

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Synthese von neuen Heptalenderivaten *

Von Werner Bernhard **, Hans-Rudolf Zumbrennen *** und Hans-Jürgen Hansen ****

Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Ü.

Abstract

Guaiazulene (9), in boiling 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, reacts with dimethyl acetylenedicarboxylate (ADM) to yield dimethyl 7-isopropyl-5,10-dimethylheptalene-1,2-dicarboxylate (10) as the main product and dimethyl 7-isopropyl-4-methylazulene-1,2-dicarboxylate (11) as a by-product (see scheme 2). A second heptalene derivative, occurring only in minor amounts in the reaction mixture, was found to be formed from 10 in a consecutive thermal reaction (scheme 2). Its structure, namely dimethyl 7-isopropyl-5,10-dimethylheptalene-1,3-dicarboxylate (13), was established by spectroscopic means (for cyclic voltametry of the new compounds see figure and table). Both heptalene derivative 10 and 13, as well as the heptalene compound formed in the reaction of ADM with vetivazulene (see footnote 2), exhibit in ^1H - and ^{13}C -NMR-spectroscopy isopropyl moieties with diastereotopic methyl groups, i. e. the chiral heptalene structure does not invert according to the NMR time scale.

Heptalen [1, 2], das im Grundzustand vermutlich C_2 -Symmetrie besitzt und damit chiral ist (vgl. [3–5]), und 3,8-disubstituierte Heptalene [6, 7] lassen sich nur in mehrstufigen Synthesen durch Ringerweiterung von Naphthalinabkömmlingen um zwei Kohlenstoffatome herstellen. Ein bedeutender Fortschritt wurde 1976 erzielt, als es Hafner et al. [8] gelang, Azulene (1) bzw. sein 4,6,8-Trimethylderivat 2 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) in siedendem Tetralin in einem Schritt zu Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4) bzw. zu einem schwer trennbaren Gemisch aus 6,8,10-Trimethylheptalen-1,2- und -2,3-dicarbonsäuredimethylester (5 und 6) umzusetzen. Neben den Heptalenderivaten wurden in geringen Mengen noch Azulene bzw. 4,6,8-Trimethylazulene-1,2-dicarbonsäuredimethylester (7 bzw. 8) sowie ein 1,2-Cyclopent[cd]azulen- bzw. Acenaphthenderivat erhalten [8] (Schema 1). Als Zwischenstufe der Reaktion wurde die dipolare Form 3 postuliert, deren C(8a)- bzw. C(2)-Ringchluss mit nachfolgender Cyclobuten-Ringöffnung die Produkte 4 bzw. 5 und 6 liefert, wohingegen die Azulene

* Eingegangen am 16. Juli 1979

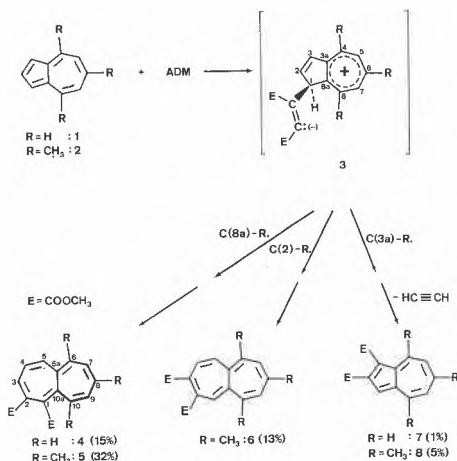
** Teil der geplanten Dissertation.

*** Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg i. Ü.

**** Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1705 Freiburg i. Ü.

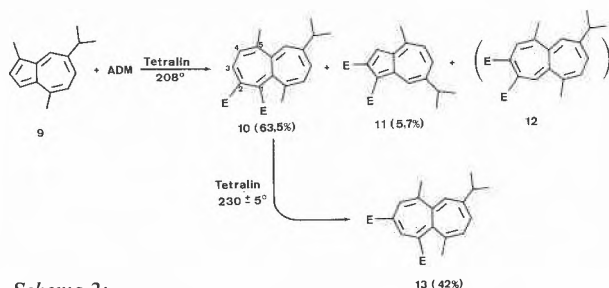
derivate **7** und **8** aus dem C(3a)-Ringschluss von **3** mit anschliessender [2 + 8]-Cycloreversion unter Abspaltung von Acetylen resultieren¹.

Wie wir fanden, lässt sich die Hafnersche Reaktion in ausgezeichnete Weise auf Gujazulen (**9**) übertragen². Seine Umsetzung mit überschüssigem ADM in siedendem Tetralin ergab als einheitliches Produkt den gelben 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**10**) in 63,5% Ausbeute und 7-Isopropyl-



Schema 1: Nach Hafner et al. [8].

4-methylazulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**11**) in 5,7% Ausbeute (Schema 2). Der gemäss einem C(2)-Ringschluss (Schema 1) zu erwartende 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**12**) konnte im Reaktionsgemisch nicht entdeckt werden (Nachweisbarkeitsgrenze $\sim 0,5\%$). Dafür fanden wir aber in geringen Mengen ein rotes Heptalenderivat, dem die Struktur des 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylesters (**13**) zugeordnet werden muss. Die 1,3-Stellung der Methoxycarbonylgruppen liess vermuten, dass **13** ein Folgeprodukt von **10** (eventuell **12**) darstellt.



Schema 2:

¹ Folgeprodukte des auch denkbaren C(8)-Ringschlusses sind die erwähnten 1,2-Cyclopent[cd]azulen- bzw. Acenaphthen-abkömmlinge [8].

² Vorversuche zeigten, dass Vetivazulen in gleicher Weise reagiert, wobei als Hauptprodukt 4-Isopropyl-6,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester und als weiteres Produkt wahrscheinlich 4,8-Dimethylazulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester erhalten wird.

Tatsächlich wurde **13** beim Erhitzen von **10** in Tetralin auf $230 \pm 5^\circ$ in langsamer Reaktion neben geringeren Anteilen farbloser Produkte gebildet³. Über den Mechanismus dieser neuartigen Heptalen-Heptalen-Umlagerung können wir noch keine detaillierten Angaben machen. Orientierende Experimente mit 3-d-**10** – gewonnen durch Reaktion von 3-Deuterioguajazulen (3-d-**9**) mit ADM – weisen auf einen C(2),C(3)-Platzwechsel bei der Umlagerung **10** $\rightarrow$ **13** hin, denn 3-d-**10** lieferte beim Erhitzen auf $230 \pm 5^\circ$ zur Hauptsache 2-d-**13**. Eine C(2),C(3)-Vertauschung in **10** könnte intermolekular durch Ringschluss zwischen C(1) und C(4), nachfolgender Cycloreversion unter intermediärer Bildung von Propiolsäuremethylester und Guajazulen-3-carbonsäuremethylester und erneuter, inverser Anlagerung des Propiolsäuremethylester an das Azulenderivat (gemäss Schema 1) erfolgen. Dieser intermolekulare Weg von **10** zu **13** lässt sich jedoch ausschliessen, denn es gelang uns nicht, Guajazulen-3-carbonsäuremethylester in Tetralin bei 230° mit Propiolsäuremethylester zu **13** umzusetzen, d.h. die Bildung von **13** aus **10** erfolgt wahrscheinlich intramolekular.

Die Struktur der neuen Heptalenderivate **10** und **13** ergibt sich eindeutig aus ihren spektralen Daten (vgl. exper. Teil sowie [8]). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) von **10** findet man für H-C(3) und H-C(4) je ein Dublett ($J = 6,2$ Hz) mit Feinstruktur bei 7,3 bzw. 6,10 ppm, was für die Methoxycarbonylgruppen nur die C(1)- und C(2)-Stellung erlaubt. Die C(1)- und C(3)-Stellung der Methoxycarbonylgruppen bei **13** folgt aus der Beobachtung, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) dieser Verbindung für H-C(2) und H-C(4) zwei Singulette bei tiefem Feld (7,85 und 7,63 ppm) auftreten. Dass **10** und **13** die eine Methoxycarbonylgruppe an C(1) tragen, ergibt sich aus Verschiebungsexperimenten mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in CDCl_3 . Die grössten Verschiebungsgradienten G (vgl. [9]) werden nämlich – abgesehen von den Protonen der Methoxycarbonylgruppen (vgl. exper. Teil) – bei **10** für H-C(3) ($G = 7,28$) und $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ($G = 1,73$) und bei **13** für H-C(2) ($G = 12,7$), H-C(4) ($G = 8,63$) sowie $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ($G = 2,79$) beobachtet. Die vergleichbar grossen G -Werte für $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ stehen im Einklang mit der räumlichen Nähe von $\text{CH}_3\text{OOC-C}(1)$ und $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ in **10** und **13**. Auf die vicinale Lage der Methoxycarbonylgruppen in **10** und die 1,3-Lage in **13** weisen auch die Massenspektren der beiden Verbindungen hin, denn während bei **10** der Basispik bei $m/e = 198$ ($\text{M}^+ - \text{ADM}$) gefunden wird, fehlt dieser Pik im Massenspektrum von **13**. Andererseits nimmt im Massenspektrum von **13** im Vergleich zu jenem von **10** die Intensität des ($\text{M}^+ - \text{HC}\equiv\text{CCOOCH}_3$)-Piks etwa um das

³ Beim Erhitzen von reinem **13** in Tetralin auf 230° wird kein **10** gebildet.

⁴ $\text{Eu}(\text{fod})_3 = \text{Tris}(1,1,1,2,2,3,3\text{-heptafluor-7,7-dimethyl-octa-dionato})\text{europium}$.

Dreifache zu (M^+ als Bezugspik), was im Einklang mit der für **13** zu erwartenden, dreimal grösseren statistischen Wahrscheinlichkeit der Abspaltung von Propiolsäuremethylester steht.

Von besonderem Interesse ist der Befund, dass in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **10** und **13** für die CH_3 -Gruppen des Isopropylrestes an C(7) jeweils zwei Signale gefunden werden, d.h. die CH_3 -Gruppen sind diastereotop, was die chirale Struktur des Heptalengrundgerüsts von **10** und **13** spektroskopisch belegt⁵.

Der Heptalengrundkörper (12e) erfährt bei der Reduktion zum Radikalanion und Dianion (14e) Änderungen in der Struktur (D_{2h} -Symmetrie) und Elektronenverteilung [3, 10]. Mit dem Ziel, weiteren Aufschluss über die Struktur der Heptalenderivate **10** und **13** zu erhalten, haben wir deshalb ihr Reduktionsverhalten mit dem von Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**4**), von dem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt [4], mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie verglichen (vgl. exper. Teil). In Abb. 1 zeigen a) bis c) typische cyclische Voltammogramme (CV) der Heptalene **4**, **10** und **13**, und in der Tabelle sind die dazugehörigen Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$ sowie diejenigen vom Heptalen selbst [3] aufgeführt. Man erkennt, dass die CV von **4** und **10** entsprechend ihrer gleichen Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester-Struktur einander sehr ähnlich sind, wobei die Halbwellenpotentiale von **10** in der ersten und zweiten Stufe um 0,22 bzw. 0,25 V negativer sind, was sicher auf die Einflüsse der Alkylsubstituenten bei letzterem zurückzuführen ist. Bei **10** ist das Dianion dementsprechend auch deutlich instabiler als bei **4**. Bei grossen Potentialvorschubgeschwindigkeiten (100 V/s) kann aber auch das Dianion von **10** vollständig zum Radikalanion zurückoxidiert werden. Anders liegt der Fall beim Heptalenderivat **13**. Hier lässt sich zwar das Radikalanion zu **13**, nicht aber mehr das Dianion zum Radikalanion (auch nicht bei hohen Potentialvorschubgeschwindigkeiten; z. B. 100 V/s) zurückoxidieren. Ein deutlicher Unterschied wird auch in der Differenz der ersten und zweiten Halbwellenpotentiale festgestellt. Während sie bei **4** und **10** etwa gleich gross ist (0,25 bzw. 0,28 V), beträgt sie bei **13** etwa 0,6 V. Ausserdem besitzen **4** und **13** etwa gleich grosse erste Halbwellenpotentiale, obwohl **13** drei Alkylsubstituenten trägt. Wir nehmen an, dass die sterisch nicht behinderte Methoxycarbonylgruppe an C(3)

bei **13** (vgl. [5]) gut die negative Ladung im Sinne der Struktur **14** übernehmen kann und so das Radikalanion im Vergleich zum Dianion bei **13** gut stabilisiert ist. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** zeigt, dass hier die Methoxycarbonylgruppen an C(1) und C(2) im Kristall um 30° bzw. 25° gegen die Ringe verdreht sind [4], d.h. weniger gut geeignet sein sollten, im Radikalanion die negative Ladung konjugativ zu stabilisieren.

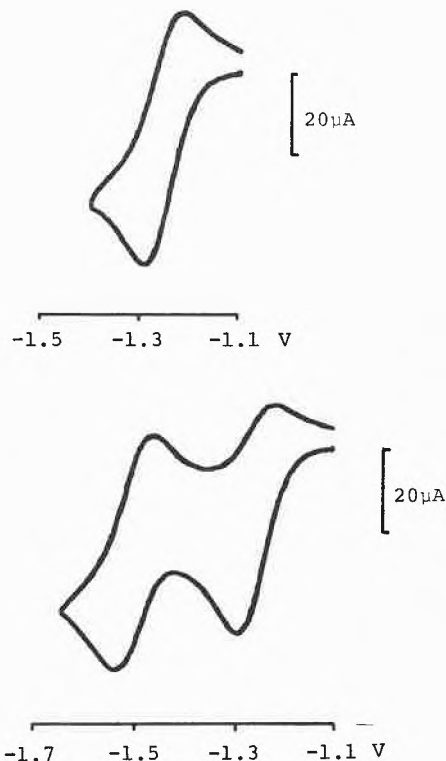


Abb. 1a

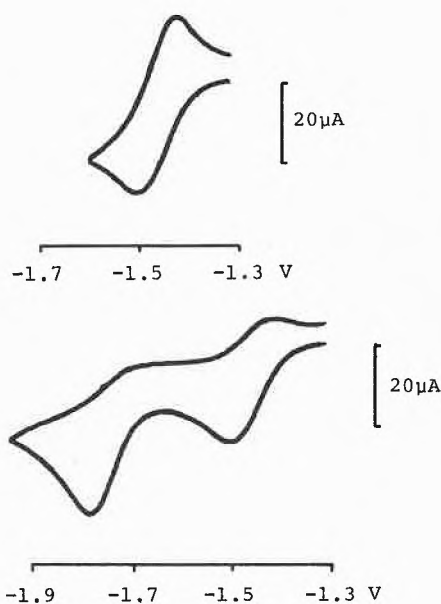


Abb. 1b

⁵ Auch beim Heptalenderivat aus ADM und Vetivazulen (vgl. Fussnote 2) besitzt die Isopropylgruppe an C(4) laut 1H -NMR-Spektrum diastereotopie Methylgruppen. Wir untersuchen zur Zeit die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von **10** und **13**. Qualitativ lässt sich sagen, dass bei **10** weder im 1H noch ^{13}C -NMR-Spektrum bis 120° Änderungen beobachtet werden, insbesondere tritt keine Koaleszenz der Signale der Isopropylgruppe ein. Bei **13** werden Änderungen sowohl im 1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet. Doch tritt auch hier bis etwa 50° offenbar keine Koaleszenz der Signale der Isopropylgruppe ein.

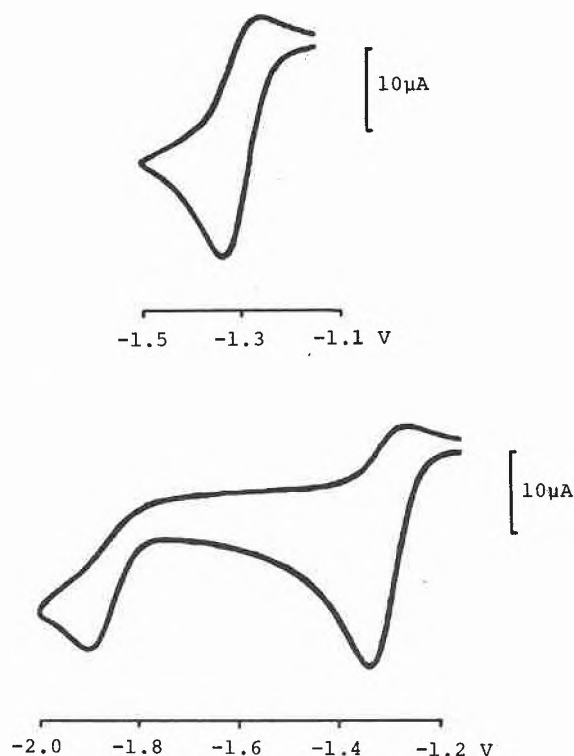
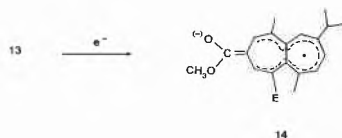


Abb. 1: Cyclische Voltammogramme von a) Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4), b) 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (10) und c) 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13); oben erste Reduktionswelle mit Rückoxidation, unten zweite Reduktionswelle mit Rückoxidation; Potentialvorschubgeschwindigkeit 1 V/s.



Schema 3

Experimenteller Teil

Allgemeiner Teil. – UV-Spektren (Hexan) mit einem Beckman-25-Gerät (nm, log ϵ). – IR-Spektren (CCl_4) mit einem Perkin-Elmer-457-Gerät (cm^{-1} ; w = schwach, m = mittel, s = stark). – ^1H -NMR-Spektren bei 90 MHz mit einem Varian-EM-390-Gerät (ppm, TMS = 0; Kopplungskonstanten in Hz; s = Singulett, d = Dublett, se = Septuplett); ^{13}C -NMR-Spektren bei 25,2 MHz mit einem Varian-XL-100-Gerät in FT-Weise. – Hochaufgelöste Massenspektren bei 70 eV mit einem Varian-Mat-711-Gerät (Pike in m/e, rel. %). – C,H-Analysen mit einem Perkin-Elmer-240-Elemental-Analyser.

1. Umsetzung von 7-Isopropyl-1,4-dimethylazulen (9) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) (vgl. [8], [11]): Durch eine Lösung von 10,0 g (50,4 mmol) 9 in 100 ml trockenem Tetralin wurde bei 20° während 15 Min. trockener Stickstoff geleitet, dann 7,0 ml (57 mmol) ADM zugegeben und die Lösung unter Stickstoff gekocht. Der Reaktionsverlauf wurde mit Dünnschichtchromatographie (DC, Kieselgel, Hexan/Äther 1:1) verfolgt. Da nach 3 Std. im DC keine Veränderung mehr festzustellen, 9 ($R_f = 0,60$) aber noch in grösseren Mengen vorhanden war, wurden nochmals 3,0 ml (25 mmol) ADM zugesetzt. Nach weiteren

1,5 Std. Kochen wurden nochmals 2,0 ml (16 mmol) ADM zugegeben und noch 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach war im DC nur noch wenig 9 zu erkennen. Dafür traten der intensiv gelb gefärbte Fleck ($R_f = 0,29$) von 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (10) und der dunkelviolett gefärbte Fleck ($R_f = 0,27$) von 7-Isopropyl-4-methylazulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (11) auf. Ein braunroter Fleck ($R_f = 0,42$) von wesentlich geringerer Intensität zeigte die Anwesenheit von 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13, vgl. Abschnitt 2) an. Daneben waren noch eine Reihe weiterer Flecken geringer Intensität zu erkennen. Die Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen im Eisbad während einer Woche im Gefrierfach eines Eisschranks stehengelassen. Dabei schieden sich 8,9 g 10 in derben dunkelgelben Kristallen ab. Die Mutterlauge wurde bei ca. 50°/0,1 Torr im Rotationsverdampfer eingedunstet und das Konzentrat an 500 g Kieselgel mit Hexan/Äther (7:3) als Eluens chromatographiert. Nach Vorfraktionen (470 mg), die im wesentlichen 9 und ein Produkt unbekannter Struktur enthielten, wurden nochmals 2,0 g 10 eluiert. Eine Zwischenfraktion (295 mg) enthielt hauptsächlich 10 und den Azulendicarbonsäuredimethylester 11, der in den nachfolgenden Fraktionen (955 mg) nahezu rein erhalten wurde. Weitere Fraktionen enthielten noch eine Reihe sehr schwach gefärbter Produkte, die nicht näher untersucht wurden. 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (10): Ausbeute 10,9 g (63,5%); gelbe monoklin-prismatische Kristalle⁶ vom Smp. 141–142,5° (Tetralin). – UV: λ_{max} 209(4,38), 253(4,17), 277(4,09), 330S (breit, 3,13), λ_{min} 235(4,14), 270(4,08). – IR: (KBr): 3010w, 2950m, 2910w, 2860w, 1725s, 1715s, 1645w, 1575m, 1525w, 1430m, 1250s, 1225s, 1195s, 1165m, 1090m, 1075m, 1040m, 1000w, 980w, 915w, 895w, 860w, 840w, 795w, 785w, 765w, 740m, 700w, 675w, 633w, 612w; (CCl_4): 3005w, 2950m, 2940m, 2860m, 1715s (breit), 1635w, 1565m, 1450m, 1435m, 1425m, 1375w, 1275m, 1255s, 1245s, 1220s, 1185s, 1145m, 1085m, 1070w, 1045m, 995w, 860w, 840w, 825w, 740w. – ^1H -NMR (CCl_4): 7,30 (d mit Feinstr., J(3,4) = 6,2, 1H, H-C(3)); 6,17 (d mit Feinstr., J(8,9) = 6,9, 1H, H-C(8))⁷ 6,10 (d mit Feinstr., 1H, H-C(4))⁷ 5,98 (d mit Feinstr., 1H, H-C(9))⁷; 5,73 (breites s, 1H, H-C(6)), 3,63 und 3,60 (je 1s, je 3H, $\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}(1,2)$), 2,45 (se, J = 6,9, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(7)$); 2,03 (t-artig, J($\text{CH}_3-\text{C}(5)$, H-C(3)) $\approx$ J($\text{CH}_3-\text{C}(5)$, H-C(4)) $\approx$ 0,9, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$); 1,93 (breites s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}(10)$); 1,08 und 1,05 (je 1d, J = 6,9, je 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(7)$). – Bestimmung der G-Werte [9] mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in CDCl_3 : H-C(3) = 7,28, H-C(4) = 0,93, H-C(6) = 0,91, H-C(8) = 1,11, H-C(9) = 1,44, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ = 0,59, $\text{CH}_3-\text{C}(10)$ = 1,73, $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(2)$ = 5,64 und 2,28. – ^{13}C -NMR (CCl_4): $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(2)$ bei 166,0(s) und 165,6(s); C(1) bis C(10a) des Heptalenringes bei 147,4(s), 142,4(s), 142,3(s), 138,3(d), 132,4(s), 131,6(s), 128,4(s), 126,9(d), 125,3*(2d), 124,9*(d) und 123,3*(s)⁸; $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(2)$ bei 51,2(q) und 51,0(q); Alkylseitenketten bei 35,4(d), 25,1(q), 22,9(q), 22,5(q) und 22,1(q). – MS: 340,1673 ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$; M^+ , 75), 325 ($M^+-\text{CH}_3$, 23), 309 ($M^+-\text{CH}_3\text{O}$, 43), 308 ($M^+-\text{CH}_3\text{OH}$, 31), 300 ($M^+-\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$; 20), 293, 1177 ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$; $M^+-\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$, 26), 281 ($M^+-\text{CH}_3\text{OOC}$, 37), 272,1028 ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$; $M^+-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, 20), 256, 1458 ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$; $M^+-\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$, 16), 242,1328 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$; $M^+-\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$, 41), 221,1337 ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}$; $M^+-\text{COOCH}_3 + \text{HCOOCH}_3$, 16), 198,1387 ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}$; $M^+-\text{ADM}$; 100), 183 ($M^+-\text{CH}_3\text{OOC}\equiv\text{CCOOCH}_3 + \text{CH}_3$, 33), 153,0697 (C_{12}H_9 ; 18). $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (340,42) Ber. C 74,09 H 7,11% Gef. C 74,35 H 7,25%

⁶ Wir danken Herrn Dr. W. Nungesser, Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Freiburg i. Ü., für die Bestimmung der Kristallklasse.

⁷ Aus Entkopplungsexperimenten.

⁸ Die mit * bezeichneten Signale erscheinen in $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$ bei 125,7, 125,2, 124,9 und 122,7.

Tabelle 1: Daten der cyclischen Voltammetrie der Heptalendicarbonsäuredimethylester ^a

Verbindung	$H + e^- \rightleftharpoons H^-$				$H^- + e^- \rightleftharpoons H^{2-}$			
	v [V/s]	$E_{1/2}$ [V]	ΔE_p [V]	i_{pa}/i_{pc}	v [V/s]	$E_{1/2}$ [V]	ΔE_p [V]	i_{pa}/i_{pc}
Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4)	0,1	-1,25	0,080	0,80	—	—	—	—
	1	-1,25	0,085	0,95	1	-1,50	0,084	0,95
	10	-1,25	0,133	1,00	10	-1,50	0,140	1,00
	100	-1,25	0,280	1,00	100	-1,52	0,280	1,00
7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (10)	0,1	-1,47	0,074	0,85	—	—	—	—
	1	-1,47	0,085	0,90	1	-1,75	0,106	0,40
	10	-1,46	0,128	0,95	10	-1,76	0,124	0,75
	100	-1,47	0,253	1,00	100	-1,79	0,219	0,95
7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13)	1	-1,30	0,083	0,55	1	-1,9	—	—
	10	-1,29	0,095	0,95	10	-1,9	—	—
	100	-1,29	0,180	1,00	100	-1,9	—	—
	32	-1,41 ^b	—	—	32	-2,11 ^b	—	—

^a Halbwellenpotentiale gemessen in Dimethylformamid gegen SCE; v = Potentialvorschubgeschwindigkeit; i_{pa} bzw. i_{pc} = anodischer bzw. kathodischer Pikstrom; ΔE_p = Pikpotentialdifferenz, $E_{pa} - E_{pc}$.

^b Aus [3] entnommene und auf SCE umgerechnete Werte.

7-Isopropyl-4-methylazulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (11): Ausbeute 850 mg (5,7%); grün-schwarze Nadeln vom Smp. 100–101,5° (Hexan). – UV: λ_{max} 205 (4,22), 218s (4,19), 244 (4,40), 297 (4,62), 308s (4,51), 345 (3,79), 367 (3,74), λ_{min} 226 (4,18), 264 (3,89), 327 (3,68), 358 (3,59). – IR (CCl₄): 2960s, 2930s, 2875m, 2860m, 1730s, 1695s, 1465m, 1450m, 1395w, 1378w, 1338w, 1235m, 1205m, 1145w, 1130w, 1120w, 1055w. – ¹H-NMR (CCl₄): 9,44 (d, J (8,6) = 2,1, 1H, H-C(8)); 7,53 (dxd, J (6,5) = 10,6, 1H, H-C(6)); 7,24 (s, 1H, H-C(3)); 7,18 (d, 1H, H-C(5)); 3,88 (2s, $\Delta\delta$ = 0,017, 6H, H₃COOC-C(1,2)); 3,13 (se, J = 7, 1H, (CH₃)₂CH-C(7)); 2,82 (s, 3H, CH₃-C(4)); 1,38 (d, 6H, (CH₃)₂CH-C(7)). – ¹³C-NMR (CDCl₃): CH₃OOC-C(1) und -C(2) bei 167,9 (s) und 165,4 (s); C(1) bis C(8a) des Azulenringes bei 149,5 (s), 147,5 (s), 139,8 (s), 139,3 (s), 138,8 (2d + mind. 1s), 130,3 (d) und 114,1 (d); CH₃OOC-C(1) und -C(2) bei 52,2 (q) und 51,4 (q); Alkylseitenketten: 38,5 (d), 24,6 (q) und 24,5 (q). – MS: 300 (M⁺, 100), 285 (76), 270 (35), 269 (79), 253 (43), 242 (20), 239 (15), 168 (38), 165 (48), 153 (35), 152 (43), 128 (45).

C₁₈H₂₀O₄ (300,35) Ber. C 71,98 H 6,71 %
Gef. C 71,91 H 6,79 %

2. Thermische Umlagerung von 10 in 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13): 1,00 g des voranstehend beschriebenen Heptalenderivates 10 wurden in 29 ml trockenem Tetralin gelöst, die Lösung in ein Bombenrohr übergeführt, dort zweimal unter Vacuum (0,01 Torr) mit reinem Stickstoff gespült und dann das Bombenrohr nach Evacuierung (0,01 Torr) abgeschmolzen. Nach siebzehnstündigem Erhitzen auf 230 ± 5°⁹ wurde die dunkelbraun-rote, klare Lösung bei 0,3 Torr und 90° im Rotationsverdampfer eingengt und die Restlösung auf 4 präp. Dünnschichtchromatographie (DC)-Platten (Kieselgel) verteilt und diese mit Hexan/Äther/Äthanol (8:1:0,5) entwickelt. Bei R_f = 0,20 lag die gelbe Zone des Ausgangsmaterials 10, das in 40 % Ausbeute zurückgewonnen wurde. Bei R_f = 0,33 befand sich 13 in einem breiten braunen Band, das eluiert wurde (~460 mg). Nochmalige Reinigung des Rohproduktes mittels präp. DC lieferte 400 mg eines DC-reinen roten Öls, das beim Stehenlassen bei 20° langsam kristallisierte.

7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13): Ausbeute 250 mg (25%); rubinrote triklin-pediale Kristalle⁶ vom Smp. 113,5–114,5° (Chloroform/Hexan oder Tetra-

chlorkohlenstoff). – UV: λ_{max} 210 (4,39), 279 (4,33), 334s (breit, 3,5), 424 (breit, 3,17), λ_{min} 244 (4,09), 376 (breit, 3,14). – IR (KBr): 3020w, 2990w, 2955m, 2925w, 2870w, 2850w, 1710s, 1703s, 1640w, 1610m, 1545m, 1505m, 1460w, 1433m, 1380w, 1370w, 1362w, 1313m, 1265s, 1235s, 1210s, 1185m, 1135m, 1123m, 1080w, 1060m, 1023m, 1007m, 960w, 925w, 897w, 873w, 845w, 838w, 800m, 788m, 770m, 745m. – ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 7,85 (s, 1H, H-C(2)); 7,63 (breites s, 1H, H-C(4)); 6,39 (s, 2H, H-C(8) und -C(9)); 5,74 (breites s, H-C(6)); 3,83 und 3,74 (je 1s, je 3H, H₃COOC-C(1,3)); 2,57 (se, J = 6,8, 1H, (CH₃)₂CH-C(7)); 1,81 (breites s, 3H, CH₃-C(5)); 1,60 (breites s, 3H, CH₃-C(10)); 1,14 (2 schwach separierte d¹⁰, 6H, (CH₃)₂CH-C(7)). – Bestimmung der G-Werte mit Eu(fod)₃ in CDCl₃: H-C(2) = 12,66, H-C(4) = 8,63, H-C(6) = 1,69, H-C(8) und H-C(9) = 1,30¹¹, CH₃-C(5) = 0,56, CH₃-C(10) = 2,79, CH₃OOC-C(1) und -C(3) = 7,0 und 5,0. – ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄): CH₃OOC-C(1) und -C(2) bei 166,9 (s) und 165,8 (s); C(1) bis C(10a) des Heptalenringes bei 150,1 (s), 145,8 (d), 142,1 (s), 137,2 (d), 135,9 (d), 133,4 (s), 132,0 (d), 129,1 (s), 128,8 (s), 127,6 (s), 124,8 (s) und 121,1 (d); CH₃OOC-C(1) und -C(3) bei 52,1 (q); Alkylseitenketten bei 35,0 (d), 22,8 (q), 22,6 (q), 17,7 (q) und 17,6 (q). – MS: 340,1658 (C₂₁H₂₄O₄; M⁺: 98), 325 (M⁺-CH₃, 21), 309 (M⁺-CH₃O, 16), 300 (M⁺-CH₃-C≡CH, 20), 293,1176 (C₁₉H₁₇O₃; M⁺-(CH₃ + CH₃OH), 19), 281 (M⁺-CH₃OOC, 22), 272,1050 (C₁₆H₁₆O₄; M⁺-(CH₃)₂CH-C≡CH, 36), 256,1441 (C₁₇H₂₀O₂; M⁺-HC≡C-COOCH₃, 61), 242,1283 (C₁₆H₁₈O₂; M⁺-CH₃-C≡C-COOCH₃, 100), 227,1059 (C₁₅H₁₅O₂, 14), 179,0862 (C₁₄H₁₁, 22), 178,0780 (C₁₄H₁₀, 14), 165,0706 (C₁₃H₉, 17).

C₂₁H₂₄O₄ (340,42) Ber. C 74,09 H 7,11 %
Gef. C 73,93 H 7,15 %

3. Cyclische Voltammetrie: Die elektrochemischen Messungen wurden in 1M Tetrabutylammoniumperchlorat-Lösung in Dimethylformamid unter Argon bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Konzentration der Heptalenderivate betrug dabei 5 · 10⁻³ M. Apparatur: Polarecord, Modell E506 mit VA-Scanner, Modell E612 (Metrohm). Die Stromspannungskurven wurden mit einem Speicherosilloskop (Explorer III, Modell 604, Nicolet Instruments Corp.) aufgenommen. Es wurden Versuche mit den folgenden Elektroden durchgeführt: Pt, Glassy-Carbon und hängender Quecksilbertropfen. Letztere Elektrode ergab die besten Resultate. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kolomel-elektrode (SCE). Gegenelektrode war ein Pt-Blech.

¹⁰ Bei -50° werden 2d mit $\Delta\delta$ = 0,02 beobachtet.

¹¹ In Gegenwart von 0,3 Moläquiv. Eu(fod)₃ beobachtet man für H-C(8) und H-C(9) ein AB-System mit J(A,B) = 11,4 Hz.

⁹ Analytische Vorversuche hatten ergeben, dass die Ausbeute an 13 unter diesen Bedingungen maximal 30 % betrug. Daneben waren noch etwa 50 % 10 und eine Reihe weiterer, in kleinen Mengen gebildeter Produkte vorhanden. Bei längeren Erhitzungsdauern nahm die Ausbeute an 13 wieder ab.

Wir danken Herrn F. Nydegger und Herrn Dipl.-Chem. M. Cosandey, Organisch-chemisches Institut der Universität Freiburg i. Ü., für Elementaranalysen bzw. ^{13}C -NMR-Spektren und Herrn W. Bild, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, für die hochaufgelösten Massenspektren. Zu besonderem Dank sind wir Herrn Prof. A. von Zelewsky, Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg i. Ü., für die Zurverfügungstellung der Apparaturen für die cyclische Voltammetrie verpflichtet. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 H. J. Dauben Jr. und D. J. Bertelli: J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 4659.

- 2 E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen und J. F. M. Oth: Angew. Chem. 86 (1974) 777.
- 3 J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, J. Wassen und E. Vogel: Helv. Chim. Acta 57 (1974) 2387.
- 4 H. J. Lindner und B. Kitschke: Angew. Chem. 88 (1976) 123.
- 5 J. Stegemann und H. J. Lindner: Tetrahedron Letters 29 (1977) 2515.
- 6 E. Vogel und J. Ippen: Angew. Chem. 86 (1974) 778.
- 7 E. Vogel und F. Hogrefe: Angew. Chem. 86 (1974) 779.
- 8 K. Hafner, H. Diehl und H. U. Süss: Angew. Chem. 88 (1976) 121.
- 9 A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden und D. M. Rackham: Chem. Rev. 73 (1973) 553.
- 10 K. Müllen: Helv. Chim. Acta 57 (1974) 2399.
- 11 H. Diehl: Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1976).

Homokonjugation und Photoreaktivität in fixierten 1,5-Dien-Gerüsten*

Gottfried Sedelmeier und Horst Prinzbach**

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

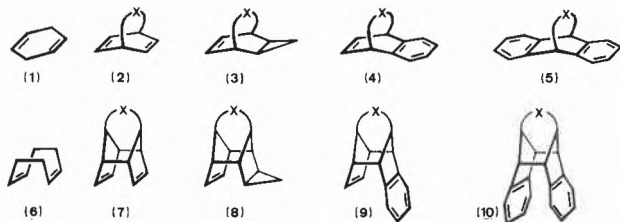
Hans-Dieter Martin

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

Summary

In the case of the recently synthesised tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6-diene (13) with its considerable, PE-spectroscopically determined β -parameter, the photochemical, triplet-sensitised [2+2]-cycloaddition proceeds with preparatively useful selectivity (45–70%). However, despite the large β -parameter of the related homodiene (21), a [2+2]-photocycloaddition is no longer attainable and with the corresponding lower homologue (20) occurs only in very low yield (approx. 6%).

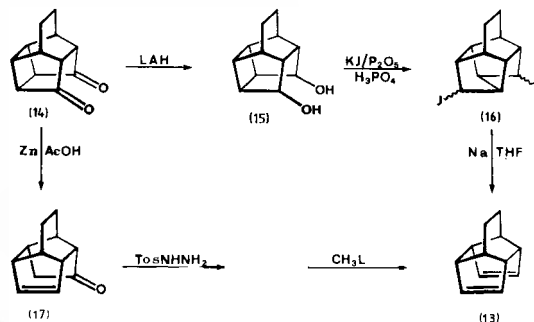
Die durch die Brücke X in ihrer Geometrie systematisch variierten Cyclohexadien-1,4 (1)-Abkömmlinge (2), bzw. die davon abgeleiteten cyclopropan-(3) und benzannelierten Gerüste (4/5) waren ideale Substrate für das Studium photochemischer Reaktionsabläufe [1] und homokonjugativer Effekte [2].



Für Untersuchungen mit gleichartigen Zielsetzungen bieten sich die von Cycloocta-1,5-dien (6) abgeleiteten, in der Brücke X variierbaren Tetracyclen (7) bzw. deren Cyclopropan- (8) und benzannelierte Derivate (9/10) an. Die mit dem «Hypostrophen» (11) [3] begonnene Reihe (7) wird hier mit den höheren Homologen (12) und (13) fortgesetzt [5].



Für die Synthese des Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6-diens (13) wurden zwei vom gut zugänglichen Diketone (14) ausgehende Varianten überprüft: LAH-Reduktion zum sterisch einheitlichen endo-endo-Diol (15) [6], Veresterung mit $\text{KJ}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$ zu einem Gemisch von drei isomeren, nicht getrennten Dijodiden (16) und J_2 -Eliminierung mit Natrium (THF). Dieses an der Synthese des «Homohypostrophens» (12) aus (18) orientierte Verfahren [7] hat den Nachteil, dass die Selektivität der letzten Stufe stark geometrieabhängig ist, und dass im Falle von (13) bestenfalls 15% Ausbeute erreicht werden (mindestens 5 olefinische bzw. gesättigte Kohlenwasserstoffe). Um diese, vermutlich durch die relativ hohe Stabilität des Grundgerüsts (16) verursachte, Komplikation zu vermeiden, wurde in der zweiten Variante die C–C-Spaltung vorverlegt.

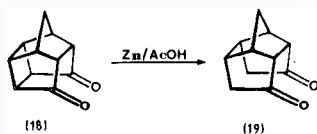


* Eingegangen am 19. Juli 1979.

** Prof. Dr. H. Prinzbach, Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg im Br.

Mit $\text{Zn}/\text{Eisessig}$ entsteht aus (14) – im Gegensatz zur Bildung von (19) aus (18) [8] – das Enketon (17)

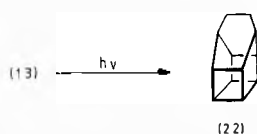
(60–65 %, neben dem Hemiketal [25–30 %]). Über dessen Tosylhydrazon (Schmp. 168 °C, 84 %) gewinnt man mit CH_3Li nach einfacher Aufarbeitung 55 % (13).



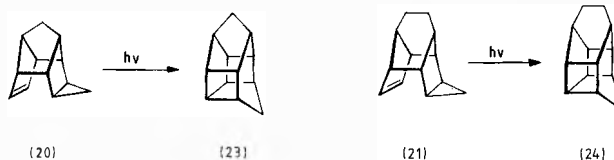
Nach Standardverfahren wurden aus den Dienen (12) und (13) die Homodiene (20) und (21) hergestellt (durch Chromatographie an $\text{AgNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ von Bis-homodienen getrennt).

Die unter den üblichen Annahmen vorgenommene Auswertung der PE-Spektren (Tabelle 2) ergibt für (13) einen etwas grösseren β -Parameter als für (12); in der Größenordnung vergleichbar dem des Norbornadiens [2]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den an Modellen abgeschätzten bzw. berechneten [9] Abstands- und Winkelverhältnissen.

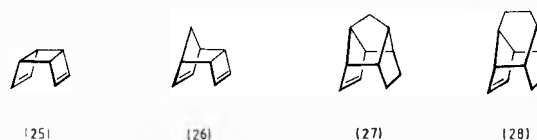
Bei der sensibilisierten Anregung von (12) wurde – anders als bei (11) – eine [2+2]-Cycloaddition zu Homopentaprisman in Ausbeuten von 45–50 % erreicht [7]. Unter gleichen Bedingungen ist die Xanthon- bzw. Aceton-sensibilisierte Anregung von (13) in Benzol deutlich selektiver und erbringt bis 70 % Ausbeute an (22).



Wie üblich bei Photo-[$2\pi + 2\sigma$]-Cycloadditionen unter Beteiligung von nicht durch Acceptorreste substituierten C–C-Doppelbindungen [10], sind auch bei der direkten Anregung der Homodiene (20) und (21) die Konkurrenzreaktionen (Hydrierung, Polymerisation) dominant; in dem Masse, dass bei (20) nur ca. 6 % (23), bei (21) kein (24) gefunden wird.



Die im flexiblen 1,5-Cyclooctadien (6) postulierte Kompensation von direkter Homokonjugation (through-space) und indirekter Hyperkonjugation (through-bond) [11] erfährt in den sterisch fixierten Abkömmlingen (11), (12), (13), (25) und (26) bemerkenswerte, der Variation der geometrischen Parameter angepasste Veränderungen. Die vertikalen Ionisierungsenergien (in eV) sind zusammen mit geschätzten π, π -Transannulardistanzen in der Tabelle 2 angegeben.



Eine Auftrennung der Homo- und Hyperkonjugation kann auf folgendem Weg vorgenommen werden. Der through-space-Effekt, dessen rechnerisch ermittelte Distanzabhängigkeit [3] am Norbornadien (0.85 eV, 2.4 Å) geeicht wird, ist in der π_- - und π_+ -Kurve der Abb. 1 enthalten. Der through-bond-Effekt lässt sich durch einen Parameter δE simulieren, der im Fall einer Cyclobutaneinfachbindung als Transmittor zu 1.1 eV, [13], andernfalls zu 0.6 eV [14] angenommen wird. Daraus resultiert die $\pi_+ - \lambda. \sigma$ -Kurve.

Im Fall von (25) scheint diese Abschätzung die Zuordnung von l.c. 13 b zu bestätigen; unter der Voraussetzung allerdings, dass die through-bond-Destabilisierung von 1.1 eV realistisch ist.

Die absolute Lage der π -Niveaus kann mit Hilfe experimentell bekannter Basisenergien [(27)/(28)] abgeschätzt werden. Wegen IP_{1V} (Cyclopenten) = – 9.1 eV ist – 9.0 eV eine plausible Basis- π -Energie. Mit den

Tabelle 1: ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , τ , J(Hz)) der neuen Verbindungen (Schmp. °C)

(13) (129–131)	3.86 (2-, 3-, 6-, 7-H), 7.60 (9-, 12-H), 7.80 (1-, 4-, 5-, 8-H), 8.12 (10-, 11-H)
(17) (184)	3.77 (dd, 2-H), 3.83 (dd, 3-H), 7.42 (m, 4-H), 7.57 (m, 1-H), 7.66 (m, 8-H), 7.73 (m, 5-H), 7.81 (m, 12-H), 7.88 (d, 7en-H), 7.96 (m, 9-H), 8.04 (dd, 7ex-H), 8.1–8.21 (m, 10-, 11-H). – $J_{1,2} = 3$, $J_{2,3} = 5.5$, $J_{3,4} = 3$, $J_{7\text{ex},8} = 5.5$, $J_{7\text{ex},7\text{en}} = 17.5$
(20) (86–87)	3.96 (m, 5-, 6-H), 7.20 (m, 3-H), 7.57 (d, 4-, 7-H), 7.89 (m, 1-H), 7.95 (dd, 8-, 12-H), 8.52 (s, 2-H), 9.00 (dd, 9-, 11-H), 9.51 (td, 10en-H), 9.65 (td, 10ex-H); $J_{1,8} = 4$, $J_{7,8} = 9$, $J_{8,10\text{en}} = 3.5$, $J_{8,10\text{ex}} = 7.5$, $J_{10\text{en},10\text{ex}} = 5.5$
(21) (63–64)	3.75 (m, 7-, 8-H), 7.65 (d, 6-, 9-H), 8.00 (m, 10-H), 8.15 (dd, 1-, 5-H), 8.25–8.42 (m, 11-, 12-H), 8.60 (m, 13-H), 9.03 (dd, 2-, 4-H), 9.08 (td, 3en-H), 9.51 (td, 3ex-H); $J_{1,9} = 8$, $J_{1,13} = 3$, $J_{2,3\text{en}} = 3.5$, $J_{2,3\text{ex}} = 7.5$, $J_{3\text{en},3\text{ex}} = 5.5$
(22) (178)	6.90 (m, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.20 (m, 1-, 4-, 5-, 8-H), 8.28 (m, 9-, 12-H), 8.32 (m, 10-, 11-H)
(23) (157–159)	7.06 (m, 1-, 2-H), 7.22 (m, 3-, 12-H), 7.29 (m, 5-, 7-H), 7.53 (m, 4-, 8-, 11-H), 7.87 (m, 9-H), 8.59 (d, 6en-H), 8.76 (m, 10-H), 8.93 (td, 6ex-H); $J_{6\text{ex},5} = J_{6\text{ex},7} = 5$, $J_{6\text{en},6\text{ex}} = 12$

Tabelle 2: Ionisierungsenergien (eV) und π/π -Abstände (Å°)

	IP _{1,v}	IP _{2,v}	IP _{3,v}	d _{π,π}	Lit.	ΔE_{π} ber. a)	ΔE_{π} beob.
(11)	8.4	9.2	9.7	2.85 ^{3,9}	3	+ 0.7	0.8
(12)	8.6	8.8	10.2	2.77 ⁹	12	+ 0.15	0.2
(13)	8.6	8.7	9.6	2.6	Fussn. 18	0	0.1
(20)	8.6	9.3	9.6 (?), 9.9	—	—	—	—
(21)	8.6	9.4	9.6	—	—	—	—
(25)	9.08	9.44	9.87	3.05 ⁹	13	+ 0.8	0.36 ^{b)} 0.8
(26)	9.03	9.36	10.46	2.87 ⁹	12	+ 0.3	0.3
(27)	8.75	—	—	—	—	—	—
(28)	8.65	—	—	—	—	—	—

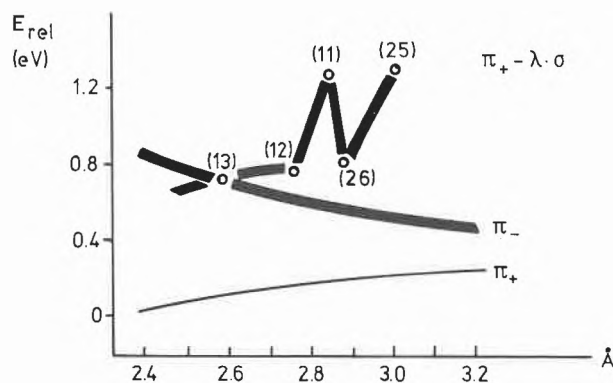
a) + bedeutet: $\pi_+ - \lambda \cdot \sigma$ über π_- b) siehe Lit. [13]. Die hier abgeleitete Differenz von + 0.8 eV stützt die Sequenz $\pi_+ > \sigma > \pi_-$.

