

Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 38¹⁾

Vierzehn-Elektronen-Electrocyclisierung des vinylogenen Sesquifulvalens – Phenazulen

Horst Prinzbach^{*a}, Horst Bingmann^a, Andreas Beck^a, Dieter Hunkler^a, Hubert Sauter^b und Erich Hädicke^b

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.^a,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br., und

Hauptlaboratorium und Ammoniaklaboratorium der BASF Aktiengesellschaft^b,
D-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 18. August 1980

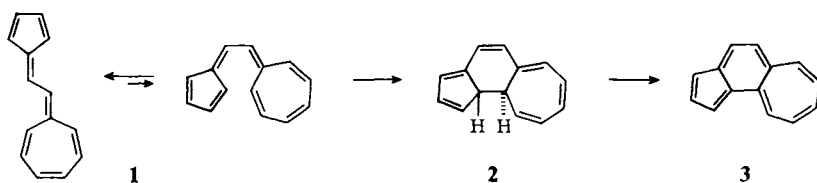
Das vinyloge Sesquifulvalen **1** geht thermisch leicht ($E_a = 100 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log A = 12.0$) und perispezifisch die 14-Elektronen-Electrocyclisierung ein. Unter dem Zwang der sterischen Verhältnisse erfolgt diese – sehr wahrscheinlich ausschließlich – im „symmetrieverbotenen“, konrotatorischen Sinn zum *trans*-10a,10b-Dihydrophenazulen **2a**. Dieses ist wegen der raschen Isomerisierung in die benzoiden 1,8- und 3,8-Dihydrocyclohept[e]indene **12/15** direkt nicht nachweisbar. Die *trans*-Stereochemie in **2a** wird durch Röntgenstrukturanalyse seines 1:1-Addukts mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**20**) bewiesen. Die aus **12/15** hergestellten Benzylidencyclohept[e]indene **28a–c** konnten prototrop nicht zu den Benzylphenazulen **30a–c** isomerisiert werden. Phenazulen-Derivate (**34**) entstehen auch nicht bei der Umsetzung des aus **28a** gewonnenen Kations **31** mit Nucleophilen. Die Phenazulenium-Salze **38/39** sind je nach Gegenion in Lösung (BF_4^- , ClO_4^-) bzw. kristallisiert aus **12 (15)** herstellbar (SbCl_6^- , $1/2 \text{PtCl}_6^{2-}$). Aus dem BF_4^- -Salz wird eine bei -60°C und großem DBN-Überschuß beständige, tiefblaue Verbindung freigesetzt, die oberhalb 0°C bzw. im Kontakt mit SiO_2 oder Al_2O_3 (-60°C) rasch polymerisiert. Es wird argumentiert, daß es sich hierbei um Phenazulen (**3**) handelt.

Cyclic Cross-Conjugated Bond Systems, 38¹⁾

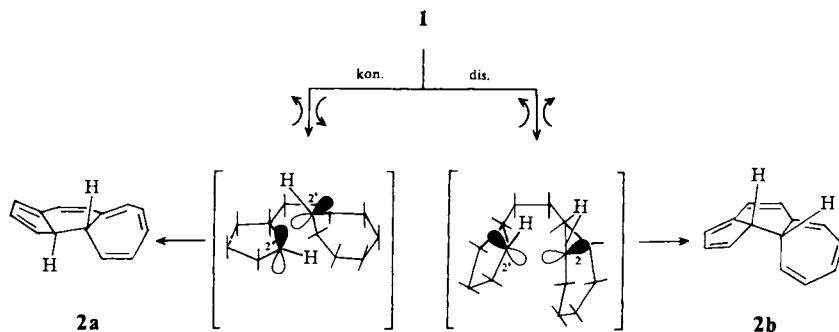
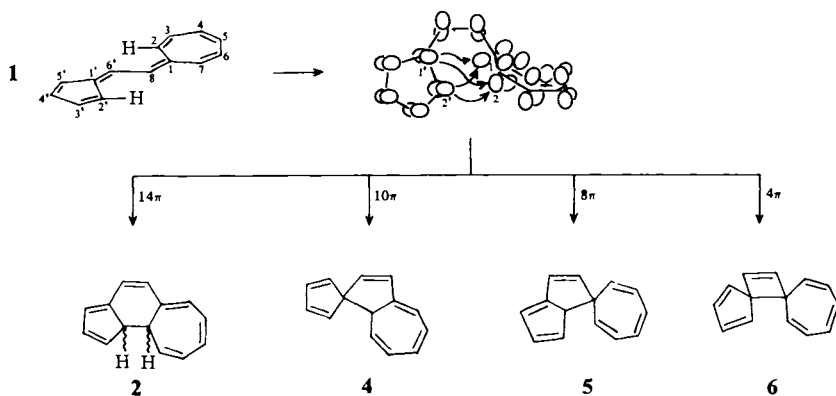
Fourteen Electron Electrocyclisation of the Vinylogous Sesquifulvalene – Phenazulene

The vinylogous sesquifulvalene **1** thermally undergoes 14-electron electrocyclicalisation with ease ($E_a = 100 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log A = 12.0$) and perispecifically. Due to the steric constraints imposed by the system it takes place – almost certainly exclusively – in the “symmetry-forbidden”, conrotatory sense to give *trans*-10a,10b-dihydrophenazulene **2a**. This is rapidly isomerized into the benzenoid 1,8- and 3,8-dihydrocyclohept[e]indenes **12/15** and is therefore not directly detectable. The *trans*-stereochemistry in **2a** is verified by x-ray crystal analysis of its 1:1-adduct with dimethyl acetylenedicarboxylate (**20**). The benzylidencyclohept[e]indenes **28a–c** (obtainable from **12/15**) could not be isomerised prototropically to the benzylphenazulenes **30a–c**. Treatment of the cation **31** (generated from **28a**) with nucleophiles also fails to produce phenazulene derivatives (**34**). The phenazulenium salts **38/39** are, depending on the counteranion, obtainable from **12 (15)** in solution (BF_4^- , ClO_4^-) or crystalline (SbCl_6^- , $1/2 \text{PtCl}_6^{2-}$). From the BF_4^- salt a deep-blue compound is generated which is stable below -60°C and in the presence of a large excess of DBN, but polymerises above 0°C or in the presence of SiO_2 or Al_2O_3 (-60°C). It is concluded, that this blue species is phenazulene (**3**).

Das vinyloge Sesquifulvalen **1** war in der Absicht synthetisiert worden¹⁾, über die α,ω -Elektrocyclisierung zum Dihydrocyclohept[e]inden **2** letztlich zum noch unbekanntem „Phenazulen“ (Cyclohept[e]inden) **3** zu kommen. Diesem präparativen Ziel hat sich die auch von der Theorie aufgeworfene Frage nach der Peri- und Stereoselektivität²⁾ potentiell konkurrierender elektrocyclischer Prozesse überlagert. Die dem Fulvalen **1** in seiner helikal verdrillten *s-cis*-Konformation prinzipiell offen stehenden, wichtigsten Cyclisierungsmöglichkeiten sind im Schema 1 skizziert: die hier angestrebte Sechsringbildung **1** \rightarrow **2** unter Beteiligung sämtlicher 14π -Elektronen; die Fünfringbildung im 10π -Heptafulven-Teil zu **4**³⁾ und im 8π -Fulven-Teil zu **5**⁴⁾ sowie – speziell bei Lichtanregung – die übliche Butadien \rightarrow Cyclobuten-Cyclisierung zu **6**. Ei-



Schema 1



ne Abschätzung der sterischen Verhältnisse an einem Modell für **1** mit leicht wannenartig gewinkeltem Siebenring führt zu folgenden Feststellungen: 1. ohne massive H/H-Wechselwirkung ist in allen Varianten Cyclisierung nur *konrotatorisch* möglich und 2. die stereoelektronischen Verhältnisse der Orbitalüberlappung an den relevanten Zentren sind bei Sechsringbildung (2,2') eindeutig günstiger als bei Fünfring-(1,2',2,1') und Vierringbildung (1, 1'). Speziell bei der 2,2'-Verknüpfung zum *trans*-Isomeren **2a** ist eine effektive antarafaciale Überlappung ohne nachhaltige Störung des π -Perimeters erreichbar. Demgegenüber erfordert die suprafaciale Überlappung zum *cis*-Isomeren **2b** eine massive – bis 90° – Verdrillung im Bereich der zentralen Doppelbindungen. Die nach den theoretischen Konzepten^{2,5)} für Ort und Richtung solcher electrocyclischer Reaktionen maßgebenden Grenzorbitale (FO) wurden von *Michl* und *Jensen* nach einem bewährten SCF-Verfahren⁶⁾ berechnet und sind in Abb. 1 (vgl. Tab. 1, exp. Teil) wiedergegeben *): Mitaufgeführt sind die FO's für das vinyloge Penta-(**7**) und Heptafulvalene (**9**), über deren α, ω -Cyclisierung zu **8** bzw. **10** wir berichtet haben^{7,8)}. Der besonders reizvolle Aspekt im Falle von **1** besteht darin, daß – anders als bei **7/9** – der

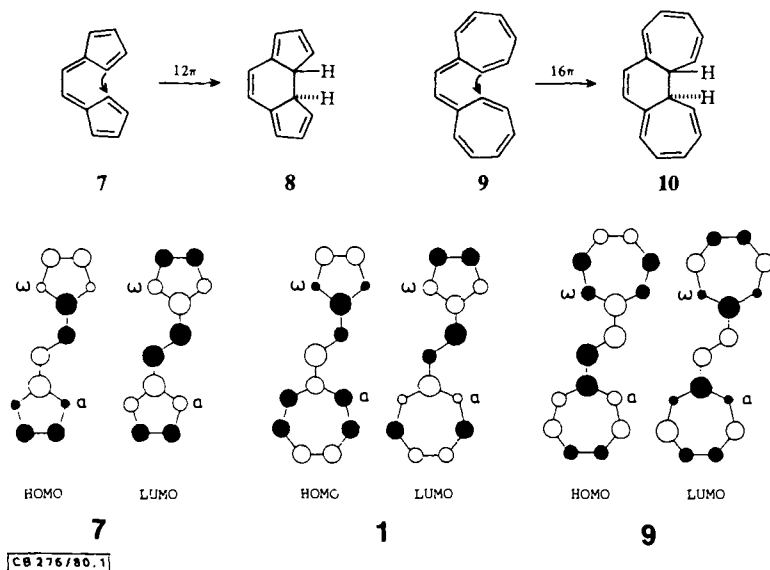


Abb. 1. Grenzorbitale der Fulvadene **1**, **7** und **9**

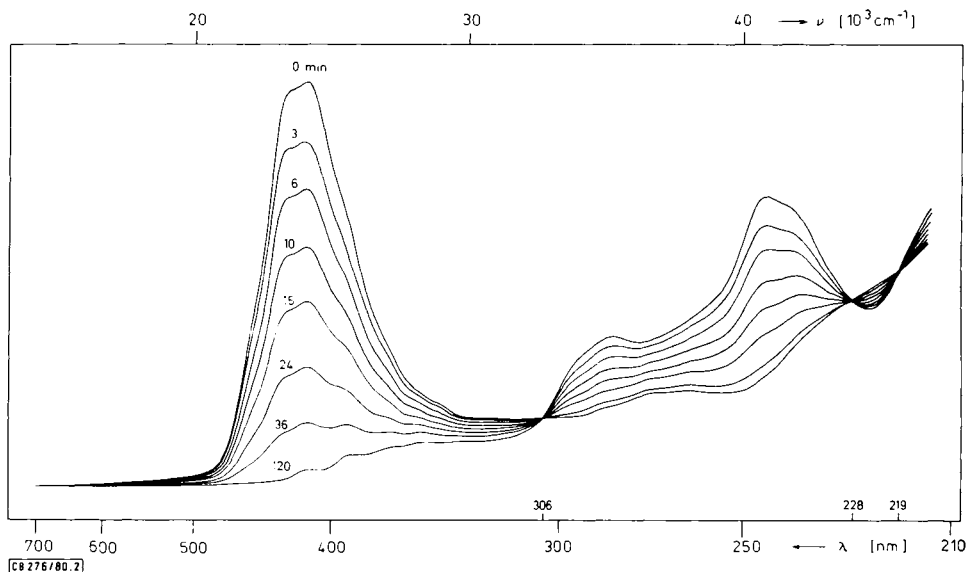
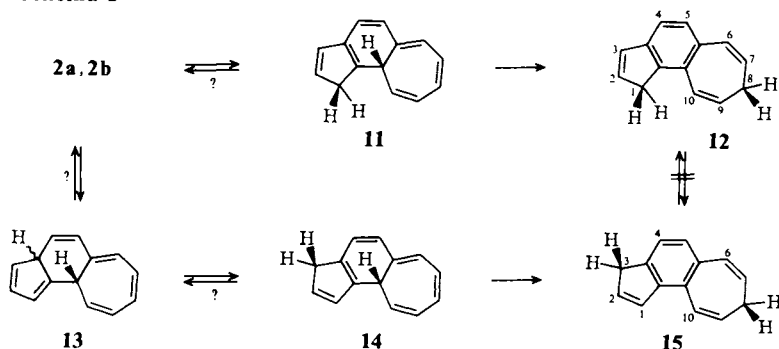
sterisch favorisierte konrotatorische Ringschluß zu **2** laut HOMO/LUMO-Symmetrien sowohl thermisch als auch photochemisch „symmetrieverboten“ ist; mit der Einschränkung allerdings, daß dieses „Verbot“ wegen des sehr kleinen Koeffizienten an C-2'

*) Hinsichtlich der HOMO-Symmetrien liefert die SCF-Rechnung die gleiche Voraussage wie die – zweifellos inkorrekte – Näherung, bei der die Fulvalene (**1**, **7**, **9**) als lineare Polyene betrachtet werden, deren Endzentren (α, ω) jeweils über eine C-C-Einfachbindung sterisch fixiert und somit für eine α, ω -Cyclisierung räumlich günstiger plaziert sind⁷⁻⁹⁾.

ziemlich „locker“ sein sollte. Unter diesem Aspekt ist thermisch die Konkurrenz durch $1 \rightarrow 4$ stärker benachteiligt, die durch $1 \rightarrow 5$ aber „symmetriee erlaubt“.

Es wurde schon darauf hingewiesen⁹⁾, daß **1** weniger als das Sesquifulvalen-Grundgerüst zu intermolekularen Additionen neigt. Es kann deshalb bei Raumtemperatur in kristallisierter Form oder auch in konz. Lösung einige Zeit ohne wesentliche Veränderungen aufbewahrt werden. Oberhalb 50°C indes entfärben sich tief farbige Lösungen (CCl₄, Benzol, Acetonitril) zunehmend rasch. Bei beträchtlicher Variation der Konzentrationsverhältnisse (10^{-1} bis 10^{-4} M) wird in praktisch quantitativer Ausbeute jeweils ein 95:5-Gemisch von 1,8- (**12**) und 3,8-Dihydrocyclohept[e]inden (**15**) isoliert. **12** und **15** sind die benzoiden Endprodukte von [1,5]-H-Verschiebungen im Fünf- und Siebenring von **2a** oder auch **2b**. Hierfür sind in Schema 2 mit **11**, **13** und **14** nur die un-

Schema 2

Abb. 2. UV/VIS-Verfolgung (Isooctan, 80°C) der Umwandlung **1** → **12** (15)

erläßlichen Zwischenstufen skizziert. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an Indenverbindungen¹⁰⁾ gehen **12** und **15** unter den gegebenen Bedingungen nicht

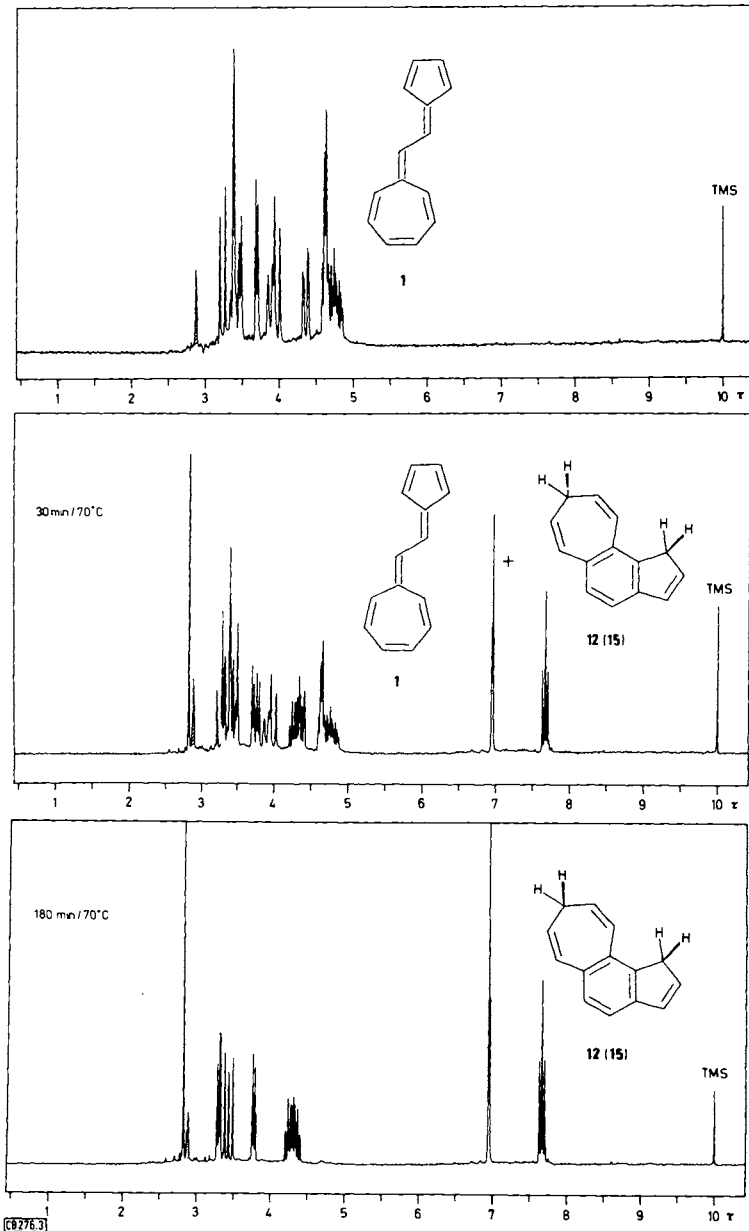
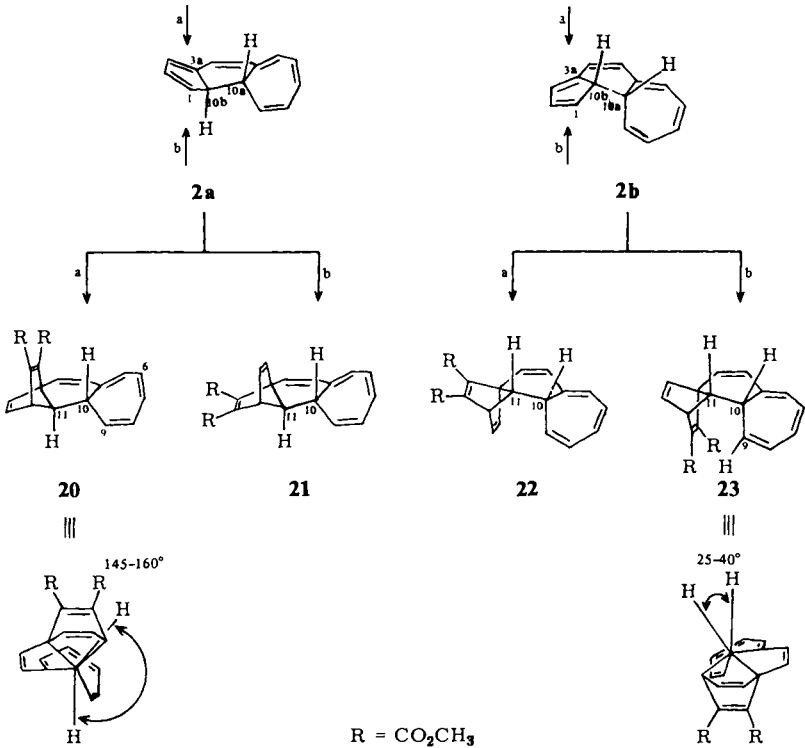
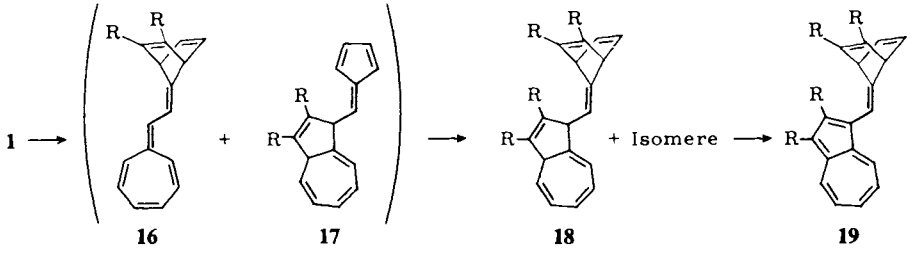


Abb. 3. ¹H-NMR-Kontrolle der Reaktion **1** → **12** (**15**)
(CDCl₃, ca. 2 · 10⁻² M, FT-Technik, 180 MHz)

ineinander über. Spektrometrisch oder chromatographisch (DC) ist kein Zwischenprodukt (z. B. **11**, **13**, **14**) nachweisbar. So weist die bei 80°C in Isooctan durchgeführte UV/VIS-Kinetik (Abb. 2) nur die Absorptionskurven von **1** und **12** aus, mit sauber ausgebildeten isosbestischen Punkten bei 306, 228 und 219 nm. Auch bei der ¹H-NMR-spektrometrisch verfolgten Thermolyse einer hochverdünnten (70°C, ca. 2 · 10⁻³ M, FT) CDCl₃-Lösung (Abb. 3) sind nur **1** und **12** unterscheidbar, wobei laut Integration **12** in dem Maße zunimmt, wie **1** abnimmt. Damit ist auch der Anteil höhermolekularer Produkte auf wenige Prozent beschränkt. **15** ist neben **12** nur im Hochfeld-¹H- (360 MHz), nicht aber im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) erkannt worden. Soweit die Signale sich nicht überlagern, haben sie erwartungsgemäß sehr ähnliche chemische Verschiebungen und Multiplizitäten. Die Zuordnung basiert deshalb vor allem auf der Feststellung, daß das C-1-Signal bei **12** keine Fernkopplung mit 4-H erkennen läßt. Zwar fehlt die Gegenprobe, doch sollte eine solche Kopplung für **15** (C-3, 4-H) auf Grund von Vergleichsmessungen¹¹⁾ gut erkennbar sein. Die kinetischen Daten der Umwandlung **1** → **12** wurden in einer entgasteten C₆D₆-Lösung bestimmt; hier sind unter Hochfeldbedingungen (180 MHz) auch einzelne Signale von **12** (vgl. Abb. 3) soweit getrennt, daß die Integration für die Abnahme von **1** und Zunahme von **12** recht übereinstimmende Werte liefert. Sie gehorchen bei weitgehendem Umsatz dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und wurden in üblicher Weise ausgewertet: $E_a = 100 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\log A = 12.0$ ($\Delta H^* = 98 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^* = -26 \pm 5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Diese Werte dürften dem Cyclisierungsschritt **1** → **2**, der sicherlich höchsten Schwelle auf dem Weg von **1** zu **12** (**15**), zukommen; da die nachfolgende Aromatisierung zweifellos sehr viel leichter ist (s. unten), versteht es sich, daß das Primärprodukt **2** unter den Reaktionsbedingungen keine direkt erfaßbare Stationärkonzentration erreicht. Deshalb bleibt auch offen, ob der Schritt **1** → **2** reversibel ist und wie sich die relativen thermodynamischen Stabilitäten von **1** und **2** verhalten. Gleichzeitig geht auch die Information bezüglich der Stereochemie der Cyclisierung (zu **2a** oder **2b**) verloren. **2a** bzw. **2b** sollte deshalb über eine Diels-Alder-Addition abgefangen werden. Hierfür bot sich Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) an, welcher – anders als Tetracyanethylen (TCE) oder *N*-Phenyl-1,2,4-triazolindion (*N*-PTd) – mit **1** nur sehr langsam reagiert und sich z. B. mit den ähnlich tordierten Cyclopentadien-Einheiten in **8** schon bei 20°C rasch und stereospezifisch umgesetzt hatte.

Bei der Thermolyse von **1** in Gegenwart von einem zunehmenden Überschuß an ADM läßt sich die Bildung von **12** in der Tat immer besser unterdrücken; bei ca. 500fach molarem Überschuß ADM enthält das i. Vak. konzentrierte ölige Reaktionsprodukt laut DC neben restlichem ADM und ADM-Oligomeren mindestens fünf Komponenten, die an Kieselgel getrennt werden können. Nach sehr wenig **12** (**15**) (ca. 3%) und wenig restlichem ADM wird in der dritten, sehr kleinen (<1%), gelbfarbigen Fraktion ($\lambda_{\text{max}} = 450, 438 \text{ nm}$) ein nur in Lösung haltbares, rasch unter Aufhellung polymerisierendes Produkt eluiert (eventuell **17** oder Tautomere). Aus der vierten Fraktion (ca. 30%) wird eine farblose kristallisierte Verbindung der Zusammensetzung C₂₀H₁₈O₄ (1:1-Addukt), aus der fünften eine Spur (<1%) einer wiederum nicht identifizierten blaßviolett Substanz ($\lambda_{\text{max}} = 346 \text{ nm}$; eventuell **16**), aus der sechsten (ca. 30%) ein oxidationsempfindliches gelbliches Öl der Zusammensetzung C₂₆H₂₄O₈ (1:2-Addukt) isoliert.



Das zuletzt eluierte 1:2-Addukt erwies sich als ein Gemisch von mehreren Isomeren, die laut Kontrollexperiment nicht aus dem 1:1-Addukt hervorgegangen sind. Das 1:1-Verhältnis von Gerüst- zu Ester-CH₃-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum sowie die Lage der einzelnen Signalgruppen, vor allem aber die rasche und tiefe Verfärbung an der Luft ließen vermuten, daß es sich dabei um 18, das [4 + 2] (16)/[8 + 2] (17)-Bisaddukt an 1 bzw. H-Verschiebungs-Isomere davon handelt. Im Einklang damit führt die Oxidation mit aktiviertem Mangandioxid (Benzol, 80 °C, 2 h)¹² in 90proz. Ausbeute zu einem einzigen Produkt, dem tiefgrün schimmernden, kristallisierten Azulen-Derivat 19. Die mechanistisch begründete Stellung der Substituenten in 19 spiegelt sich in typischer Weise z. B. in den ¹H-NMR-Spektren wider; bei der Konstitutionsermittlung steuerten entsprechende Azulenester¹³ brauchbare Vergleichsdaten bei.

Bei dem kristallisierten, sterisch einheitlichen und thermisch beständigen 1:1-Addukt (Schmp. 74 °C) handelt es sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse in der Tat um ein [4 + 2]-Addukt an den Cyclopentadienring in **2a** bzw. **2b**. Dabei ist die Seite des Angriffs (a, b) (**20/21** bzw. **22/23**) für die Unterscheidung von **2a** und **2b** zuerst einmal unerheblich. Der hierfür maßgebliche Torsionswinkel zwischen 10-H und 11-H von **20/21** bzw. **22/23** ist zwar wegen der Beweglichkeit des Siebenrings nicht genau festlegbar, doch schienen für **20**–**23** Konformationen mit Torsionswinkeln von 145–160° bzw. 25–40° realistisch zu sein. Der $J_{10,11}$ -Wert von 10.0 Hz spräche dann sehr viel eher für **20/21** als für **22/23**. Zum selben Schluß und gleichzeitig zur Entscheidung zugunsten von **20** gegenüber **21** zwingt auch das Ergebnis einer Studie mit dem $\text{Eu}(\text{DPM})_2$ -Verschiebungsreagenz. Bei einer an der starken Verschiebung von Ester- CH_3 - und 12-H-Signal erkennbaren Komplexierung durch die Estergruppen wird als herausragendes Indiz das 10-H-Signal wesentlich stärker beeinflusst als das 11-H-Signal. **2a** addiert demnach ADM in der von **8** bekannten Weise ausschließlich von der a-Seite¹⁴⁾.

Die Struktur des Addukts **20** wurde durch Röntgenstrukturanalyse voll bestätigt. Darin wird der Torsionswinkel $\text{H}(10) - \text{C}(10) - \text{C}(11) - \text{H}(11)$ mit 155.7° an der oberen Grenze des ursprünglich am Modell abgeschätzten Betrages (145–160°)⁹⁾ gefunden. Zweifelsfrei ist jetzt auch die Addition von ADM an der a-Seite in **2a**¹⁴⁾.

Abb. 4 zeigt den Aufbau von **20**. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2, die besten Ebenen durch Atomgruppen und ihre Interplanarwinkel in Tab. 3 angegeben (siehe exp. Teil). Es wurden keine intermolekularen Abstände gefunden, die kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind.

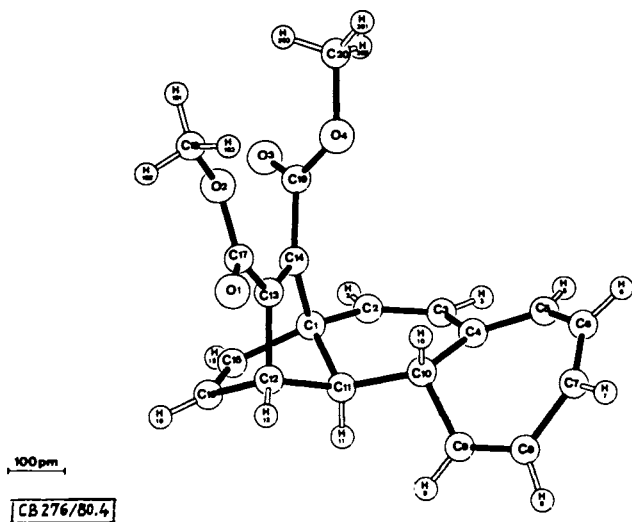


Abb. 4. Struktur von **20**

Der Cycloheptatrienring weist die für Tropilidenverbindungen^{15–17)} bekannte Bindungsalternanz auf. Die Atome im Bereich der Doppelbindungen ($\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C}$) sind bis auf 4 pm koplanar und haben kleine Torsionswinkel (Mittelwert der Beträge 7°),

knicken jedoch an den Einfachbindungen (gemittelte Beträge der Torsionswinkel $C=C-C=C$ bzw. $C-C-C=C$ 30 bzw. 64°) stark ab.

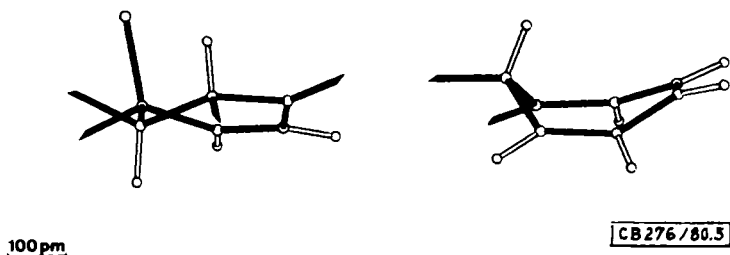


Abb. 5. Konformation des Cyclohexen- und des Cycloheptatrienringes in **20**

Die Konformation des Siebenrings (Abb. 5) läßt sich durch drei Ebenen (Ebenen I bis III in Tab. 3) beschreiben und zeigt alle Merkmale einer Wanne mit Interplanarwinkeln von 25 und 52° . Diese Wanne hat eine angenäherte Spiegelsymmetrie (C_s) mit Abweichungen von 24 bzw. 25 pm der gespiegelten Atome C(4) und C(5) von den Atomen C(9) und C(8). Der zentrale Cyclohexenring ist durch zwei Ebenen mit den Atomen C(1), C(2), C(3) und C(4) bzw. C(3), C(4), C(10) und C(11) charakterisiert. Diese 1,3-diplanare Form („screw-boat“¹⁸⁾) hat eine C_2 -Symmetrie mit einer zweizähligen Drehachse durch die Mitte der Bindungen C(1)–C(11) und C(3)–C(4). Die Abweichungen von dieser Symmetrie betragen $3-20$ pm. Die Gegenüberstellung der für Cyclohexen berechneten¹⁹⁾ und der hier gefundenen Torsionswinkel (Abb. 6) bestätigt die Beschreibung als verzerrtes „screw-boat“.

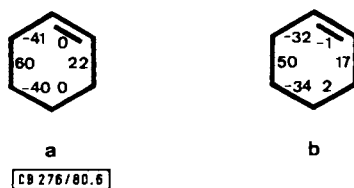


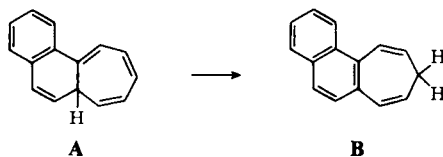
Abb. 6. Berechnete (a) und gefundene (b) Torsionswinkel der „screw-boat“-Konformation in **20**

Beim Norbornadienbicyclus stimmen die geometrischen Parameter weitgehend überein mit den Werten anderer Röntgenstrukturanalysen²⁰⁾ mit der gleichen Untereinheit.

Ohne Erfolg blieben unsere Bemühungen, in **1** durch direkte oder indirekte Anregungen eine überschaubare photochemische Reaktion auszulösen. Dennoch ist letztlich natürlich nicht ausgeschlossen, daß eine rasch umgekehrte Photocyclisierung **1** \rightarrow **2** stattfindet. Nach jüngsten Befunden gilt das Gleiche auch für das Heptafulvalen **9**⁸⁾.

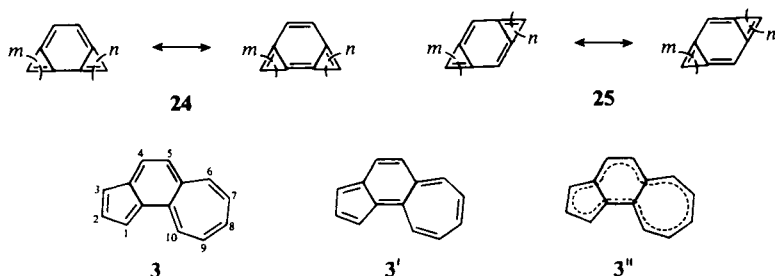
Mit der Struktur **20** ist gesichert, daß – wenigstens in dem durch die Ausbeute an **20** festgelegten Ausmaß – die Cyclisierung von **1** im sterisch eher plausiblen, aber „symmetrieverbotenen“, konrotatorischen Sinn zum *trans*-Produkt **2a** erfolgt; allerdings nur, sofern der Einwand ausgeräumt werden kann, daß – vgl. Schema **2** – **2a** durch (mindestens zweifache) [1,5]-H-Verschiebung über **11** aus dem primär gebildeten *cis*-

Isomeren **2b** hervorgeht. Da bei der ADM-Adduktbildung nur noch wenige Prozent an **12** (**15**) gefunden werden – sie sind unter den Reaktionsbedingungen beständig –, hätte dies zur Voraussetzung, daß die H-Verschiebung **11** → **2a** sehr viel schneller ist als der „Aromatisierungsschritt“ **11** → **12** und daß **2b** oder **11** (**13**, **14**) nicht mit ADM abgefangen werden können, z. B. weil sie viel langsamer als **2a** mit ADM reagieren oder weil sie im sigmatropen Gleichgewicht stark benachteiligt sind. Die Selektivität und sterische Einheitlichkeit der Adduktbildung mit **2a** (oder **9**) belegen in der Tat eine sehr große Dien-Reaktivität dieser Tautomeren; die Annahme bezüglich der relativen H-Verschiebungsgeschwindigkeiten in **11** ist aber äußerst unwahrscheinlich. Bei Aktivierungsbarrieren von 90 – 110 bzw. 109 – 118 kJ · mol⁻¹ für die [1,5]-H-Verschiebung in alkylierten Cyclopentadienen²¹⁾ bzw. Tropolidenen²²⁾ ist der Siebenringwasserstoff in **11** – bei keinerlei offenkundiger sterischer Benachteiligung – dadurch enorm aktiviert, daß ein guter Teil der Indenresonanzenergie im Übergangszustand gewonnen wird. Ein akzeptables Modell für **11** → **12** ist die [1,5]-H-Verschiebung **A** → **B**, für welche *Dürr* et al.²³⁾ einen E_a -Wert von 85 ± 2 kJ · mol⁻¹ bestimmt haben.



„Phenazulen“ (**3**)

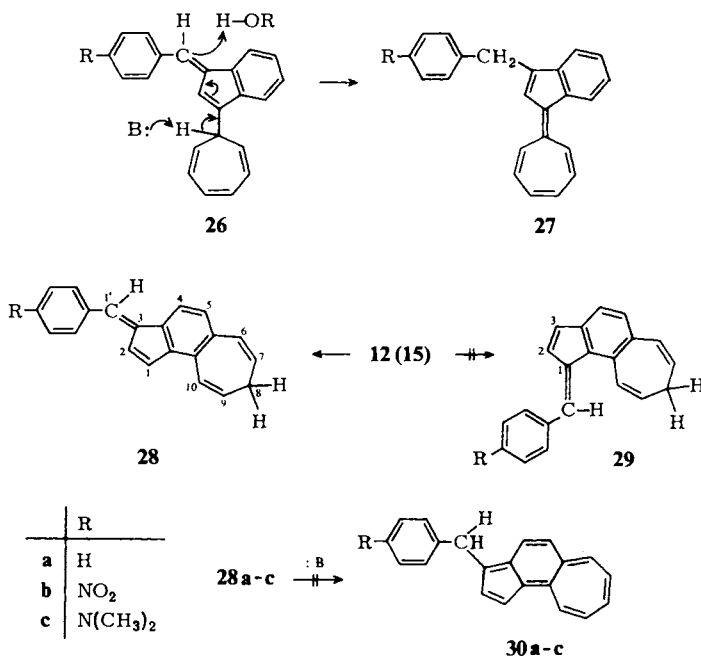
„Phenazulen“, das eingangs angesprochene Zielmolekül **3**, gehört zur Klasse der angular anellierten indacenoiden π -Perimetermoleküle **24** ($m = 2$, $n = 3$)²⁴⁾. Zur Frage der mit dieser speziellen Topologie verbundenen Elektronendichteverteilung bzw. Bindungslokalisierung liegen zahlreiche theoretische Arbeiten vor; für **3** mit dem Tenor, daß es eher als die 12π - und 16π -Homologen **24** ($m = n = 2$ bzw. $m = n = 3$) durch



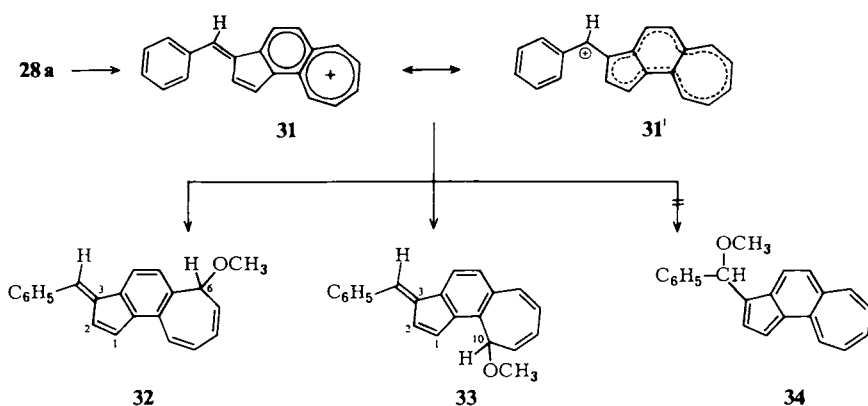
14π -Elektronendelokalisierung stabilisiert („aromatisch“, **3''**) sein sollte, mit einer im Fünfring höheren lokalen Elektronendichte als im Siebenring^{24,25)}. Der Trivialname „Phenazulen“ bringt diese Verwandtschaft zu Phenanthren (14π , angular Anellierung) bzw. Azulen („nicht-alternierende“ Überbrückung des Perimeters, Basizität, Dipolmoment) zum Ausdruck⁹⁾. Nur in u. W. einer Rechnung wird einem Gleichgewicht zwischen den chinoiden Konfigurationen **3/3'** (Bindungsverschiebung) der Vorzug vor

3' gegeben²⁶). Experimentell konnte in den Versuchen zur Synthese der eindeutig chironiden 12π -/ 16π -Gerüste **24** ($m = n = 2$; $m = n = 3$), z. B. durch Dehydrierung von Vorstufen wie **8** und **10**, keinerlei direktes Indiz für das Auftreten dieser an ihrer Farbigkeit auch in extremer Verdünnung erkenntlichen Polyene erbracht werden^{7,8}). Was immer das Ausmaß der zusätzlichen Stabilisierungsenergie in **3'** sein würde, es mußte mit hoher Empfindlichkeit gegenüber elektrophilen (C-1) und nucleophilen Reagentien (C-10)²⁵) und hoher Dimerisierungs-(Polymerisierungs-)neigung gerechnet werden; um so mehr, als **3** mit beträchtlicher σ -Spannung belastet sein würde. So kann nicht verwundern, daß bisherige Versuche zur Synthese von **3** und einfacher Derivate erfolglos geblieben waren²⁷). Erst nach massiver Stabilisierung u. a. durch Cyanreste im Fünfringteil von **3** hatten erste Derivate isoliert werden können²⁸). Ähnliche Erfahrungen liegen für die linear anellierte Gerüste **25**, insbesondere auch für das 14π -„Anthrazulen“^{29a}) und das 16π -*s*-Tropazen^{29b}), vor. Durch Hafner et al.³⁰) ist nur das *s*-Indacen (**25**, $m = n = 2$), als hochreaktive Molekel, bekannt geworden.

Es war die Verfügbarkeit der Dihydrovorstufen **12** (**15**), die uns das Phenazulen-Problem noch einmal aufgreifen ließ. In Anlehnung an die Herstellung der Benzosesquifulvalene **27** durch basenkatalysierte Isomerisierung der Cycloheptatrienyl-benzofulvene **26**³¹) wurde zuerst ein Zugang zu den voraussichtlich stabileren Alkylphenazulen **30** über die Cycloheptabenzofulvene **28** gesucht. Diese eventuell reversible prototrope Umwandlung des „benzoiden“ Inden- zum „nichtbenzoiden“ Phenazulen-Gerüst wäre gleichzeitig ein Indiz für deren relative Stabilität. Die Fulvene **28a-c** sind durch konventionelle Kondensation (methanolische KOH-Lösung, 0–20°C) von **12** (**15**) mit den zugehörigen Benzaldehyden erhältlich. Laut DC-, ¹H- und ¹³C-NMR-

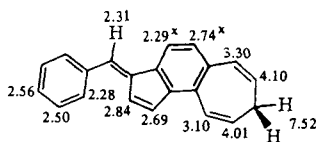


Kontrolle³²⁾ treten die sterisch ungünstigeren Isomeren **29a** – **c** nicht auf. Für die Unterscheidung überzeugend ist, daß in den ¹³C-NMR-Spektren – vgl. **12** – keine Kopplung von C-1 mit einem Proton des Benzolringes festgestellt wird. In **29a** – **c** müßte die Kopplung $J_{C-3,4-H}$ mehrere Hz betragen¹¹⁾. Die in **28** formulierte, auch sterisch plausible *E*-Konfiguration an der externen C=C-Doppelbindung ist durch $J_{C-2,1'-H} = \text{ca. } 9 \text{ Hz}$ gesichert. Anders als die Analogen **26** sind die Fulvene **28a** – **c** jedoch unter den Bedingungen ihrer Herstellung bzw. auch bei deutlich höheren Reaktionstemperaturen (100 °C) beständig. In deuteriertem Medium (CH₃OD, CH₃ONa) findet allerdings auch kein H/D-Austausch statt, so daß ein Rückschluß auf die relativen Stabilitäten nicht möglich ist. Der Einsatz sehr starker Basen, wie sie z. B. für die Metallierung von Benzotropiliden³³⁾ notwendig sind, verbietet sich wegen deren Reaktivität gegenüber Fulvenen.

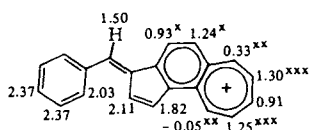
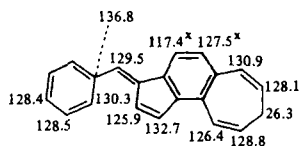


Im Gegensatz zur Deprotonierung ist die Hydrid-Eliminierung (Trityltetrafluoroborat, CHCl₃/CH₂Cl₂, 0 °C) aus dem Fulven **28a** unproblematisch (bei **28b, c** wird nur Polymerisation beobachtet). An dem in Lösung nur beschränkt haltbaren, als schwarzbraunes BF₄[−]-Salz aber isolierbaren Kation **31** interessiert, ob die Phenazulenylphenylmethyl- (**31'**) neben der Benzotropylum-Grenzformel (**31**) soweit zum Resonanzhybrid beiträgt, daß bei kinetischer Steuerung nucleophile Partner – wenigstens in Konkurrenz – in der Benzylposition unter Ausbildung der Phenazulene **34** addiert werden. Der Vergleich der ¹H- und deutlicher noch der ¹³C-chemischen Verschiebungen von **28a** und **31** mit denen des Benzotropylum- (**35**)³⁴⁾, Diphenylmethyl- (**36**)³⁵⁾ und Guaiazulenylphenylmethyl-Kations (**37**)³⁶⁾ läßt absehen, daß die Ladungsdelocalisierung in die Benzylposition (**31'**) relativ geringfügig ist, so daß **31** in erster Näherung als Benzotropylum-Kation gelten kann. Dafür spricht auch die gegenüber den Rechnungen²⁵⁾ kurzwellige UV/VIS-Absorption (s. exp. Teil), welche abgesehen von der längstwelligen Schulter (560 nm) starke Ähnlichkeit mit der Absorption sowohl von **28a** als auch von **32** erkennen läßt. Dementsprechend werden bei der Umsetzung einer tiefroten Acetonitril-Lösung von **31** z. B. mit dem CH₃O[−]-Nucleophil unter Aufhellung nach schwachgelb auch nur die aus der Addition an C-6 und C-10 resultierenden Inden-Derivate **32/33** gefunden (während **37** die gleichen Nucleophile quantitativ in der

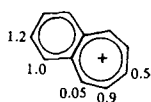
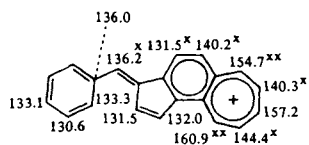
Benzylposition addiert). Im Hinblick auf die nicht quantitative Ausbeute an **32/33** (71%) und die unten belegte extreme Instabilität des Grundgerüsts **3** kann freilich nicht ausgeschlossen werden, daß daneben auch das – rasch zersetzte – Phenazulen **34** entstanden war.



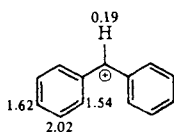
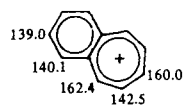
28a



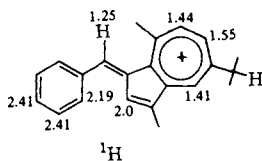
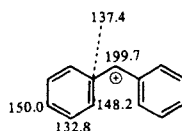
31



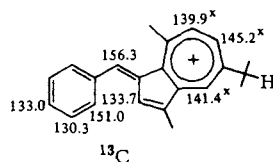
35



36



37



Beim Bemühen, entsprechend **31** die unsubstituierten Phenazulenium-Kationen **38/39** durch Hydrid-Eliminierung aus **12 (15)** zu gewinnen, traten Schwierigkeiten dadurch auf, daß diese Kationen als Tetrafluoroborate instabil sind und auch in verdünnter Lösung bei 20 °C nur kurzzeitig überleben. Nach Konzentrierung der Reaktionslösung oder nach Ausfällen mittels Ether findet man nur Polymere. **38a/39a** können deshalb neben Triphenylmethan in Lösung ¹H-NMR-spektroskopisch nur unvollständig charakterisiert werden³⁷⁾. Die Hexachloroantimonate **38b/39b** hingegen sind im Festzustand ziemlich beständig. Die in Lösung schwerlöslichen (CF₃CO₂H, CH₂Cl₂, H₂SO₄) bzw. zersetzlichen (DMF, DMSO, CD₃CN) Salze ließen sich in der früher be-

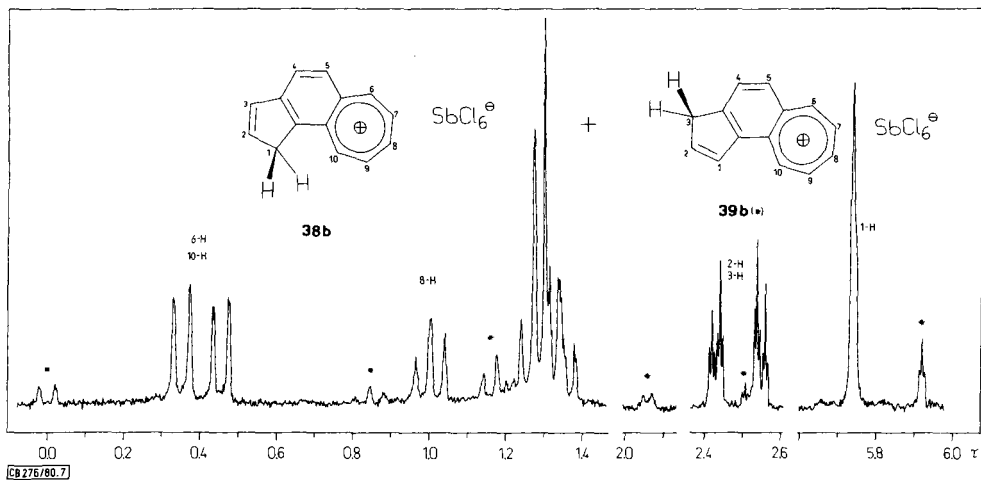
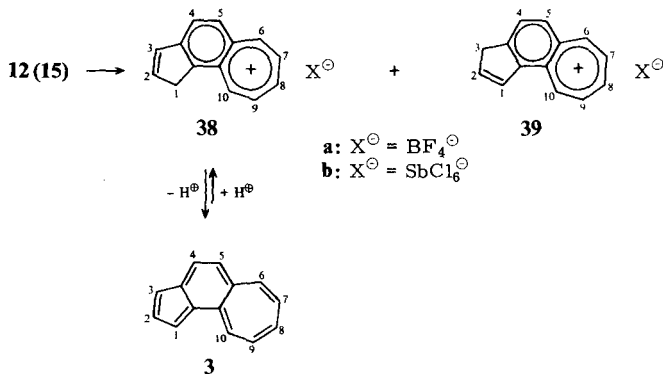


Abb. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, $\text{AsCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$) der Kationen **38b/39b**

währten Lösungsmittelkombination $\text{AsCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ³⁸⁾ $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch voll analysieren (Abb. 7). Die Ähnlichkeit hinsichtlich der chemischen Verschiebungen mit **31** weist einmal mehr darauf hin, daß in letzterem der zusätzliche Benzyliden-Teil für die Ladungsverteilung eher unerheblich ist. Diese rein isolierbaren SbCl_6^{\ominus} -Salze – wie auch die Hexachloroplatinate – sind aber, wie in anderen Fällen, für die Freisetzung von **3** ungeeignet. Wegen der sehr geringen Löslichkeit muß heterogen gearbeitet werden, d. h. es gelingt nicht, das sehr säureempfindliche **3** schnell genug aus der Umgebung der Lewis-Säuren **38b/39b** zu entfernen³⁹⁾. Es mußte deshalb auf die instabilen und nur in der ursprünglichen Reaktionslösung zur Verfügung stehenden Tetrafluoroborate **38a/39a** zurückgegriffen werden. Um deren Eigenpolymerisation bestmöglich auszuschließen, wurden ca. 10^{-3} M Lösungen von **38a/39a** eingesetzt. Rührt man diese bei 0°C unter effizienter Verteilung in die Lösung eines ca. 10fachen Überschusses an Diazabicyclononen (DBN) in CH_2Cl_2 ein, so tritt momentan eine tiefblaue Farbe auf (Abb. 8), die bei -60°C über Tage unverändert bleibt, gegenüber Sauerstoff stabil ist, beim Aufwärmen auf ca. 0°C aber kontinuierlich aufhellt. Der große Basenüberschuß

ist essentiell für die Nachweisbarkeit und für die Existenz dieser als **3** angesprochenen blauen Komponente; bei Einsatz von nur 1–2 Äquivalenten Base fallen nur farblose Polymere an, ohne daß auch nur kurzzeitig eine Blaufärbung der Reaktionslösung erkennbar wäre. Trotz der thermischen Labilität von **3** ist es nicht vorteilhaft, die Deprotonierung bei tieferen Temperaturen vorzunehmen. Die Ausbeute an **3** (Farbintensität) nimmt vielmehr mit fallender Reaktionstemperatur so drastisch ab, daß bei -50°C keine Blaufärbung mehr auftritt. Die darin manifestierte Notwendigkeit der raschen Umwandlung **38** (**39**) \rightarrow **3** deckt sich mit der oben schon konstatierten extremen Empfindlichkeit von **3** gegenüber elektrophilen Reagentien. Daran scheiterten auch alle Bemühungen, **3** chromatographisch in reiner Lösung zu gewinnen. Beim Aufbringen der Reaktionslösung bei -60°C unter Luftausschluß auf kurze Säulen von Kieselgel oder Aluminiumoxid (bas., Akt. Stufe III), verschwindet die blaue Farbe praktisch momentan im Kontakt mit dem Trägermaterial. In Abwesenheit direkt gemessener NMR-Daten ist ein wichtiger Hinweis auf das Vorliegen von **3** der Befund, daß beim Einrühren der blauen Lösung in überschüssige Trifluoressigsäure bei -60°C laut Elektronenspektrum die konjugaten Säuren **38/39** unter partieller Polymerisation zurückgebildet werden. In Abb. 8 ist das bei 0°C qualitativ in der Originalreaktionslösung registrierte Elektronenspektrum von **3** skizziert. Vor allem im sichtbaren Bereich von den andern,

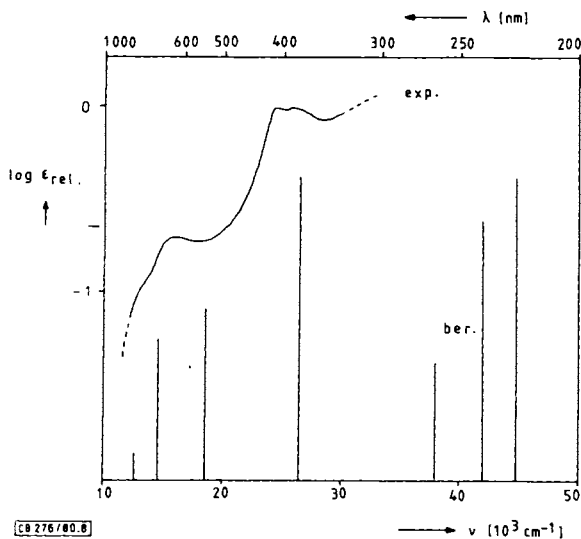


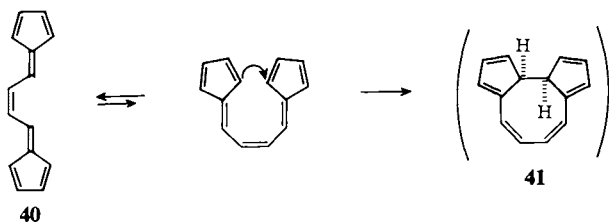
Abb. 8. Elektronenspektrum von **3** (exp. und ber.)

gewichtigeren Komponenten (Triphenylmethan, DBN, DBN-HBF₄) weitgehend untangiert, ist der Vergleich mit dem von Zahradnik et al.²⁵⁾ berechneten (LCI) Spektrum sicherlich gerechtfertigt. Die im berechneten Spektrum postulierte Ähnlichkeit von **3** mit Azulen wird, so gut wie erwartet werden kann, bestätigt. Da die ¹H- und ¹³C-NMR-Parameter mehr Information bezüglich der Elektronendichteverteilung (**3**, **3'**, **3''**) erwarten ließen, haben wir uns intensiv um diese Daten bemüht. Bei -60°C und FT-Bedingungen konnte selbst das ¹H-NMR-Spektrum wegen der extrem niedrigen Kon-

zentration an **3** ($<10^{-3}$ M) nicht registriert werden. Auch Abfangreaktionen sind nicht gelungen. So reagiert **3** bei -60°C nicht mit TCE; bei 0°C ist Adduktbildung bzw. Substitution neben Polymerisation nicht feststellbar.

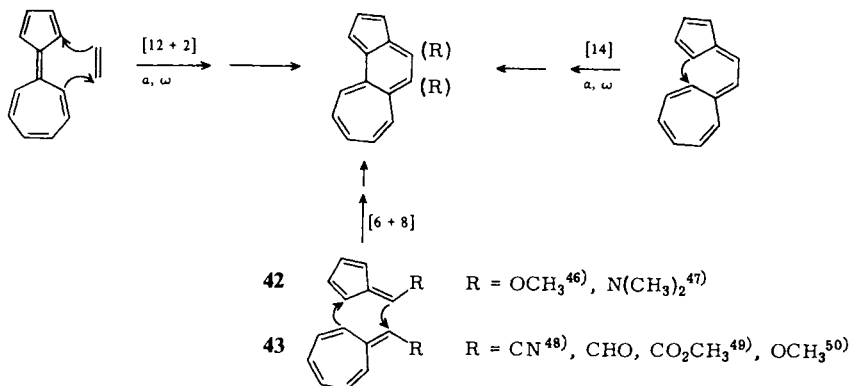
Anmerkungen

Im Rahmen der electrocyclischen Reaktionen ist die Umwandlung **1** \rightarrow **2** wegen der ungewöhnlichen Zahl der beteiligten π -Elektronen (14) und der eindeutig sterischen Reaktionskontrolle bemerkenswert⁴⁰⁾. Mit dem Nachweis der Spezifität der α,ω -Cyclisierung und des konrotatorischen Verlaufs hat sich bestätigt, was bei einem kritischen Vergleich der dem Fulvalen **1** zur Verfügung stehenden Alternativen (Schema 1) a priori plausibel erschien. Der Hinweis ist deshalb angebracht, daß bei der vergleichbaren sterischen Situation im Falle der vinylogenen 12π - bzw. 16π -Cyclisierungen **7** \rightarrow **8** und **9** \rightarrow **10** deren konrotatorische, hier „symmetrieerlaubte“, Spezifität nur mit Vorbehalt zugunsten der Leistungsfähigkeit der theoretischen Modelle in Anspruch genommen werden kann⁴¹⁾. Ohne Kommentar sei deshalb auch vermerkt, daß von diesen drei Prozessen der „symmetrieverbotene“ (**1** \rightarrow **2**) die größte Aktivierungsbarriere aufweist⁴²⁾. Wie ursächlich die Leichtigkeit der Electrocyclisierung in **1**, **7** und **9** mit den speziellen sterischen Gegebenheiten zusammenhängt, wird auch dadurch dokumentiert, daß in dem mit **1** iso- π -elektronischen (Z)-Pentafulvatrin **40** ein solcher Prozeß bis 300°C in Lösung nicht abläuft. Erst unter den drastischen Bedingungen einer Gasphasenpyrolyse (500°C , 10^{-3} Torr) werden Produkte isoliert, welche sich auf die intermediäre Bildung des α,ω -(14π)-Cyclisierungsproduktes **41** zurückführen lassen⁴³⁾.



Als dritten Zugang zum Phenazulen-Gerüst, neben α,ω -[12 + 2]-Cycloaddition²⁸⁾ und α,ω -(14π)-Electrocyclisierung (**1** \rightarrow **2**), haben wir auch die [6 + 8]-Cycloaddition der Fulven- und Heptafulven-Teilstrukturen – gleichsam ein bimolekulares Pendant (14π -, Sechsring) zur 14π -Cyclisierung **1** \rightarrow **2** – verfolgt. Cycloadditionen mit Fulvenen als 6- bzw. Heptafulvenen als 8-Elektronenkomponenten sind mannigfach bekannt^{2,44)}, die „Kopf-Kopf“-Addition zum Phenazulen (gegenüber „Kopf-Schwanz“ zum Anthrazulen) sterisch eher begünstigt. Mit den unterschiedlichen 6- bzw. 8-monosubstituierten Fulvenen und Heptafulvenen **42/43** haben orientierende Versuche aber noch keine verwertbaren Ergebnisse gebracht⁴⁵⁾.

Auch mit dieser Arbeit ist die schon „klassische“ Frage nach dem elektronischen Charakter des 14π -Systems **3** nicht endgültig beantwortet. Immerhin konnte **3** direkt „sichtbar“ gemacht und konnte gezeigt werden, daß es eine extrem unbeständige Molekel ist, auch wenn das für eine planare, delokalisierte Molekel berechnete Elektronenspektrum von dem gemessenen nicht sonderlich abweicht. In dem mit **3** iso- π -elektronischen, von Vogel et al. kürzlich synthetisierten Octalen⁵¹⁾ ist die ebene, delo-



kalisierte gegenüber der nicht ebenen, lokalisierten Struktur energetisch erheblich benachteiligt, ist die Delokalisierungsenergie für die Einebnung nicht ausreichend. Vermutlich ist die Situation bei **3** ähnlich. Für dessen nicht-planare, gespannte *o*-Xylylen- (**3**) und *p*-Xylylen-Strukturen (**3'**) ist durchaus einzusehen⁵²⁾, daß sie noch weniger beständig sind als das Fulvadien **1**. Vergleichbare Unterschiede bestehen auch zwischen den Fulvatrien und den *p*-chinoiden „Quinarenen“⁵³⁾, wovon hier speziell das kristallisiert isolierbare (*E*)-Sesquifulvatrien⁴³⁾ und das bisher nicht beobachtbare [5.6.7]Quinaren⁵⁴⁾ relevant sind. Hinsichtlich seiner thermischen „Stabilität“ gleicht **3** auffallend dem von *Chapman* et al. jüngst beschriebenen *o*-chinoiden Isobenzotropon⁵⁵⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft danken wir für die großzügige Unterstützung. Herrn Prof. Dr. J. Michl gilt unser Dank für seine freundliche Hilfe bei den SCF-Rechnungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementanalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: PE 125. – UV: Zeiss DMR 21. – ¹H-, ¹³C-NMR: Varian EM 360, EM 390, Bruker HX 180 R, WH 270, WH 360 (τ , wo nicht anders spezifiziert, sind die 60-MHz-Daten angegeben; $\delta_{\text{TMS}} = 0$). – MS: Varian-MAT CH-4.

1,8- (**12**) und *3,8-Dihydrocyclohept[elinden* (**15**): Die Lösung von 360 mg (2.0 mmol) **1** in 200 ml wasser- und säurefreiem Benzol wird unter Lichtausschluß 2 h auf 80 °C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels filtriert man den Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule (10/2 cm, 10 g, Ether/Pentan 1 : 9): 356 mg (99%) eines 95 : 5-Gemisches **12/15** (farblose Flüssigkeit), das bei ca. –20 °C erstarrt. – UV (Isooctan): λ_{max} (ϵ) = 294 (sh, 10000), 284 (12700), 245 (28000), 239 nm (sh, 27100). – IR (Film) (Gemisch): 3050, 3010, 2955, 2875, 2835, 1630, 1524, 1460, 1436, 1418, 1390, 1354, 1308, 941, 910, 829, 777, 682 cm^{-1} .

12: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): τ = 2.68 (d, 4-H), 2.75 (d, 5-H), 3.11 (dt, 3-H), 3.31 (d, 6(10)-H), 3.33 (d, 10(6)-H), 3.42 (dt, 2-H), 4.04 (dt, 7(9)-H), 4.17 (dt, 9(7)-H), 6.60 (dd, 1-, 1'-H), 7.49 (dd, 8-, 8'-H); $J_{1,2} = 1.9$, $J_{1,3} = 1.9$, $J_{2,3} = 5.6$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{6,7} = 10.3$, $J_{7,8} = 6.6$, $J_{8,9} = 6.6$, $J_{9,10} = 10.3$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.9 (C-3 a(5 a)), 142.6 (C-5 a(3 a)), 134.1 (C-2), 134.0 (C-10 a(10 b)), 132.4 (C-10 b(10 a)), 132.2 (C-3), 131.0 (C-6), 129.3 (C-5), 128.9 (C-7(9)),

127.3 (C-9(7)), 127.0 (C-10), 119.4 (C-4), 38.5 (C-1), 26.5 (C-8); $J_{C-1,H} = 128$, $J_{C-2,H} = 168$, $J_{C-3,H} = 166$, $J_{C-4,H} = 160$, $J_{C-5,H} = 157$, $J_{C-6,H} = 162$, $J_{C-7,H} = 160$, $J_{C-8,H} = 130$, $J_{C-9,H} = 160$, $J_{C-10,H} = 160$ Hz; C-1 weist keine Kopplung mit aromatischen Protonen auf.

15: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\tau = 2.62$ (d, 4-H), 2.81 (d, 5-H), 2.88 (dt, 1-H), 3.12 (d, 10-H), 3.31 (d, 6-H), 3.38 (dt, 2-H), 4.0–4.2 (7-, 9-H), 6.56 (dd, 3, 3'-H), 7.54 (dd, 8-, 8'-H); $J_{1,2} = 5.6$, $J_{1,3} = J_{2,3} = 1.9$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{6,7} = 10.3$, $J_{7,8} = J_{8,9} = 6.6$, $J_{9,10} = 10.7$ Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.61 H 6.59

Tab. 1. SCF-Rechnungen für 1 (PPP-Verfahren mit Variation der Bindungslängen und Resonanzintegrale; max. 20 Iterationsschritte)⁶

GEOMETRY										
I	$\lambda(I)$	$Y(I)$	$L(I)$							
1	-1.133	2.223	1							
2	-.700	3.554	1							
3	.700	3.554	1							
4	1.133	2.223	1							
5	.000	1.460	1							
6	.000	.000	1							
7	1.212	-.512	1							
8	1.212	-1.912	1							
9	-.048	-2.512	1							
10	-.358	-3.662	1							
11	.512	-4.962	1							
12	1.912	-4.962	1							
13	2.762	-3.662	1							
14	2.472	-2.512	1							

ATOM / ORBITAL							
	1	2	3	4	5	6	7
1	-.055664	-.338791	.220192	-.001727	-.134260	.585779	-.048839
2	-.037876	-.292017	.255282	-.001368	-.362065	.399150	-.276532
3	-.037393	-.292039	.255664	-.001150	-.362975	-.392821	-.286506
4	-.054255	-.336801	.222149	-.000812	-.136463	-.585770	.037075
5	-.112743	-.477667	.140097	-.000404	.264713	-.005668	.427508
6	-.170645	-.397033	.101277	.003895	.484081	-.003983	.450599
7	-.277309	-.237140	-.356470	.006325	.258630	.004194	-.451942
8	-.433998	-.087111	-.433346	-.002860	-.149375	.001768	-.278116
9	-.362958	.062349	-.142750	-.448661	-.261827	-.002977	.242189
10	-.336229	.152124	.134139	-.315682	-.083267	-.002475	.242357
11	-.313702	.221838	.417218	-.177938	.277661	.002451	-.240334
12	-.313353	.221125	.415490	.188264	.273772	.002836	-.238915
13	-.334803	.149809	.126982	.517678	-.092442	-.001785	.243651
14	-.361351	.059233	-.146584	.444376	-.266127	-.002586	.243117

	8	9	10	11	12	13	14
1	-.225991	.003985	-.281455	-.002171	.256402	.394177	.343035
2	.244846	-.003696	.200682	.000661	-.128063	-.584679	-.148498
3	.244395	-.004050	.196892	.002454	-.124227	.586721	-.147012
4	-.225895	.003943	-.281270	-.003356	.256674	-.397653	.341801
5	-.316595	.004479	-.026735	-.288874	-.002177	-.001736	-.547613
6	.416074	-.007170	.433173	.000029	.026258	.000219	.424661
7	.235663	-.006761	-.455525	-.004053	.303234	-.002421	-.334882
8	-.428601	.009272	.087804	.005095	-.503286	.000439	.267897
9	-.043798	-.479850	.244044	-.266011	.365114	.000027	-.139622
10	.331137	.250688	-.326058	.410999	-.245219	-.000437	.079674
11	-.151679	.452623	.121709	-.514114	.065961	.000711	-.026776
12	-.168409	-.447796	.121444	.512896	.075436	-.000458	-.026339
13	.319232	-.261862	-.325107	-.406996	-.254133	.001005	.080013
14	-.028066	.482364	.240701	.259260	.371569	-.000371	-.142624

Orbitalenergien:	
HOMO (7):	-8.66 eV
LUMO (8):	-5.53 eV

UV-Kontrolle der Reaktion 1 \rightarrow 12 (15): s. Abb. 2.

$^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle der Reaktion 1 \rightarrow 12 (s. Abb. 3): 4.0 mg 1 werden im NMR-Röhrchen (6 mm Durchmesser) in 0.6 ml entgastem, säurefreiem C_6D_6 gelöst. Nach 0, 1, 5, 10, 30 und 180 min Erwärmen auf 70°C (Lichtausschluß) wird bei 20°C spektroskopiert. Eine gleiche, bei 25°C belassene Probe lieferte nach 1, 2, 3, 10 und 30 d analoge Befunde.

10,11-trans-Tetracyclo[10.2.2.0^{1,11}.0^{4,10}]hexadeca-2,4,6,8,13,15-hexaen-13,14-dicarbonsäure-dimethylester (**20**) und 3-[2,3,-Bis(methoxycarbonyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-ylidenmethyl]-3,8a-dihydro-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (**18**) (und Isomere): Die Lösung von 720 mg (4.0 mmol) **1** in 284.0 g (2.0 mol) Acetyldicarbonsäure-dimethylester (ADM) und 250 ml wasserfreiem Benzol wird 60 min bei 80 °C gerührt. Nach Abdampfen des Benzols i. Vak. (ca. 15 mbar) wird ADM möglichst vollständig i. Vak. abdestilliert (ca. 0.01 mbar, Badtemp. <80 °C) und der Rückstand an Kieselgel (60/4 cm, 260 g, Benzol/Essigester 9:1) chromatographiert. Nach Spuren von **12** (**15**) (20 mg, 3%) und restlichem ADM eluiert man in der dritten Fraktion geringe Mengen (3–5 mg) einer auch in verdünnter Lösung instabilen Verbindung unbekannter Konstitution (λ_{\max} (Ethanol) = 460, 428 nm). Die vierte Fraktion enthält 372 mg (29%) **20**: farblose Kristalle, Schmp. 74 °C. Nach der blaßvioletten Zone einer nur in Spuren vorhandenen, sehr instabilen, nicht identifizierten Verbindung und ADM-Oligomeren folgen in der 6. Fraktion 555 mg (30%) **18** (Isomere): nicht kristallisierendes, gelbliches Öl. Auf der Säule bleiben ADM-Oligomere und Polymermaterial (35%).

20: UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ) = 346 (sh, 5900), 327 (8800), 316 (8700), 233 (sh, 11000), 228 nm (11900). – IR (KBr): 3080, 3005, 2945, 2845, 1720, 1710, 1621, 1432, 1317, 1295, 1281, 1258, 1120, 1110, 1058, 1022, 789, 766, 747, 704 cm⁻¹. – ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ = 2.96 (dd, 16-H), 3.07 (dd, 15-H), 3.55 (m, 6-, 7-H), 3.67 (br. s, 2-, 3-H), 3.88 (m, 8-H), 3.91 (m, 5-H), 5.00 (dd, 9-H), 5.95 (st. d, 12-H), 6.25 (s, CH₃), 6.28 (s, CH₃), 7.30 (dd, 11-H), 7.65 (st. d, 10-H); $J_{5,10}$ = 2.0, $J_{8,9}$ = 10.0, $J_{8,10}$ = 2.0, $J_{9,10}$ = 4.8, $J_{10,11}$ = 10.0, $J_{11,12}$ = 1.1, $J_{12,15}$ = 0.8, $J_{12,16}$ = 3.2, $J_{15,16}$ = 5.2 Hz.

C₂₀H₁₈O₄ (322.4) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.40 H 5.69

18 (und Isomere) wurde wegen Oxidationsempfindlichkeit nur durch ¹H-NMR- bzw. über **19** charakterisiert. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 3.05–3.22 (m, 2H), 3.53–3.69 (m, 2H), 3.97–4.20 (m, 2H), 4.82–5.11 (m, 1H), 5.50–6.10 (m, 4H), 6.20–6.50 (mehrere s, 12H), 6.70–6.90 (m, 1H).

3-[2,3-Bis(methoxycarbonyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-ylidenmethyl]-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (**19**): Die Lösung von 232 mg (0.50 mmol) **18** (Isomere) in 50 ml wasserfreiem Benzol wird bei 20 °C mit ca. 1.0 g aktiviertem Mangandioxid versetzt und bei 80 °C intensiv gerührt, wobei sie tiefviolett wird. Nach 2 h filtriert man von anorganischen Salzen ab, entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert den laut DC einheitlichen Rückstand aus Methanol: 207 mg (90%) grünlänzende Nadeln, Schmp. 93 °C. – UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ) = 559 (580), 460 (430), 423 (sh, 530), 373 (5730), 342 (sh, 5700), 303 (29300), 290 (sh, 24600), 235 nm (23200). – IR (KBr): 3000, 2945, 2845, 1725, 1706, 1695, 1618, 1575, 1449, 1438, 1419, 1398, 1319, 1270, 1248, 1215, 1200, 1172, 1098, 1071, 1040, 780, 732 cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 0.53 (st. d, 8-H), 1.70 (st. d, 4-H), 2.03–2.73 (m, 5-, 6-, 7-H), 2.90 (m, 6'-H), 3.06 (m, 5'-H), 4.37 (s, 8'-H), 5.57 (m, 1'-H), 5.92 (m, 4'-H), 6.11 (s, 2 CH₃), 6.19 (s, CH₃), 6.28 (s, CH₃); $J_{4,5}$ = 9.7, $J_{7,8}$ = 10.0, $J_{1',4'}$ = 3.0, $J_{1',6'}$ = 3.0, $J_{4',5'}$ = 3.0, $J_{5',6'}$ = 5.3 Hz.

C₂₆H₂₂O₈ (462.5) Ber. C 67.53 H 4.80 Gef. C 67.43 H 4.92

3-Benzyliden-3,8-dihydrocyclohept[efinden] (**28a**): Zu einer Lösung von 636 mg (6.0 mmol) dest. Benzaldehyd in 250 ml 2proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung gibt man 360 mg (2.0 mmol) **12** (**15**), gelöst in 5 ml Ether. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff 20 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend gießt man auf 500 ml Wasser und extrahiert mit Pentan (1 × 300 ml und 2 × 100 ml). Die vereinigten Pentanextrakte werden mit konzentrierter Natriumhydrogensulfatlösung (1 × 200 ml und 2 × 100 ml) und mit Wasser (1 × 100 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 40/3 cm, 600 g, Pentan/Ether 9:1). In der ersten tiefgelben Fraktion wird **28a** eluiert. Nach Umkristallisieren aus Pentan/Ether 407 mg (76%) dottergelbe

Plättchen, Schmp. 132°C. – UV (Isooctan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 369$ (14000), 307 (42500), 239 (26500), 215 nm (22300), $\epsilon_{200} = 26800$. – IR (KBr): 3050, 3020, 2960, 2840, 1625, 1495, 1445, 1420, 890, 885, 785, 765, 740, 685, 655, 500 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton): $\tau = 2.38$ (d, 2'-, 6'-H), 2.40 (d, 4(5)-H), 2.45 (br.s., 1'-H), 2.58 (t, 3', 5'-H), 2.67 (t, 4'-H), 2.78 (d, 1-H), 2.86 (d, 5(4)-H), 2.94 (d, 2-H), 3.20 (d, 10-H), 3.39 (d, 6-H), 4.09 (dt, 9-H), 4.18 (dt, 7-H), 7.51 (t, 8-H); $J_{1',1} = 1.0$, $J_{2',3'} = 7.5$, $J_{3',4'} = 7.0$, $J_{1,2} = 5.5$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{6,7} = 10.0$, $J_{7,8} = 6.5$, $J_{8,9} = 6.5$, $J_{9,10} = 10.0$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 140.9$ (C-3), 140.1 (C-3a), 136.8 (C-1'a), 134.9 (C-10b), 129.7 (C-10a), 136.6 (C-5a), 132.7 (C-1), 130.8 (C-6), 130.3 (C-2', -6'), 129.6 (C-1'), 128.8 (C-7(9)), 128.6 (C-3', -5'), 128.4 (C-4'), 128.1 (C-9(7)), 127.5 (C-5), 126.4 (C-10), 125.9 (C-2), 117.4 (C-4), 26.3 (C-8). – MS (70 eV, Probentemp. 110°C): $m/e = 269$ ($\text{M}^+ + \text{H}$, 21%), 268 (M^+ , 100), 267 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 40), 266 ($\text{M}^+ - 2\text{H}$, 10), 265 ($\text{M}^+ - 3\text{H}$, 17), 264 ($\text{M}^+ - 4\text{H}$, 5), 263 ($\text{M}^+ - 5\text{H}$, 10), 254 (5), 253 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 25), 252 (38), 239 (8).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}$ (268.4) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.89 H 5.98

3,8-Dihydro-3-(4-nitrobenzyliden)cyclohept[elinden (28b): Wie bei **28a**, 6 h bei 0°C. Aus Tetrachlormethan/Methylenchlorid (1:1) 140 mg (44%, nicht optimiert) hellrote Plättchen, Schmp. 154°C. – UV (Isooctan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 390$ (13300), 321 (20800), 307 (sh, 19500), 280 (sh, 15300), 232 (18400), 212 nm (20750). – IR (KBr): 3030, 2930, 2840, 1595, 1515, 1340, 1110, 890, 840, 820, 760, 740, 680 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton): $\tau = 1.64$ (d, 3'-, 5'-H), 2.00 (d, 2'-, 6'-H), 2.17 (br.s., 1'-H), 2.22 (d, 4(5)-H), 2.56 (d, 1-H), 2.72 (d, 5(4)-H), 2.84 (d, 2-H), 3.09 (d, 10-H), 3.29 (d, 6-H), 4.00 (dt, 9-H), 4.08 (dt, 7-H), 7.48 (t, 8-H); $J_{1,1'} = 1.0$, $J_{2',3'} = 9.0$, $J_{1,2} = 5.5$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{6,7} = 10.0$, $J_{7,8} = 6.5$, $J_{8,9} = 6.5$, $J_{9,10} = 10.0$ Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (313.4) Ber. C 80.49 H 4.82 N 4.47 Gef. C 79.72 H 4.37 N 4.23

3-(4-Dimethylaminobenzyliden)-3,8-dihydrocyclohept[elinden (28c): Wie bei **28a**, 8 d bei 20°C. Aus Tetrachlormethan 120 mg (38%, nicht optimiert) sehr feine ockerfarbene Nadeln, Schmp. 176°C. – UV (Isooctan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 414$ (32300), 359 (sh, 11400), 291 (6850), 242 (14400), 201 nm (21400). – IR (KBr): 3020, 2950, 2910, 2850, 2830, 1590, 1525, 1365, 1190, 810, 755 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton): $\tau = 2.28$ (d, 2'-, 6'-H), 2.32 (d, 4(5)-H), 2.39 (br.s., 1'-H), 2.72 (br.s., 1-, 2-H), 2.80 (d, 5(4)-H), 3.08 (d, 10-H), 3.16 (d, 3'-, 5'-H), 3.32 (d, 6-H), 4.04 (dt, 9-H), 4.15 (dt, 7-H), 7.10 (s, CH_3), 7.52 (t, 8-H); $J_{2',3'} = 8.5$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{6,7} = 10.0$, $J_{7,8} = 6.5$, $J_{8,9} = 6.5$, $J_{9,10} = 10.0$ Hz.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}$ (311.4) Ber. C 88.71 H 6.86 N 4.50 Gef. C 87.19 H 6.60 N 4.41

3-Benzyliden-3H-cyclohept[elindenylum-tetrafluoroborat (31): Zur Lösung von 182 mg (0.55 mmol) Trityltetrafluoroborat in 5 ml Chloroform/Methylenchlorid (1:1) gibt man (0°C, N_2) eine Lösung von 134 mg (0.50 mmol) **28a** in 3 ml Chloroform. Nach ca. 3 min wird der Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Chloroform, dann mit Ether gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. 160 mg (90%) schwarzbraunes Salz. Dieses verkohlt oberhalb 245°C ohne zu schmelzen (auch unter Argon bei schnellem Aufheizen). – UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 560$ (sh, 500), 436 (sh, 1500), 360 (17000), 307 (32000), 235 (17500), 212 nm (17000). – IR (KBr): 3050, 1610, 1590, 1520, 1460, 1375, 1325, 1210, 1085, 975, 835, 760 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_3]$ Acetonitril): $\tau = -0.06$ (d, 6(10)-H), 0.33 (d, 10(6)-H), 0.91 (t, 8-H), 0.93 (d, 4(5)-H), 1.24 (d, 5(4)-H), 1.26 (t, 7(9)-H), 1.30 (t, 9(7)-H), 1.50 (br.s., 1'-H), 1.82 (d, 1-H), 2.03 (m, 2'-, 6'-H), 2.11 (d, 2-H), 2.37 (m, 3'-, 4'-, 5'-H); $J_{1,1'} = 1.0$, $J_{1,2} = 5.0$, $J_{4,5} = 8.5$, $J_{6,7} = 7.8$, $J_{8,9} = 9.0$, $J_{9,10} = 10.0$, $J_{6,8} = 7.9$, $J_{7,9} = 1.0$, $J_{8,10} = 1.0$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ Acetonitril): $\delta = 160.9$ (C-6(10)), 157.2 (C-8), 154.7 (C-10(6)), 146.7, 145.8, 145.1, 138.7, 137.9 (quartäre C), 144.4, 140.3, 140.2, 136.2 (C-3, -5(4), -7, -9), 136.0 (C-1a'), 133.3 (C-2', -6'), 133.1 (C-4'), 132.0 (C-1), 131.5 (C-2, -4(5)), 130.6 (C-3', -5').

Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung analysiert:

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BF}_4$ (354.0) Ber. C 71.24 H 4.24 Gef. C 68.68 H 3.97

3-Benzyliden-3,6-dihydro-6-methoxy- (32) und 3-Benzyliden-3,10-dihydro-10-methoxycyclohept[e]inden (33): Zur Lösung von 54 mg (1.0 mmol) Natriummethylat in 10 ml Methanol rührt man bei 0°C (N₂) die Lösung von 71 mg (0.20 mmol) **31** in 10 ml Acetonitril (Entfärbung von dunkelrot nach hellgelb). Die Reaktionsmischung wird auf 50 ml Wasser gegossen, die Mischung mit Ether (2 × 20 ml) extrahiert, der Etherextrakt mit insgesamt 20 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers verbleibt ein zähliges Produkt, welches laut DC zwei monomere, hellgelbe Komponenten enthält. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III, 30/2 cm, 300 g, Ether/Pentan 7: 3) werden 42 mg (71%) **32/33**-Gemisch (70: 30) als gelbes Öl isoliert. Aus Pentan/Ether (1: 1) kristallisieren bei -20°C 6 mg (10%) reines **32** (hellgelbe Nadeln): Schmp. 108°C. - UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 356$ (14400), 309 (37200), 234 nm (16100), $\epsilon_{220} = 15300$. - IR (KBr): 3080, 3040, 2970, 2930, 2910, 1620, 1450, 1375, 1255, 1155, 1115, 780, 755, 725, 690, 610 cm⁻¹. - ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Aceton): $\tau = 2.06$ (d, 4(5)-H), 2.22-2.31 (m, 1'-, 2'-, 6'-H), 2.41-2.64 (m, 1(2)-, 10-, 5(4)-, 3'-, 4'-, 5'-H), 2.82 (d, 2(1)-H), 3.33 (dd, 9-H), 3.92 (ddd, 8-H), 4.18 (dd, 7-H), 5.83 (dd, 6-H), 6.50 (s, OCH₃); $J_{1,2} = 5.5$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{6,7} = 4.8$, $J_{6,8} = 2.0$, $J_{7,8} = 10.0$, $J_{8,9} = 5.2$, $J_{9,10} = 11.5$ Hz.

C₂₂H₁₈O (298.4) Ber. C 88.56 H 6.08 Gef. C 88.74 H 5.99

33 ist nur durch ¹H-NMR neben **32** identifiziert; typisch und leicht unterscheidbar sind das 10-H-Dublett ($\tau = 5.50$) und das CH₃O-Singulett ($\tau = 6.75$). Die Zuordnung von **32/33** basiert auf der Annahme, daß **32** das sterisch begünstigte Isomere ist.

1H-Cyclohept[e]indenylum-tetrafluoroborat (38a): Zu einer Lösung von 16.5 mg (0.05 mmol) Trityltetrafluoroborat in 2 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird bei Raumtemp. unter Stickstoff die Lösung von 9.0 mg (0.05 mmol) **12(15)** in 2 ml wasserfreiem Methylenchlorid gegeben. Die tiefbraungelbe Lösung von **38a** (Gemisch mit Triphenylmethan) ist bei 20°C unter Stickstoff einige min unersetzt haltbar. Es lassen sich auch konzentriertere Lösungen herstellen, daneben fällt jedoch mehr und mehr polymeres Material an. - UV (Methylenchlorid) (im Gemisch mit Triphenylmethan): $\lambda_{\max}(\epsilon_{\text{relativ}}) = 430$ (sh, 94), 405 (100), 334 (84), 304 (sh, 31), 268 (sh, 77), 261 nm (84). - ¹H-NMR (180 MHz, [D₃]Acetonitril): $\tau = 0.28$ (d, 6(10)-H), 0.37 (d, 10(6)-H), 0.99 (dd, 8-H), 1.25 (d, 4(5)-H), 1.30-1.45 (m, 9-, 7-H), 1.37 (d, 5(4)-H), 2.53 (st.d., 2(3)-H), 2.61 (st.d., 3(2)-H), 5.79 (br.s., 1-H); $J_{1,2} = J_{1,3} = 1.5$, $J_{2,3} = 5.6$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{7,8} = J_{8,9} = 9.0$, $J_{9,10} = 10.2$ Hz.

Bei der geringen Konzentration wird **39a** nicht beobachtet.

1H- (38b) und 3H-Cyclohept[e]indenylum-hexachloroantimonat (39b): Zu einer Lösung von 156 mg (0.27 mmol) Tritylhexaschloroantimonat in 1.5 ml wasserfreiem Methylenchlorid gibt man unter Stickstoff bei Raumtemp. die Lösung von 40 mg (0.22 mmol) **12(15)** in 1 ml Methylenchlorid. Dann kühlt man auf 0°C ab. Nach 5 min wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. 82 mg (72%) des Isomerengemisches **38b/39b** (90: 10) als weinrotes Salz; oberhalb 125°C Verkohlungs ohne zu schmelzen (auch unter Argon bei schnellem Aufheizen). - UV (Methylenchlorid) (Gemisch): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 535$ (sh, 1500), 490 (2500), 375 (4000), 336 (26000), 320 (sh, 15500), 308 (sh, 12500), 271 nm (25000), $\epsilon_{240} = 21000$. - IR (KBr) (Gemisch): 3100, 3070, 2920, 1590, 1545, 1475, 1420, 1390, 1355, 1315, 1225, 1205, 955, 835, 815, 715, 340 cm⁻¹. - ¹H-NMR (250 MHz, AsCl₃/CD₂Cl₂) (Gemisch): **38b**: $\tau = 0.35$ (d, 6(10)-H), 0.45 (d, 10(6)-H), 1.00 (dt, 8-H), 1.25 (d, 4(5)-H), 1.27 (d, 5(4)-H), 1.31 (dt, 7(9)-H), 1.34 (dt, 9(7)-H), 2.43 (st.d., 2(3)-H), 2.54 (st.d., 3(2)-H), 5.73 (br.s., 1-H); $J_{1,2} = J_{1,3} = 1.5$, $J_{2,3} = 5.6$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{6,7} = 10.2$, $J_{6,8} = 1.0$, $J_{7,8} = J_{8,9} = 9.0$, $J_{8,10} = 1.0$, $J_{9,10} = 10.2$ Hz (s. Abb. 7). - **39b**: $\tau = 0.00$ (d, 6(10)-H), 0.35 (d, 10(6)-H), 0.85 (dt, 8-H), 1.2-1.4 (m, 4-, 5-, 7-, 9-H), 2.06 (st.d., 2(3)-H), 2.51 (st.d., 3(2)-H), 5.92 (t, 3-H); $J_{1,2} = J_{1,3} = 1.5$, $J_{2,3} = 5.6$, $J_{6,7} = 10.2$, $J_{6,8} = 1.0$, $J_{7,8} = J_{8,9} = 9.0$, $J_{8,10} = 1.0$, $J_{9,10} = 10.2$ Hz (s. Abb. 7).

Das Produktgemisch wurde ohne weitere Reinigung analysiert.

$C_{14}H_{11}Cl_6Sb$ (513.6) Ber. C 32.74 H 2.14 Gef. C 31.39 H 1.87

Cyclohept[e]inden („Phenazulen“) (3): Zu einer Lösung von 62 mg (0.50 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) in 2 ml wasserfreiem Methylenchlorid gibt man bei 0°C (N₂) die aus 17.5 mg (0.050 mmol) Trityl-tetrafluorborat und 9.0 mg (0.050 mmol) **12(15)** in 4 ml wasserfreiem Methylenchlorid hergestellte Lösung von **38a(39a)**; es entsteht momentan ein tiefblaues Produkt (3). Dieses ist bei -60°C über Stunden beständig (Elektronenspektrum s. Abb. 8). Beim Erwärmen der Lösung zersetzt sich 3 – erkenntlich an der kontinuierlichen Farbaufhellung nach gelb –, bei 20°C ist die Zersetzung in wenigen min vollständig. Chromatographisch ist neben polymerem Material kein definiertes Folgeprodukt (Dimeres) isolierbar.

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel von **20**

a) Bindungslängen (pm)

C(1)-C(2)	147,4(7)	C(11)-C(11)	156,1(6)
C(1)-C(14)	153,8(7)	C(11)-C(15)	153,4(6)
C(2)-C(3)	129,7(8)	C(3)-C(4)	146,2(8)
C(4)-C(5)	134,9(8)	C(4)-C(10)	153,0(6)
C(5)-C(6)	141,2(9)	C(6)-C(7)	133,1(9)
C(7)-C(8)	143,7(10)	C(8)-C(9)	132,4(8)
C(9)-C(10)	150,4(8)	C(10)-C(11)	151,5(6)
C(11)-C(12)	155,1(8)	C(12)-C(13)	152,6(6)
C(12)-C(16)	153,5(7)	C(13)-C(14)	130,8(6)
C(13)-C(17)	146,8(7)	C(14)-C(19)	148,4(7)
C(15)-C(16)	130,0(8)	C(17)-O(1)	118,9(6)
C(17)-O(2)	133,0(6)	C(18)-O(2)	142,5(6)
C(19)-O(3)	119,3(6)	C(19)-O(4)	131,4(7)
C(20)-O(4)	144,5(4)		

b) Bindungswinkel (Grad)

C(2)-C(1)-C(11)	111,6(4)	C(2)-C(1)-C(14)	117,3(4)
C(2)-C(1)-C(15)	123,1(5)	C(11)-C(11)-C(14)	97,9(4)
C(11)-C(11)-C(15)	97,5(4)	C(14)-C(11)-C(15)	104,9(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120,8(5)	C(2)-C(3)-C(4)	123,2(5)
C(3)-C(4)-C(5)	120,4(5)	C(3)-C(4)-C(10)	120,4(6)
C(5)-C(4)-C(10)	118,4(5)	C(4)-C(5)-C(6)	128,4(5)
C(5)-C(4)-C(7)	128,6(7)	C(4)-C(5)-C(7)	124,6(7)
C(7)-C(4)-C(9)	124,4(5)	C(8)-C(9)-C(10)	123,7(5)
C(4)-C(10)-C(11)	109,1(3)	C(4)-C(10)-C(11)	111,4(4)
C(9)-C(10)-C(11)	110,8(4)	C(11)-C(11)-C(10)	115,1(4)
C(11)-C(11)-C(12)	92,4(3)	C(10)-C(11)-C(12)	121,4(4)
C(11)-C(12)-C(13)	99,8(3)	C(11)-C(12)-C(16)	97,4(3)
C(13)-C(12)-C(16)	105,2(4)	C(12)-C(13)-C(14)	106,9(4)
C(12)-C(13)-C(17)	121,0(4)	C(14)-C(13)-C(17)	132,0(4)
C(13)-C(14)-C(13)	108,8(4)	C(11)-C(14)-C(19)	120,4(4)
C(13)-C(14)-C(19)	130,1(4)	C(11)-C(15)-C(16)	107,7(5)
C(2)-C(16)-C(15)	108,2(5)	C(13)-C(17)-O(1)	125,5(5)
C(13)-C(17)-O(2)	111,3(4)	C(17)-C(17)-O(2)	123,2(5)
C(14)-C(19)-O(4)	122,1(5)	C(14)-C(19)-O(4)	113,2(4)
O(3)-C(19)-O(4)	124,7(5)	C(17)-O(2)-C(18)	117,3(4)
C(19)-O(4)-C(20)	116,2(4)		

c) Torsionswinkel (Grad)

Der Torsionswinkel um die Bindung J-K ist als der Winkel definiert, um den die Bindung K-L aus der IJK-Ebene gedreht werden muss. Er ist positiv, wenn man von IJ nach KL im Uhrzeigersinn drehen muss.

$$I - J - K - L$$

C(11)-C(1)-C(2)-C(3)	-31,0(7)
C(15)-C(1)-C(2)-C(3)	-146,8(6)
C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	179,7(4)
C(14)-C(1)-C(11)-C(12)	52,0(4)
C(15)-C(1)-C(11)-C(12)	-54,2(4)
C(2)-C(1)-C(14)-C(19)	33,6(6)
C(11)-C(1)-C(14)-C(19)	153,0(4)
C(15)-C(1)-C(14)-C(19)	-107,0(5)
C(11)-C(11)-C(15)-C(16)	35,9(5)
C(11)-C(11)-C(15)-O(1)	-0,6(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(10)	17,0(8)
C(10)-C(4)-C(5)-C(6)	6,3(4)
C(3)-C(4)-C(10)-C(11)	2,4(6)
C(5)-C(4)-C(10)-C(11)	175,7(4)
C(5)-C(4)-C(7)-C(8)	5,8(10)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-4,9(8)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-170,6(4)
C(4)-C(10)-C(11)-C(12)	-143,7(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	94,8(4)
C(11)-C(11)-C(12)-C(16)	54,1(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(16)	175,5(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(17)	-149,4(4)
C(16)-C(12)-C(13)-C(17)	110,1(5)
C(13)-C(12)-C(13)-C(17)	65,8(5)
C(17)-C(13)-C(14)-C(19)	171,1(4)
C(17)-C(13)-C(14)-C(19)	-44,1(4)
H(10)-C(10)-C(11)-H(11)	-155,7

$$I - J - K - \dots$$

C(14)-C(1)-C(2)-C(3)	80,2(6)
C(2)-C(1)-C(11)-C(10)	49,5(6)
C(14)-C(1)-C(11)-C(10)	-74,4(4)
C(15)-C(1)-C(11)-C(10)	179,6(4)
C(2)-C(1)-C(4)-C(13)	-154,9(4)
C(11)-C(1)-C(14)-C(13)	-35,0(5)
C(15)-C(1)-C(14)-C(13)	64,5(5)
C(2)-C(1)-C(15)-C(16)	157,8(5)
C(14)-C(1)-C(15)-C(16)	-64,4(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(10)	-156,2(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	179,6(6)
C(3)-C(4)-C(10)-C(9)	124,8(5)
C(5)-C(4)-C(10)-C(9)	-61,8(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	27,6(10)
C(4)-C(5)-C(7)-C(8)	-33,3(8)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	66,8(6)
C(4)-C(10)-C(11)-C(12)	-34,1(5)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-155,6(4)
C(11)-C(11)-C(12)-C(13)	-52,7(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	69,7(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	36,4(4)
C(16)-C(12)-C(13)-C(14)	-65,7(4)
C(11)-C(12)-C(16)-C(15)	-36,4(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(11)	0,8(5)
C(17)-C(13)-C(14)-C(11)	-174,4(5)
C(11)-C(15)-C(16)-C(12)	0,2(6)

Tab. 3. Beste Ebenen durch Teile des Moleküls

a) Abstand der Atome von den entsprechenden Ebenen (pm)										b) Gleichungen der Ebenen (X, Y, Z in pm)																	
Die Atome in Klammern wurden nicht zur Berechnung der Ebenen verwendet.										I)	0.1508 X + 0.2061 Y + 0.4668 Z = 2724.81	II)	0.5507 X + 0.1429 Y + 0.8224 Z = 2507.48	III)	0.9958 X - 0.0285 Y + 0.0875 Z = 590.16	IV)	0.6576 X + 0.6601 Y + 0.3630 Z = 1450.00	V)	0.5150 X + 0.5802 Y + 0.6310 Z = 2114.65	VI)	-0.2289 X + 0.5615 Y + 0.7452 Z = 2616.21	VII)	0.9616 X + 0.2675 Y + 0.0621 Z = 461.80				
I) Ebene durch die Atome C(5) C(6) C(7) C(8)																											
C(5)	0.97	C(6)	-2.16	C(4)	(57.19)	C(9)	(52.64)	(M(5))	(-83.67)	(M(6))	(-9.84)	(M(7))	(-8.95)	(M(8))	(-52.29)												
C(7)	2.10	C(8)	-0.91	(M(5))		(M(7))		(M(8))																			
II) Ebene durch die Atome C(4) C(5) C(8) C(9)																											
C(4)	0.37	C(5)	-0.30	C(3)	(-50.23)	C(6)	(44.91)	C(8)	0.31	C(9)	-0.38	C(7)	(51.16)	C(10)	(69.30)	(M(5))	(-46.66)	(M(6))	(-44.50)	(M(9))	(-38.58)						
III) Ebene durch die Atome C(4) C(9) C(10)																											
C(4)	0.00	C(9)	0.00	C(3)	(-103.56)	C(5)	(104.56)	C(10)	0.00	C(8)	(101.18)	C(11)	(-119.31)	(M(10))	(83.15)	(M(9))											
IV) Ebene durch die Atome C(1) C(2) C(3) C(4)																											
C(1)	-0.12	C(2)	0.26	C(5)	(46.34)	C(10)	(-37.42)	C(3)	-0.26	C(4)	0.12	C(11)	(-77.13)	C(14)	(134.19)	C(15)	(-70.12)	(M(2))	(3.46)	(M(3))	(9.79)						
V) Ebene durch die Atome C(3) C(4) C(10) C(11)																											
C(3)	0.66	C(4)	-1.19	C(1)	(75.50)	C(2)	(38.83)	C(10)	1.12	C(11)	-0.59	C(5)	(8.80)	C(9)	(-116.62)	C(12)	(79.31)	(M(3))	(-16.81)	(M(10))	(80.97)	(M(11))	(-92.23)				
VI) Ebene durch die Atome C(13) C(14) C(15) C(16)																											
C(13)	0.35	C(14)	-0.35	C(1)	(-80.21)	C(11)	(-188.26)	C(15)	0.35	C(16)	-0.35	C(12)	(-80.85)	C(17)	(69.20)	C(19)	(76.20)	(M(15))	(33.91)	(M(16))	(46.27)						
VII) Ebene durch die Atome C(1) C(11) C(12)																											
C(1)	0.00	C(11)	0.00	C(2)	(10.31)	C(10)	(110.77)	C(12)	0.00	C(13)	(119.68)	C(14)	(120.10)	C(15)	(-123.42)	C(16)	(-123.37)	(M(11))	(-83.82)	(M(12))	(-7.73)						

c) Winkel (Grad) zwischen den besten Ebenen						
	I	II	III	IV	V	VI
II	24.8					
III	77.8	52.0				
IV	54.1	41.0	48.1			
V	36.2	27.7	56.5	18.1		
VI	31.8	52.5	100.0	54.4	44.8	
VII	74.9	51.8	17.2	33.7	46.4	91.2

Tab. 4. Atomkoordinaten und isotrope sowie anisotrope Temperaturfaktoren

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^3$)					Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^3$)									
x/a	y/b	z/c	U		U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂				
C(1)	2739(9)	5136(6)	8684(11)		C(1)	54(4)	47(3)	75(4)	-4(3)	-13(3)	10(3)			
C(2)	2723(9)	6072(7)	8308(11)		C(2)	80(5)	59(4)	66(4)	-1(4)	-30(4)	8(4)			
C(3)	3995(9)	5664(7)	8030(12)		C(3)	120(6)	67(4)	62(4)	18(4)	-19(4)	-8(5)			
C(4)	5526(8)	4691(7)	8093(12)		C(4)	85(5)	69(3)	42(3)	-5(3)	-8(3)	-20(4)			
C(5)	7258(10)	4295(7)	7847(11)		C(5)	118(6)	80(4)	53(3)	11(3)	-5(4)	-9(5)			
C(6)	8067(12)	3091(8)	7847(12)		C(6)	82(6)	125(6)	73(4)	-15(5)	28(4)	-34(6)			
C(7)	8810(12)	1021(9)	7942(12)		C(7)	75(5)	126(6)	57(4)	-26(4)	0(4)	4(6)			
C(8)	6971(11)	478(7)	8034(12)		C(8)	83(5)	77(4)	88(4)	-35(3)	-8(4)	6(4)			
C(9)	5354(8)	1153(5)	8212(11)		C(9)	80(4)	46(3)	60(3)	-9(3)	3(3)	0(3)			
C(10)	5331(7)	2931(6)	8393(11)		C(10)	46(3)	60(3)	52(3)	3(3)	-2(3)	-7(3)			
C(11)	3393(7)	3204(5)	8431(11)		C(11)	53(4)	40(3)	64(3)	-6(2)	-8(3)	-10(3)			
C(12)	3354(6)	2806(5)	9079(11)		C(12)	55(3)	40(3)	67(3)	6(3)	16(3)	11(3)			
C(13)	4729(7)	4342(6)	9218(11)		C(13)	59(3)	39(3)	45(3)	-7(3)	3(3)	4(3)			
C(14)	4381(6)	5657(6)	8986(11)		C(14)	50(3)	32(2)	53(3)	1(3)	8(3)	6(3)			
C(15)	797(8)	4807(7)	8927(12)		C(15)	55(4)	63(4)	124(5)	-8(4)	-11(4)	14(4)			
C(16)	1155(8)	3491(7)	9155(12)		C(16)	72(4)	66(4)	94(4)	-9(3)	19(4)	-4(4)			
C(17)	6000(8)	4169(7)	9571(11)		C(17)	62(4)	40(3)	59(3)	-3(3)	18(3)	-7(4)			
C(18)	7771(9)	5715(7)	10058(11)		C(18)	161(6)	104(4)	90(4)	-13(4)	-51(5)	-4(5)			
C(19)	5076(9)	7442(6)	9015(11)		C(19)	50(4)	51(4)	50(3)	-6(3)	2(3)	4(3)			
C(20)	7946(8)	9333(6)	9093(12)		C(20)	81(6)	56(4)	119(5)	-6(4)	-26(4)	-11(4)			
O(1)	6538(10)	2827(4)	9713(11)		O(1)	116(4)	59(2)	86(3)	17(2)	-20(3)	2(3)			
O(2)	6473(6)	5696(4)	9722(11)		O(2)	131(4)	64(2)	64(2)	-8(2)	-8(2)	4(3)			
O(3)	3898(5)	8661(4)	9029(11)		O(3)	69(3)	45(2)	113(3)	-5(2)	7(3)	15(2)			
O(4)	7082(6)	7641(4)	9018(11)		O(4)	60(3)	46(2)	100(3)	-3(2)	-9(2)	-1(2)			
H(2)	1770	710	8270	66										
H(3)	4175	6294	7790	66										
H(5)	7020	5251	7772	66										
H(6)	10178	3521	7764	66										
H(7)	9945	641	7913	66										
H(8)	6625	-684	7938	66										
H(9)	4045	832	8264	66										
H(10)	6543	3047	8551	66										
H(11)	2296	2613	8499	66										
H(12)	3593	1687	9156	66										
H(15)	-297	5592	8865	66										
H(16)	466	2944	9573	66										
H(18)	8059	6955	10156	137										
H(18a)	7025	5073	10253	137										
H(18b)	9036	5131	10001	137										
H(20)	9408	9391	9116	137										
H(20a)	7510	10062	8878	137										
H(20b)	7322	9790	9326	137										

