

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

Eingegangen am 18. März 1982 [Z 175]

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

[2] Die Verbindungen **1** und **3-5** ergaben passende spektroskopische und korrekte analytische Daten; die Strukturzuordnung basiert vor allem auf ¹H- und ¹³C-NMR-Studien.

[5] Übersicht: H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* 68 (1968) 103.

[6] E. Vogel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 615 (1958) 1; *Angew. Chem.* 74 (1962) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 1; H.-D. Martin, E. Eisenmann, M. Kunze, V. Bonacič-Koutecký, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1153; P. A. Wender, S. McN. Sieburth, J. J. Petratis, S. K. Singh, *Tetrahedron* 37 (1981) 3967.

[7] J. Berson, P. B. Dervan, R. Malherbe, J. A. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5937.

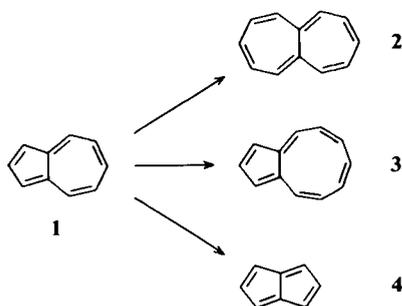
[8] V. Schüll, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3439.

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

Von Klaus Hafner* und Michael Goltz

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

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

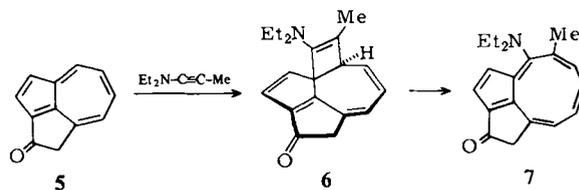


Bei der Homologisierung des Azulens mit 1-Diethylaminopropin (**1**→**3**) beeinflussen Elektronenacceptor-Substituenten in 1-Stellung sowohl die Geschwindigkeit als auch den Reaktionsverlauf der Cycloaddition. 2-Oxo-1,2-dihydrocyclopent[cd]azulen **5**^[3] reagiert mit 1-Diethylaminopropin bereits bei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

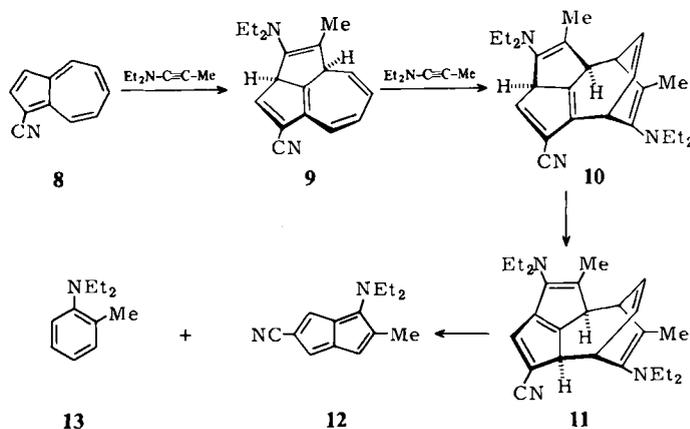
Dagegen reagiert 1-Azulencarbonitril **8** mit dem gleichen Inamin bei 25 °C in Dichlormethan (15 min) zu dem bei Raumtemperatur und gegenüber Luftsauerstoff bestän-

* Prof. Dr. K. Hafner, M. Goltz
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstrasse 22, D-6100 Darmstadt

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



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



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

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

[1] K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süß, *Angew. Chem.* 88 (1976) 121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 104.

[2] K. Hafner, H. J. Lindner, W. Ude, *Angew. Chem.* 91 (1979) 175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 162.

[3] K. Hafner, K.-P. Meinhardt, W. Richarz, *Angew. Chem.* 86 (1974) 235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 204.

[4] Von allen isolierten Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. Von **7** liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor.

[5] a) 100 MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 1.4 (2t, überlagert, J = 7 Hz, 6H, CH₂-CH₃); 1.71 (s, 3H, CH₃); 3.12 (d, J = 20 Hz, 1H, CO-HCH); 3.7 (m, 3H, CO-HCH + CH₂-CH₃); 4.16 (q, J = 7 Hz, 2H, CH₂-CH₃); 5.5, 5.95 (2m, 4H, H-6, H-7, H-8, H-9); 6.50 (s, 2H, H-2, 3). 25.2 MHz-¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 12.2 (CH₂-CH₃); 12.7 (CH₂-CH₃); 22.3 (CH₃); 44.7 (CH₂-CH₃); 45.3 (CH₂-CH₃); 50.4 (CO-CH₂); 109.0 (C-H); 109.3 (quart. C); 113.4 (C-H); 122.5 (C-H); 124.0 (C-H); 127.4 (C-H); 132.2 (C-H); 134.0 (quart. C); 136.7 (quart. C); 139.2 (quart. C); 151.3 (quart. C); 172.9 (quart. C); 194.2 (quart. C). UV/VIS-Spektrum (Dioxan): λ_{max}(lgε) = 240 (4.06); 258 (4.09); 290 (sh, 4.09); 315 (4.15); 385 (4.23) nm. - b) 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 1.35 (t, J = 7 Hz, 6H, CH₂-CH₃); 1.93 (d, J = 1.5 Hz, 3H, CH₃); 3.3-3.9 (2q, überlagert, J = 7 Hz, 4H, CH₂-CH₃); 5.70 (s, 1H); 6.1 (m, 1H); 6.27 (s, 1H). 25.2 MHz-¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 10.4 (CH₂-CH₃); 14.9 (CH₂-CH₃); 17.4 (CH₃); 46.8 (CH₂-CH₃); 50.1 (CH₂-CH₃); 98.1 (quart. C); 116.5 (quart. C); 118.9 (C-H); 120.7 (quart. C); 130.2 (C-H); 131.2 (quart. C); 136.2 (quart. C); 142.1 (C-H); 165.2 (quart. C, C-N(C₂H₅)₂). UV/VIS-Spektrum (Dioxan): λ_{max}(lgε) = 273 (4.53); 398 (sh, 4.04); 411 (4.16); 431 (4.09); 630 (2.62) nm. - c) Siehe M. Goltz, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1981.