Abb. 1: Separation von through-space- und through-bond-Effekten

erwähnten through-bond- und through-space-Parametern lassen sich die beobachteten Spektren befriedigend simulieren (Abb. 2). Bei der Analyse der Cyclo-

propanverbindungen (20) und (21) muss auf eine Separation der beiden Effekte verzichtet werden, da die entsprechenden through-bond-Parameter nicht bekannt sind. Die Ionisierungsenergien von (27)/(28) werden direkt als Basiswerte verwendet, eine evtl. hyperkonjugative Destabilisierung schliessen diese Zahlen bereits ein. Die so angezeigte direkte Überlappung zwischen Dreiring und π -Bindung entspricht grössenordnungsmässig gut den Literaturbeispielen [2, 15] (Abb. 2). Die Erniedrigung der π -Ionisierungsenergien von (27) und (28) durch van der Waals-Transannularspannung mit den C-H-Bindungen liegt in der auch in Isodrinabkömmlingen [15] gefundenen Grössenordnung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. Gleiter für die Aufnahme der PE-Spektren.

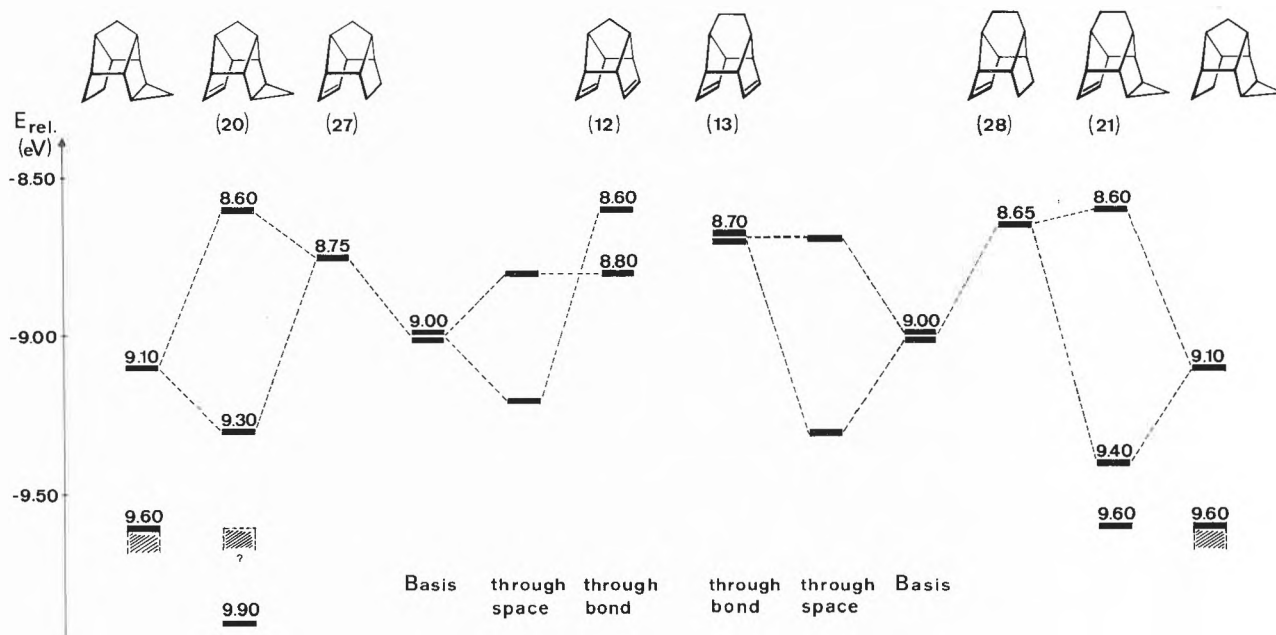


Abb. 2: Orbitalkorrelationsdiagramm

Literatur

- 1 H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, *Angew. Chem.* 90 (1978) 297; zit. Lit.; G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 844, zit. Lit.
- 2 P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin: *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1072; G. Bieri, E. Heilbronner, T. Kobayashi, A. Schmelzer, M. J. Goldstein, R. S. Leight und M. S. Lipton, ebenda 59 (1976) 2657.
- 3 J. S. McKennis, L. Brener, J. S. Ward und R. Pettit: *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 4957; W. Schmidt und B. T. Wilkins, *Tetrahedron* 28 (1972) 5649.
- 4 G. Sedelmeier: Dissertation. Universität Freiburg, 1979.
- 5 Präparative Arbeiten sind im Gange, um die von (11), (12) und (13) abgeleiteten einfach und zweifach benzanellierten Derivate der Reihen (9) bzw. (10) zur Verfügung zu bekommen. Als erstes konnte ausgehend von (12) das Diketon (29), (Schmp. 153 °C) und daraus durch zweifache Decarbonylierung zum Tetraen (Schmp. 107–109 °C) und Dehydrierung die Dibenzoverbindung (30) [(10); X = CH₂] gewonnen werden (Schmp. 157–158 °C) (W.-D. Fessner, G. Sedelmeier und H. Prinzbach; in Vorbereitung).



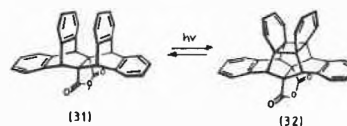
(29)



(30)

Zur Frage der [6+6]-Photocycloaddition in der Reihe (10)

[1] ist bemerkenswert, dass das «Janusenanhydrid» (31) bei direkter Anregung die Addition zu (32) eingeht [4].



- 6 R. C. Cookson, E. Crundwell, R. R. Hill und J. Hudec: *J. Chem. Soc. (London)* 1964, 3062.
- 7 E. C. Smith und J. C. Barborak: *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1433; A. P. Marchand, T.-C. Chou, J. D. Ekstrand und D. v. d. Helm: ebenda 41 (1976) 1438. P. E. Eaton, L. Cassar, R. A. Hudson und D. R. Hwang: ebenda 41 (1976) 1445.
- 8 E. Wenkert und J. E. Yoder: *J. Org. Chem.* 35 (1970) 2986.
- 9 E. Osawa, K. Aigami und Y. Inamoto: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2621.
- 10 H. Prinzbach und D. Hunkler: *Chem. Ber.* 106 (1973) 1804, zit. Lit.
- 11 C. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner: *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen.* 1 (1972/73) 333.
- 12 H.-D. Martin, S. Kagabu und R. Schwesinger: *Chem. Ber.* 107 (1974) 3130.
- 13 a) R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman und H.-D. Martin: *Chem. Ber.* 106 (1973) 28.
b) J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, L. A. Paquette, M. J. Carmody und C. R. Degenhardt: *Theoret. Chim. Acta*, im Druck.
- 14 F. Brogli, W. Eberbach, E. Haselbach, E. Heilbronner, V. Hornung und D. M. Lemal: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1933.
- 15 H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin: *Angew. Chem.* 89 (1977) 111.