

Acenazulendione¹⁾

Johann Bindl, Jörg Daub*, Adelheid Hasenhündl, Margarethe Meinert und Knut M. Rapp

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

Eingegangen am 11. November 1982

Die Titelverbindungen **4** und **5** werden über [8+2]-Cycloadditionen aus 8-Methoxyheptafulven (**1**) und den Chinonen **2** dargestellt. Die Ausbeuten an **4** und **5** hängen von den Halbstufen-Reduktionspotentialen ($E_{1/2}$) der Chinone **2** ab. Die Cycloadditionen werden nur bei Chinonen mit $E_{1/2} < -0.5$ V (in CH_3CN , vs SCE) beobachtet; stärker oxidierende Chinone führen zur Polymerisation von **1**. Die Grundzustandseigenschaften und Eigenschaften der angeregten Zustände von **4** und **5** werden durch spektroskopische Methoden und Berechnungen charakterisiert.

Acenazulenediones¹⁾

Reactions of 8-methoxyheptafulvene (**1**) and quinones **2** give in [8+2]-cycloadditions hydro-acenazulenediones **3**, which are immediately transformed to acenazulenediones **4** and **5**. The yields in the reaction sequence depend on the half-wave-reduction-potentials ($E_{1/2}$) of **2**. Only compounds **2** with $E_{1/2}$ (in acetonitrile, vs s.c.e.) lower than -0.5 V lead to cycloadducts in reasonable yields. Properties of the ground and excited states of **4** and **5** are characterized by spectroscopic methods and molecular-orbital-calculations.

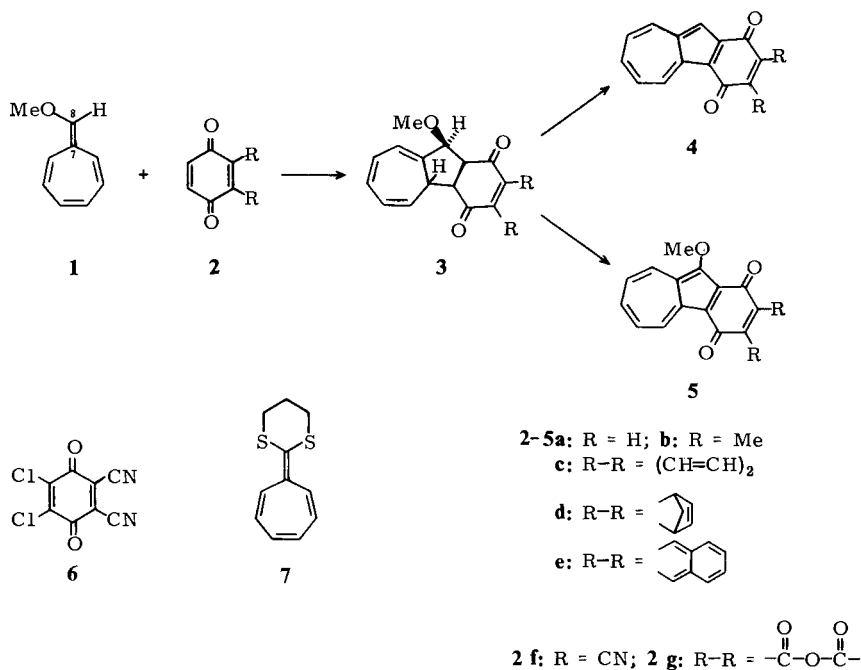
Die Acenazulendione **4** und **5** enthalten Chinon- und Heptafulven-Strukturteile, die zur Donor-Akzeptor-Wechselwirkung führen und ein interessantes Redox-Verhalten²⁾ bewirken. Im folgenden werden Synthesen und physikalische Eigenschaften der Acenazulendione **4** und **5** beschrieben³⁾.

Synthese und Reaktionsablauf

Bei der Umsetzung elektronenreicher Heptafulvene mit akzeptorsubstituierten Mehrfachbindungsmolekülen konkurrieren Ein- und Zweielektronenreaktionsabläufe. Die stärkeren Elektronendonatoren (mit energiereicheren besetzten MO's) ergeben Radikalreaktionen, die relativ schwächeren Donorverbindungen reagieren zu Hydroazulen in [8+2]-Cycloadditionen⁴⁾. 8-Methoxyheptafulven (**1**) ist auch aus präparativen Gründen besonders für Zweielektronenreaktionen geeignet⁵⁾.

Die Umsetzung von **1** mit den Chinonen **2** führt zu den Acenazulendionen **4** und **5**⁶⁾. Die einzelnen Beispiele in Tab. 1 zeigen die Anwendungsbreite und charakterisieren den Reaktionsablauf.

1. Die Ausbeuten an **4** und **5** steigen mit abnehmenden Halbstufen-Potentialen der eingesetzten Chinone **2**: Bei der Umsetzung von Benzochinon **2a** ($E_{1/2} = -0.51$ V vs SCE, in CH_3CN) mit **1** werden die Acenazulenchinone **4a** und **5a** in schlechter Ausbeute



Tab. 1. Ausbeuten bei den Umsetzungen von 1 und 2

2	Moläquivv. 1:2	% Gesamtausb. an 4 und 5	Ausb.-Verhältnis 4:5	-E _{1/2} (V) ^{a)}
a	1:2	9	0.05	0.51 ^{a)}
b	1:1	25	5	0.66 ^{b)}
	1:2	42	2	
c	1:1	32	32	0.71 ^{a)}
	1:2	67	16	
	1:3	83	9	
d	1:2	11.5	0.7	
e	1:2	65	>100	0.75 ^{a)}

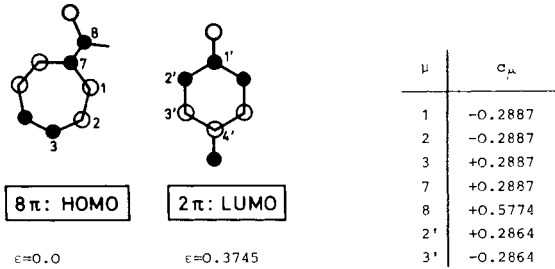
^{a)} Halbstufen-Potential für $Q + e^- \rightarrow Q^{\cdot -}$, in Acetonitril, vs SCE, Lit.⁷⁾. - ^{b)} In Acetonitril, vs SCE, Leitsalz TBAP, eigene Messung.

gebildet. Stärker oxidierende Chinone, wie z. B. 2,3-Dicyan-*p*-benzochinon (**2f**), das Anhydrid **2g** und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) (**6**) ergeben keine [8 + 2]-Cycloaddukte; neben dem eingesetzten Chinon **6** wird ein Feststoff der Molmasse ≈ 1700 (dampfdruckosmometr.) isoliert. 2. Das Ausbeuteverhältnis 4:5 ist von den Molverhältnissen der Ausgangsverbindungen und von der Struktur von **2** abhängig; Chinone mit niedrigerem Halbstufen-Potential ergeben einen höheren Anteil an **4**.

Alle diese Befunde weisen auf das intermediäre Auftreten der Tetrahydroacenazulene **3** hin. Für die Bildung von **4** und **5** treten dann Dehydrierung und Methanolabspaltung in Konkurrenz.

Die [8 + 2]-Cycloaddition ist mit der einfachen Grenzorbinale-Betrachtung (FMO) beschreibbar⁸⁾. In Schema 1 sind die beiden beteiligten Orbitale, das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Heptafulvens, und das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Chinons dargestellt. