach HPLC ausschließlich aus den drei Isomeren **5a, b** und **c** im Verhältnis 67.9: 12.5: 19.6 mit den relativen Retentionszeiten 104, 176 und 154 (Laufmittel: 20% CH_2Cl_2 /80% Hexan; Säule: Porasil 10 μ).

Das Rohprodukt wurde mittels präparativer HPLC (obiges Laufmittel; Merck-Fertsäule) in die beiden Gruppen **5a** einerseits und **5b, c** andererseits getrennt. Aus letzterem Gemisch wurde **5c** durch Umkristallisation aus *n*-Hexan rein dargestellt. Die NMR-spektroskopischen Daten für **5b** wurden anhand des Gemisches **5b, c** ermittelt.

5a: Schmp. 146°C (Ethanol). – IR (KBr): 3100, 3030, 2950, 2920, 2840, 2260, 1500 cm^{-1} . – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 285 (3.26), 195 nm (3.99). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.18 (s; 3 H, OCH_3), 3.2 (m; 1 H, 8a-H), 3.69 (d, J = 3.8 Hz; 1 H, 2-H), 4.36 (d, J = 3.8 Hz; 1 H, 3-H), 5.69 (d, d, J = 9.8, 4.2 Hz; 1 H, 8-H), 6.20 – 6.36 (m; 2 H, 4-H, 7-H), 6.60 (d, d, J = 11.2, 6.0 Hz; 1 H, 5-H), 6.70 (d, d, J = 11.2, 6.0 Hz; 1 H, 6-H), 7.39 – 7.46 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.76 – 7.80 (m; 2 H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 44.5 (C-1), 50.5 (C-8a), 55.2 (OCH_3), 59.0 (C-2), 82.96 (C-3), 113.3 (CN), 116.4 (CN), 121.2, 123.0, 126.5, 128.5, 128.9, 129.4, 130.5, 132.3, 132.6, 135.9.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (288.4) **5a:** Ber. C 79.10 H 5.59 N 9.72

5a: Gef. C 78.93 H 5.60 N 9.76

5c: Gef. C 78.99 H 5.54 N 9.73

5b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (nur charakteristische Signale): δ = 3.39 (s; 3 H, OCH_3), 3.5 (m; 1 H, 8a-H), 3.72 (d, J = 10.5 Hz; 1 H, 2-H), 4.82 (d, J = 10.5 Hz; 1 H, 3-H).

5c: Schmp. 126°C (*n*-Hexan). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.75 (m; 1 H, 8a-H), 3.20 (s; 3 H, OCH_3), 3.58 (d, J = 9.3 Hz; 1 H, 2-H), 5.18 (d, J = 9.3 Hz; 1 H, 3-H), 5.49 (d, d, J = 9.6, 4.4 Hz; 1 H, 8-H), 6.40 (m; 1 H, 4-H), 6.50 – 6.60 (m; 1 H, 7-H), 6.75 (d, d, J = 11.2, 5.6 Hz; 1 H, 6-H).

(2α,3α,8αβ)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-nitrophenyl)-1,1-azulendifcarbonitril (6a), (2α,3β,8αβ)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-nitrophenyl)-1,1-azulendifcarbonitril (6b), (2α,3β,8αα)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-nitrophenyl)-1,1-azulendifcarbonitril (6c): 1.80 g (13.4 mmol) **1**, 2.00 g (10.0 mmol) **2c** und 10 mg Hydrochinon wurden in 100 ml Dichlormethan 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren und Eindampfen im Rotationsverdampfer wurden 3.33 g (100%) farbloses kristallines Produktgemisch erhalten, das nach HPLC (Säule: Porasil 10 μ ; Eluens: 35% Hexan/65% CH_3Cl_2) die drei Diastereomeren **6a, b** und **c** im Verhältnis 65.5: 11.8: 22.7 enthielt (relative Retentionszeiten 8.42, 11.40 und 15.38). Umkristallisation aus Ether ergab 2.19 g eines Kristallisats, das nach HPLC zu 85.0% aus **6a**, zu 12.3% aus **6b** und zu nur 2.8% aus **6c** bestand. Die eingedampfte Mutterlauge (1.14 g) bestand zu 28.4% aus **6a**, zu nur 1.1% aus **6b** und zu 61.5% aus **6c**. Damit befanden sich die beiden chromatographisch nur sehr schwer trennbaren Isomeren **6b** und **c** praktisch vollständig getrennt in zwei Fraktionen. Die Reindarstellung der Verbindungen erfolgte durch getrennte Chromatographie der beiden Fraktionen über Kieselgel (Laufmittel CH_2Cl_2) und nochmalige Umkristallisation aus Acetonitril (**6a, b** bzw. Ether (**6c**)).

6a: Schmp. 177°C (Acetonitril). – IR (KBr): 3130, 3100, 3080, 3020, 2940, 2840, 2250, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.21 (m; 1 H, 8a-H), 3.21 (s; 3 H, OCH_3), 3.80 (d, J =

3.8 Hz; 1H, 2-H), 4.42 (d, $J = 3.8$ Hz; 1H, 3-H), 5.68 (d, d, $J = 9.6, 4.2$ Hz; 1H, 8-H), 6.30 – 6.39 (m; 2H, 4-H, 7-H), 6.59 – 6.79 (m; 2H, 5-H, 6-H), 8.00 (AA'-Teil eines AA'XX'-Spektrums, $M = J_{AX} + J_{AX'} = 8.8$ Hz; 2H, Aromaten-H), 8.29 (XX'-Teil eines AA'XX'-Spektrums, $M = J_{AX} + J_{AX'} = 8.8$ Hz; 2H, Aromaten-H).

$C_{19}H_{15}N_3O_3$ (333.2) **6a:** Ber. C 68.46 H 4.54 **6a:** Gef. C 68.32 H 4.50

6b: Gef. C 68.49 H 4.48 **6c:** Gef. C 68.49 H 4.51

6b: Schmp. 179 °C (Acetonitril). – IR (KBr): 3120, 3080, 3040, 2900, 2840, 2360, 2330, 2250, 1610 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.43$ (s; 3H, OCH_3), 3.5 (m; 1H, 8a-H), 3.84 (d, $J = 10.3$ Hz; 1H, 2-H), 4.85 (d, $J = 10.3$ Hz; 1H, 3-H), 5.47 (d, d, $J = 9.8, 3.8$ Hz; 1H, 8-H), 6.3 (m; 1H, 7-H), 6.4 (m; 1H, 4-H), 6.6 (m; 2H, 5-H, 6-H), 7.75 (d, $J = 8.7$ Hz; 2H, Aromaten-H), 8.35 (d, $J = 8.7$ Hz; 2H, Aromaten-H).

6c: Schmp. 169 °C (Ether). – IR (KBr): 3040, 3000, 2950, 2930, 2880, 2850, 2260, 1610 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.8$ (m; 1H, 8a-H), 3.21 (s; 3H, OCH_3), 3.71 (d, $J = 9.2$ Hz; 1H, 2-H), 5.21 (d, d, $J = 9.2, 1.9$ Hz; 1H, 3-H), 5.50 (d, d, $J = 9.6, 4.3$ Hz; 1H, 8-H), 6.4 (m; 1H, 7-H), 6.6 (m; 1H, 4-H), 6.74 – 6.90 (m; 2H, 5-H, 6-H), 7.81 (AA'-Teil eines AA'XX'-Spektrums, $M = J_{AX} + J_{AX'} = 8.8$ Hz; 2H, Aromaten-H), 8.35 (XX'-Teil eines AA'XX'-Spektrums, $M = J_{AX} + J_{AX'} = 8.8$ Hz; 2H, Aromaten-H).

(1a,2 β ,3 β ,8aa)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-1-nitro-2-phenylazulen (7b), (1a,2 β ,3 α ,8aa)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-1-nitro-2-phenylazulen (7a): Zu einer Lösung von 3.55 g (26.5 mmol) **1** in 50 ml 1,2-Dichlorethan wurden 3.00 g (20.1 mmol) **2d** und 10 mg Hydrochinon gegeben und das Gemisch nach mehrmaligem Entgasen und Begasen mit N_2 bei 80 °C Badtemp. 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die klare rote Lösung durch Chromatographieren über eine kurze Säule (Kieselgel/ CH_2Cl_2) von polymerem Material gereinigt. Eindampfen des Filtrats im Rotationsverdampfer und Trocknen i. Hochvak. ergaben 5.60 g (98 %) kristallinen Feststoff, der nach analytischer HPLC (Säule: Porasil 10 μ , Laufmittel: 99.5 % *n*-Hexan/0.5 % Acetonitril bzw. 50 % *n*-Hexan/50 % Dichlormethan) kein unumgesetztes Nitrostyrol **2d** mehr enthielt und zu 89.5 % aus dem Hauptprodukt **7b** bestand und daneben nur ein weiteres Isomeres, **7a**, zu 10.5 % enthielt. Diese Zusammensetzung wurde durch ein 250-MHz- 1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts bestätigt, dem die 1H -NMR-Daten für **7a** entnommen wurden. Das Hauptprodukt wurde durch Umkristallisation aus Diethylether rein erhalten.

7b: Schmp. 134 °C (Diethylether). – IR (KBr): 3025, 2985, 2942, 2940, 2905, 2820, 1635 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.03$ (s; 3H, OCH_3), 3.1 (m; 1H, 8a-H), 4.00 (d, d, $J = 11.3, 4.4$ Hz; 1H, 2-H), 4.13 (d, $J = 4.4$ Hz; 1H, 3-H), 5.43 (d, d, $J = 9.5, 3.9$ Hz; 1H, 8-H), 5.60 (d, d, $J = 11.3, 7.6$ Hz; 1H, 1-H), 6.2 (m; 1H, 4-H), 6.28 (d, $J = 4.8$ Hz; 1H, 7-H), 6.51 – 6.62 (m; 2H, 5-H, 6-H), 7.23 – 7.54 (m; 5H, Phenyl-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 47.85$ (C-8a), 55.37 (OCH_3), 56.10 (C-2), 83.42 (C-3), 93.58 (C-1), 122.77, 125.10, 125.98, 127.64, 128.31, 128.94, 129.20, 132.10, 134.38, 137.39 (Olefin-C, Phenyl-C). – MS (70 eV): $m/e = 283$ (< 1 %, M^+), 236 (68 %), 221 (8 %), 205 (100 %), 178 (14 %).

$C_{17}H_{17}NO_3$ (283.3) Ber. C 72.05 H 6.05 N 4.94 Gef. C 71.52 H 6.05 N 4.99

7a: 1H -NMR ($CDCl_3$) (nur charakteristische Signale): $\delta = 3.13$ (s; 3H, OCH_3), 3.89 (d, d, $J = 11.9, 9.4$ Hz; 1H, 2-H), 4.82 (d, $J = 9.4$ Hz; 1H, 3-H), 5.15 (d, d, $J = 9.5, 3.9$ Hz; 1H, 8-H), 5.27 (d, d, $J = 11.9, 8.0$ Hz; 1H, 1-H).

(1a,3 β ,8aa)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-1-nitroazulen (8b), (1a,3 α ,8aa)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-1-nitroazulen (8a): Zu 1.10 g (15.6 mmol) **2e** wurden in einem 50-ml-Schlenkkolben 36 ml einer 0.35 M Lösung von **1** in 1,2-Dichlorethan (12.6 mmol) gegeben und 5 min bei 80 °C unter N_2 und Rückfluß gekocht, wobei Entfärbung eintrat. Es wurde filtriert und Lösungsmittel sowie eventuell vorhandenes überschüssiges Dienophil i. Vak. abgezogen. Nach Trocknen i.

Hochvak. blieben 2.61 g (100%) Rohprodukt. HPLC-Untersuchung dieses Rohproduktes wies auf zwei Hauptprodukte hin im Verhältnis 72% **8b**: 28% **8a**. Zwei kleinere Peaks deuteten eventuell auf zwei weitere Isomere hin (zusammen max. 10%), die ¹H-NMR-spektroskopisch jedoch nicht nachgewiesen werden konnten. Das Hauptprodukt **8b** wurde durch Kristallisation aus Essigester/Pentan in Form farbloser Plättchen rein erhalten. Nebenprodukt **8a** aus der Mutterlauge chromatographisch angereichert (Kieselgel 60; Laufmittel: 80% Petrolether (40–60°C)/20% 1,4-Dioxan) auf ein Verhältnis von **8b**:**8a** von 54% zu 46% (nach Integral).

8b: Schmp. 56°C (Essigester/Pentan). – IR (KBr): 3040, 3000, 2960, 2920, 2830, 1550 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.52 (m = d, d, d, J = 13.6, 6.5, 3.3 Hz; 1H, 2-H_B), 2.65 (d, d, d, J = 13.6, 7.8, 5.4 Hz; 1H, 2-H_A), 2.8 (m; 1H, 8a-H), 3.20 (s; 3H, OCH₃), 4.4 (m; 1H, 3-H), 5.18–5.29 (m; 2H, 1-H, 8-H), 6.13–6.20 (m; 1H, 7-H), 6.3 (m; 1H, 4-H), 6.6 (m; 2H, 5-H, 6-H). – MS (70 eV): m/e = 160 (81%), 145 (23%), 130 (36%), 129 (100%), 128 (65%); kein M⁺.

C₁₁H₁₃NO₃ (207.2) Ber. C 63.76 H 6.32 Gef. C 64.02 H 6.36

8a: ¹H-NMR (CDCl₃) (nur charakteristische Signale): δ = 2.52–2.80 (m; 3H, 2-H_A, 2-H_B, 8a-H), 3.38 (s; 3H, OCH₃), 4.2 (m; 1H, 3-H), 4.80–4.89 (m; 1H, 1-H), 5.02–5.12 (m; 1H, 8-H).

3-Methoxy-2-phenyl-1-azulencarbonitril (**9**): 144 mg (0.50 mmol) **5a** und 227 mg (1.00 mmol) DDQ in 20 ml Benzol wurden 10 h unter Rückfluß gekocht, wobei der Reaktionsfortgang mittels DC (Laufmittel Dichlormethan) verfolgt wurde. Anschließend wurde vom braunen Niederschlag abfiltriert, im Rotationsverdampfer eingedampft und mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert, wobei die blaue Zone aufgefangen wurde. Ausb. 40 mg (31%) **9** mit Schmp. 156°C. – IR (KBr): 3070, 3000, 2960, 2940, 2200, 1580 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 590.0 (2.79), 372.5 (3.76), 360.0 (3.79), 315.5 (4.68), 264.0 (4.13), 240.0 (4.16), 238.5 (4.13), 200.0 nm (4.43). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.76 (s; 3H, OCH₃), 7.33–7.87 (m; 6H, 6-H, Phenyl-H), 7.99–8.14 (m; 2H, 5-H, 7-H), 8.40 (d, d, J = 9.9, 1.5 Hz; 1H, 4-H), 8.53 (d, d, J = 9.7, 1.3 Hz; 1H, 8-H). – MS (70 eV): m/e = 259 (70%, M⁺), 244 (100%), 216 (20%), 214 (17%), 189 (15%), 134 (97%), 119 (46%).

C₁₈H₁₃NO (259.3) Ber. C 83.57 H 5.05 Gef. C 83.63 H 5.00

3-Methoxy-1-nitro-2-phenylazulen (**10**): 310 mg (1.10 mmol) **7b** wurden zusammen mit 2.3 g (10 mmol) DDQ (98proz.) in 55 ml Benzol 12 h unter N₂ und Rückfluß gekocht. Es wurde vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert, wobei jeweils die dunkelolivfarbene Zone aufgefangen wurde. Es wurden 280 mg (90%) **10** mit Schmp. 173°C (CH₂Cl₂/Pentan) isoliert. – IR (KBr): 3030, 3010, 2870, 2840, 1570, 1520 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 432.0 (3.44), 339.5 (3.87), 280.0 (3.94), 230.5 nm (4.02). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (s; 3H, OCH₃), 7.26–7.67 (m; 7H, 5-H, 7-H, Phenyl-H), 7.87 (m = t,t, J = 10.0, 1.2 Hz; 1H, 6-H), 8.61 (d,d, J = 9.9, 1.1 Hz; 1H, 4-H), 9.51 (d, d, J = 10.2, 0.7 Hz; 1H, 8-H).

C₁₇H₁₃NO₃ (279.3) Ber. C 73.11 H 4.69 Gef. C 73.02 H 4.50

3-Methoxy-11-methyl-10,12-dioxo-4-phenyl-9,11,13-triazapentacyclo[6.5.2.0^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeca-14-en-5,5-dicarbonitril (**14**): Zu einer Lösung von 0.30 g (1.04 mmol) **5a** in 25 ml Dichlormethan gab man 117.5 mg (1.04 mmol) 4-Methyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion in 15 ml Dichlormethan. Es trat sofortige Entfärbung auf. Danach wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 400 mg (36%) **14** mit Schmp. 205–207°C. – IR (KBr): 3080, 2960, 2920, 2280, 1780, 1720 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.17 (d, J = 2.6 Hz; 1H, 6-H), 2.54 (q, J = 2.6, 4.6 Hz; 1H, 7-H), 2.93 (s; 3H, NCH₃), 3.37 (s; 3H, OCH₃), AB-Signal (δ_A = 4.27, 4-H, δ_B = 4.62, 3-H, J = 5.2 Hz), 5.2–5.4 (m; 2H, 1-H, 8-H), 6.17–6.36 (m; 2H, 14-H, 15-H), 7.37–7.72 (m; 5H, Aromaten-H).

C₂₂H₁₉N₅O₃ (401.4) Ber. C 65.83 H 4.77 Gef. C 65.26 H 4.63

3-Methoxy-4-(4-nitrophenyl)-10,12-dioxo-11-phenyl-9,11,13-triazapentacyclo[6.5.2.0^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeca-14-en-5,5-dicarbonitril (15): 1.5 g (4.5 mmol) **6** (enthält 90% **6a**) in 80 ml Dichlormethan wurden mit einer Lösung von 0.79 g (4.5 mmol) 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch 12 h röhren, filtrierte das Solvens ab und kristallisierte aus Dichlormethan um. Ausb. 2.0 g (90%) **15** mit Schmp. 196–197°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (d, d, J = 4.6, 2.1 Hz; 1H, 7-H), 2.09 (d, J = 2.1 Hz; 1H, 6-H), 3.53 (s; 3H, OCH₃), 4.26 (d, J = 4.6 Hz; 1H, 3-H), 4.53 (d, J = 4.6 Hz; 1H, 4-H), 5.40 (m; 1H, 8-H), 5.63 (d, d, J = 6.0, 1.6 Hz; 1H, 1-H), 6.25, 6.50 (m; 2H, 14-H, 15-H), 7.4–7.55 (m; 5H, Phenyl-H), AA'BB'-Signal 7.52 und 8.34 (*p*-Nitrophenyl).

C₂₇H₂₀N₆O₅ (508.5) Ber. C 63.77 H 3.96 N 16.53 Gef. C 63.15 H 4.01 N 15.98

3-Methoxy-11-methyl-5-nitro-4-phenyl-9,11,13-triazapentacyclo[6.5.2.0^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]pentadeca-14-en-10,12-dion (16): 818 mg (2.89 mmol) **7b** und 327 mg (2.89 mmol) 4-Methyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion (frisch sublimiert) wurden in 10 ml Dichlormethan 12 h gerührt. Nach dem 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts war die Umsetzung quantitativ, **16** ließ sich jedoch nur schwierig reinigen. Langsames Ausfällen aus Dichlormethan mit Diethylether ergab 650 mg (57%) an farbloser Substanz [Schmp. 145–147°C (Zers.)], die an der Luft rasche Braunfärbung unter teilweiser Polymerisation erlitt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (m; 1H, 7-H), 2.12–2.22 (m; 1H, 6-H), 3.00 (s; 3H, NCH₃), 3.10 (s; 3H, OCH₃), 3.99–4.30 (m; 2H, 3-H, 4-H), 4.90 (d, d, J = 9.4, 2.3 Hz; 1H, 5-H), 5.11–5.38 (m; 2H, 1-H, 8-H), 6.03–6.13 (m; 1H, 14-H), 6.22–6.32 (m; 1H, 15-H), 7.12–7.42 (m; 5H, Phenyl-H). – MS (FD): *m/e* = 396 (M⁺).

C₂₀H₂₀N₄O₅ (396.4) Ber. C 60.60 H 5.09 Gef. C 59.31 H 5.09

Thermolysereaktionen der Hydroazulene **6a**–**c**

Allgemeine Vorschrift: Ca. 0.1 M Lösungen der Hydroazulene in Xylol wurden 20–44 h unter N₂ auf 135°C erhitzt, wobei der Verlauf der Reaktion mittels DC verfolgt wurde. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel abgezogen, das Produkt getrocknet, ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert und anschließend, falls notwendig, geeigneter Reinigung unterzogen.

*Thermolyse von **6a**: (2 α ,3 α)-1,2,3,6-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-nitrophenyl)-1,1-azulendicarbonitril (17a):* Die Thermolyse erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift, Reaktionszeit 24 h. Ausb. quantitativ, **17a** hat Schmp. 177°C (Acetonitril). – IR (KBr): 3120, 3080, 3020, 3000, 2940, 2835, 2240, 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.98–3.08 (m; 2H, 6-H), 3.17 (s; 3H, OCH₃), 4.33 (d, J = 6.0 Hz; 1H, 2-H), 5.00 (d, J = 6.0 Hz; 1H, 3-H), 5.47–5.99 (m; 2H, 5-H, 7-H), 6.55 (d, d, J = 9.5 Hz; 2H, 4-H, 8-H), 7.68–8.29 (m = AA'BB'-System, 4-H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 333 (35%, M⁺), 316 (6%), 300 (27%), 287 (34%), 255 (40%), 179 (54%), 154 (100%).

C₁₉H₁₅N₃O₃ (333.2) Ber. C 68.46 H 4.54 Gef. C 68.33 H 4.45

*Thermolysen von **6b** bzw. **6c**: (2 α ,3 β)-1,2,3,6-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-nitrophenyl)-1,1-azulendicarbonitril (17b):* Die Thermolysen erfolgten wie bei **6a** beschrieben. Ausbeuten quantitativ. Man erhielt jeweils **17b** mit Schmp. 182°C (Acetonitril). – IR (KBr): 3110, 3080, 2990, 2940, 2820, 2240, 1605, 1595 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.08–3.08 (m; 2H, 6-H), 3.33 (s; 3H, OCH₃), 4.13 (d, J = 6.1 Hz; 1H, 2-H), 5.27 (d, J = 6.1 Hz; 1H, 3-H), 5.46–6.00 (m; 2H, 4-H, 8-H), 7.68–8.47 (m = AA'BB'-System; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 333 (35%, M⁺), 316 (6%), 300 (27%), 287 (34%), 255 (40%), 179 (54%), 154 (100%).

C₁₉H₁₅N₃O₃ (333.2) Ber. C 68.46 H 4.54 Gef. C 68.53 H 4.41

*Thermolyse von **8a** und **8b**: cis-/trans-1,2,3,6-Tetrahydro-3-methoxy-1-nitroazulen (18a und 18b):* Die Thermolyse eines Gemisches aus 28% **8a** und 72% **8b** erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift und gab nach 40 h Reaktionszeit quantitativ ein Gemisch der beiden Isomeren **18a** und **18b**, die anhand des ¹H-NMR-Spektrums identifiziert wurden: δ = 1.8–3.1 (m; 2-H, 6-H), 3.15 (s;

OCH₃ von **18b**), 3.20 (s; OCH₃ von **18a**), 4.62 (m; 3-H von **18b**), 4.95 (m; 3-H von **18a**), 5.2 – 5.9 (m; 3H, 1-H, 5-H, 7-H), 6.0 – 6.5 (m, 2H, 4-H, 8-H).

- 1) 16. Mitteil. über Fulvene mit inverser Ringpolarisation; 15. Mitteil.: *J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer und K. M. Rapp*, *Chem. Ber.* **118**, 1836 (1985), vorstehend.
 - 2) ^{2a)} *K. M. Rapp* und *J. Daub*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2011. – ^{2b)} *A. Hasenhündl, K. M. Rapp* und *J. Daub*, *Chem. Lett.* **1979**, 597. – ^{2c)} *J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert* und *K. M. Rapp*, *Chem. Ber.* **116**, 2408 (1983).
 - 3) Einige ausgewählte Beispiele für weitere [8 + 2]-Cycloadditionen von Fulvenen: ^{3a)} *W. v. E. Doering* und *D. W. Wiley*, *Tetrahedron* **11**, 183 (1960). – ^{3b)} *R. W. Alder* und *G. Whittaker*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 776. – ^{3c)} *G. Märkl, E. Seidl* und *I. Trötsch*, *Angew. Chem.* **95**, 891 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 879 (1983). – ^{3d)} *M. Yasunami, A. Chen, Y. Noro* und *K. Takase*, *Chem. Lett.* **1981**, 555. – ^{3e)} *M. Oda* und *Y. Kitahara*, *Synthesis* **1971**, 367. – ^{3f)} *C.-Y. Liu, J. Mareda, K. N. Houk* und *F. R. Fronczek*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6714 (1983).
 - 4) ^{4a)} Ausschnitt aus der Zulassungsarbeit *A. Bäumer*, Univ. Regensburg 1980. – ^{4b)} Dissertation *W. Pickl*, Univ. Regensburg 1984. – ^{4c)} Diplomarbeit *W. Rieger*, Univ. Regensburg 1982.
 - 5) *W. Bauer, I. Beitz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. M. Rapp*, *Chem. Ber.* **116**, 1154 (1983).
 - 6) Analoge Reaktionen sind in folgender Übersicht zu finden: *V. B. Mochalin* und *Yu. N. Porshnev*, *Russ. Chem. Rev.* **46**, 530 (1977).
 - 7) Vgl. z. B. *R. Gompper* und *D. Lach*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2687.
 - 8) Im Fall einer Zwischenstufe **i** mit dipolarem Charakter ist diese Regiochemie aufgrund der Hammettschen σ -Konstanten zu erwarten: $\sigma^-(\text{CN}) = 0.88$, $\sigma^-(\text{CF}_3) = 0.74$, siehe *C. D. Johnson*, *The Hammett Equation*, S. 29, At the University Press, Cambridge 1973.
- i*
- 9) Siehe *B. Fuchs*, *Top. Stereochem.* **10**, 1 (1978).
 - 10) *L. Pauling*, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 249, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
 - 11) Vgl. *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 105, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
 - 12) *Y. Kitahara* und *M. Oda*, in *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity* (*E. D. Bergmann* und *B. Pullman*, Hrsg.), S. 284, Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1975.
 - 13) *T. Machiguchi, M. Hoshino, S. Ebine* und *Y. Kitahara*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 196.
 - 14) *Anmerkung bei der Korrektur (8. 11. 1984)*: Inzwischen wurde für das *p*-Bromphenylderivat (Schmp. 156°C) von **5a** die Stereochemie durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt: *G. Mass*, persönliche Mitteilung. Damit und durch die weitere Interpretation der NMR-Spektren konnte die Stereochemie von **5a** – **c** und **6a** – **c** jeweils zugeordnet werden. Über diese Untersuchungen wird noch ausführlich berichtet.
 - 15) Ein Beispiel für eine reversible [8 + 2]-Cycloaddition: *M. Oda, H. Tani* und *Y. Kitahara*, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 739.
 - 16) Neuere Übersichten zu diesem Thema: ^{16a)} *K. N. Houk*, in *Pericyclic Reactions* (*A. P. Marchand* und *R. E. Lehr*, Hrsg.), Bd. II, S. 181, Academic Press, New York 1977. – ^{16b)} *J. Sauer* und *R. Sustmann*, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980). – ^{16c)} *D. Ginsburg*, *Tetrahedron* **39**, 2095 (1983). – ^{16d)} *R. Gleiter* und *M. C. Böhm*, *Pure Appl. Chem.* **55**, 237 (1983).
 - 17) *A. A. Broekhuis, J. W. Scheeren* und *R. J. F. Nivard*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 6 (1980).
 - 18) Vgl. *R. Huisgen* und *R. Schug*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7819 (1976).
 - 19) Diplomarbeit *L. Jakob*, Univ. Regensburg 1982, und Lit.¹⁾.
 - 20) Berechnet mit CNDO/2: *K. N. Houk* und *L. L. Munchausen*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 937 (1976).
 - 21) *G. Jones*, in *Organic Reactions* (*R. Adams*, Hrsg.), Bd. 15, S. 204, J. Wiley, New York 1967.
 - 22) *D. Ranganathan, C. B. Rao, S. Ranganathan, A. K. Mehrotra* und *R. Iyengar*, *J. Org. Chem.* **45**, 1185 (1980).