Der Exponent des Temperaturfaktors hat die Form: $-2\pi^2(U_{11}h^2 + \dots + 2U_{12}hk + \dots)$

Die Ausbeute an **3** (Farbigkeit) ist laut UV/VIS-Extinktion bei Deprotonierungsversuchen unterhalb 0°C deutlich geringer; bei -50°C tritt keine Blaufärbung mehr ein.

Die Konzentration von **3** in der Reaktionslösung läßt sich – schon wegen der Instabilität höher konzentrierter **38a(39a)**-Lösungen – nur geringfügig steigern. Sie ist bei Einsatz von 0.156 mmol **38a(39a)** unter sonst gleichen Bedingungen nur um 10–20% besser. **3** ist gegen Sauerstoff beständig. Beim Einblasen von Sauerstoff in die auf -60°C gekühlte Originallösung wird die UV/VIS-Extinktion (bzw. Farbigkeit) nicht signifikant verändert.

Rührt man in die tiefblaue Originallösung bei -60°C rasch 1 ml Trifluoressigsäure ein, so wird momentan das braungelbe Kation **38a(39a)** gebildet, laut UV/VIS-Kontrolle mit einem Verlust von ca. 50%.

Versetzt man die tiefblaue Lösung bei -60°C mit einem mindestens 10fachen Überschuß an Tetracyanethylen, so tritt keine Farbänderung (UV/VIS) ein. Beim langsamen Erwärmen hellt sich die Lösung nach gelb auf; chromatographisch (DC) kann jedoch kein monomeres Produkt identifiziert werden.

Röntgenstrukturanalyse von 20: Zur Messung verwendeten wir eine Nadel mit den Abmessungen 0.30 mm · 0.05 mm · 0.15 mm. Photographische Aufnahmen wiesen auf die orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$, für welche die Reflexe $h00: h = 2n + 1, 0k0: k = 2n + 1$ und $00l: l = 2n + 1$ systematisch ausgelöscht sind. Alle weiteren Messungen wurden mit einem Syntex P2₁-Diffraktometer durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate über die genauen Winkelwerte von 25 Reflexen bestimmt.

Kristalldaten: $a = 652.1(1)$ pm, $b = 772.4(2)$ pm, $c = 3408.9(5)$ pm, $V = 1.717 \times 10^9$ pm³, $\mu = 0.67$ mm⁻¹; die Dichte wurde zu 1.247 g cm⁻³ für $Z = 4$ berechnet.

Die Intensitäten von 1333 Reflexen (2 max. = 115°) wurden mit Cu- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) mit $\Theta/2\Theta$ -Abtastungen (Abtastbreite 3.2°, Abtastgeschwindigkeit 2–30° min⁻¹) vermessen. Das Reflexprofil wurde nach dem *Lehmann-Larson*-Algorithmus⁵⁶ mit einem Programm von *D. Schwarzenbach* analysiert. Eine Lorentz-Polarisationskorrektur, jedoch keine Absorptionskorrektur, wurde durchgeführt.

Alle Auswertungen wurden mit einem ECLIPSE S/200 Kleinrechner mit dem Programmsystem SHELXTL⁵⁷ vorgenommen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden über direkte Methoden, die Lagen der Wasserstoffe durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden.

Bei der Kleinsten-Quadrate Verfeinerung sind 452 Reflexe mit $I \leq 1.5 \sigma_I$ nicht berücksichtigt. Die Methylgruppen wurden in idealer Geometrie (C–H Abstand 96 pm) als starre Gruppen verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden nach einer normalen Verfeinerung an die entsprechenden Kohlenstoffatome in einem Abstand von 96 pm fixiert und mit ihnen verschoben. Chemisch gleichartige Wasserstoffatome erhielten den gleichen isotropen Temperaturfaktor. Die Verfeinerung konvergierte und wurde bei einer maximalen Verschiebung/Standardabweichung von 0.1 beendet. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte nur Maxima $\leq 0.2 \times 10^6 e \cdot \text{pm}^{-3}$. Der gewichtete R -Faktor ($R_w = \frac{\sum w^{1/2} \Delta / \sum w^{1/2} |F_o|}{\sum w^{1/2} |F_o|}$) ist 0.040 mit $w = 1/\sigma_{F_o}^2 + g \cdot F_o^2$ mit $g = 0.00015$, der ungewichtete R -Faktor ist 0.053. σ_{F_o} wurde aus der Zählstatistik berechnet. Durch die Gewichtung ließen sich gleichverteilte Varianzen bezüglich $\sin \Theta$ und den Beträgen von F_o erreichen.

Die Streufaktoren stammen von *Cromer* und *Mann*⁵⁸. Eine Liste der beobachteten und berechneten Streufaktoren wird auf Wunsch zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 2–4 zusammengefaßt.

- 1) 37. Mittel.: *H. Bingmann, A. Beck, H. Fritz* und *H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **114**, 1679 (1981), vorstehend.
- 2) *I. Fleming*, *Grenzb orbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 3) *H. Prinzbach* und *H.-J. Herr*, *Angew. Chem.* **84**, 117 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 135 (1972).
- 4) *J. J. Gajewski* und *C. J. Cavender*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1057.
- 5) *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395 (1965).
- 6) *L. Salem*, *The molecular orbital theory of conjugated systems*, Benjamin, New York 1966.
- 7) *H. Sauter, B. Gallenkamp* und *H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **110**, 1382 (1977), und dort zit. Lit.
- 8) *H. Bingmann, L. Knothe, D. Hunkler* und *H. Prinzbach*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4053; vgl. *S. Kuroda, T. Asao, M. Funamizu, H. Kurihara* und *Y. Kitahara*, ebenda **1976**, 251.
- 9) Vgl. die vorläufige Mittelteil. *H. Prinzbach, H. Babsch* und *D. Hunkler*, *Tetrahedron. Lett.* **1978**, 649.
- 10) *W. R. Roth*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009.
- 11) Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Fritz* für diese Messungen.
- 12) *J. S. Pizey*, *Synthetic Reagents*, Bd. II, S. 143 ff., Halsted Press, New York 1974; *A. J. Fatiadi*, *Synthesis* **1976**, 65.
- 13) *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).
- 14) *E. Hädicke, H. Sauter* und *H. Prinzbach*, in Vorbereitung.
- 15) *J. L. Flippen-Anderson* und *E. Duesler*, *Acta Crystallogr.* **B 35**, 1253 (1979).
- 16) *W. Henslee* und *R. E. Davis*, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1511 (1975).
- 17) *R. Oberti* und *M. C. Domeneghetti*, *Cryst. Struct. Comm.* **8**, 341 (1979).
- 18) *J. C. Boeyens*, *J. Cryst. Mol. Struct.* **8**, 317 (1978).
- 19) *R. Bucourt* und *D. Hainaut*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1366.
- 20) *G. I. Birnbaum*, *Acta Crystallogr.* **B 29**, 54 (1973), und dort zit. Lit.
- 21) *E. Hedaya, D. W. McNeil, P. Schissel* und *D. J. McAdoo*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5284 (1968); *E. Hedaya*, *Acc. Chem. Res.* **2**, 367 (1969); *S. McLean* und *P. Haynes*, *Tetrahedron* **21**, 2329 (1965).
- 22) *A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel* und *N. van Meurs*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 717 (1963).
- 23) Wir danken Herrn Prof. *H. Dürr* für diese Information.
- 24) *R. Zahradnik*, *Angew. Chem.* **77**, 1097 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 1039 (1965); *T. N. Nakajima*, *Top. Current Chem.* **32**, 1 (1972).
- 25) *R. Zahradnik, J. Michl* und *J. Kopecky*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **31**, 640 (1966); *G. Binsch* und *E. Heilbronner*, *Tetrahedron* **24**, 1215 (1968); *C. F. Wilcox jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2732 (1969); *B. A. Hess jr.* und *L. J. Schaad*, *J. Org. Chem.* **36**, 3418 (1971); *M. Raudić*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 444 (1977).
- 26) *H. Lindner* und *W. Gerhartz*; wir danken Prof. *Lindner* für diese Information.
- 27) *D. J. Bertelli*, Privatmitteilung, für welche wir uns bedanken.
- 28) *H. Prinzbach* und *H.-W. Schneider*, *Angew. Chem.* **85**, 1112 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 1007 (1973); *H. Prinzbach, L. Knothe* und *H.-W. Schneider*, ebenda **85**, 1113 (1973); **12**, 1009 (1973).
- 29) ^{29a)} *D. J. Bertelli*, *J. Org. Chem.* **29**, 3032 (1964); **30**, 891 (1965); *F. G. Bordwell* und *M. Winn*, ebenda **32**, 42 (1967); *M. G. Griffith* und *J. A. Dixon*, ebenda **32**, 4020 (1967); *S. A. Patwardhan* und *S. Dev*, *Tetrahedron* **28**, 1075 (1972). – ^{29b)} *W. Grimme*, Privatmitteilung.
- 30) *K. Hafner*, *Angew. Chem.* **75**, 1041 (1963); *K. Hafner* und *H.-P. Krimmer*, ebenda **92**, 202 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 199 (1980).
- 31) *H. Prinzbach, D. Seip* und *G. Englert*, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 57 (1966); *G. Kresze, H. G. Henkel* und *H. Goetz*, ebenda **674**, 18 (1964).
- 32) *P. R. Siory*, *J. Org. Chem.* **26**, 287 (1961).
- 33) *W. v. E. Doering* und *P. P. Gaspar*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3043 (1963); *S. W. Staley* und *A. W. Orvedal*, ebenda **95**, 3382 (1973).
- 34) *D. J. Bertelli, J. T. Gerig* und *J. M. Herbelin*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 107 (1968); *G. A. Olah* und *P. W. Westerman*, ebenda **95**, 7530 (1973); vgl. *T. A. Holak, S. S. Esfandiary, F. R. Carter* und *D. J. Sardella*, *J. Org. Chem.* **45**, 2400 (1980), und dort zit. Lit.
- 35) *D. G. Farnum*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 934 (1964).
- 36) *E. C. Kirby* und *D. H. Reid*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 494. Das zum Vergleich geeignetere unsubstituierte Azulenylphenylmethyl-Kation ist, wie berichtet, derart reaktiv, daß es bei -60°C NMR-spektroskopisch (FT) auch nicht in hochverdünnter Lösung vermessen werden konnte.
- 37) *D. J. Bertelli, C. Golino* und *D. L. Dreyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3329 (1964).

- 38) H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe und W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. **698**, 34 (1966).
- 39) B. Föhlisch, C. Fischer, E. Widmann und E. Wolf, Tetrahedron **34**, 533 (1978).
- 40) G. Maier, Valenzisomerisierungen, S. 88 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1972; N. T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, S. 50, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 41) Z. B. A. Streitwieser jr. und C. H. Heathcock, Organische Chemie, S. 1327, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- 42) J. E. Baldwin, Thermally Forbidden Reactions in A. P. Marchand und R. F. Lehr, Pericyclic Reactions, Vol. II, S. 273, Academic Press, New York 1977.
- 43) O. Schweikert, Dissertation, Univ. Freiburg 1980; die Gasphasenversuche verdanken wir Dr. G. McMullen.
- 44) K. N. Houk, Top. Current Chem. **79**, S. 34 (1979), und dort zit. Lit.
- 45) A. Beck, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1979.
- 46) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).
- 47) K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **678**, 39 (1964).
- 48) M. Oda und Y. Kitahara, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 352.
- 49) M. Oda und Y. Kitahara, Chem. Ind. (London) **1969**, 920.
- 50) A. Hasenhündl, K. M. Rapp und J. Daub, Chem. Lett. **1979**, 597.
- 51) J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues und E. Vogel, Angew. Chem. **89**, 910 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 872 (1977).
- 52) W. R. Dolbier jr., K. Matsui, J. Dewey, D. V. Horák und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2136 (1979), und dort zit. Lit.
- 53) H. Yamaguchi und T. Nakajima, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 1325 (1975), und dort zit. Lit.
- 54) K. Takahashi, S. Takenaka, Y. Kikuchi, K. Takase und T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 2272 (1974); K. Takahashi und K. Takase, Tetrahedron Lett. **1975**, 245; T. Niem und M. D. Rausch, J. Org. Chem. **42**, 275 (1977); K. Takahashi, T. Sakae und K. Takase, Chem. Lett. **1978**, 237.
- 55) O. L. Chapman, S. C. Busman und K. N. Trueblood, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7067 (1979).
- 56) R. H. Blessing, P. Coppens und P. Becker, J. Appl. Crystallogr. **7**, 488 (1972).
- 57) G. M. Sheldrick, SHELXTL Revision 2.4 (Februar 1979).
- 58) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. A **24**, 321 (1968).

[276/80]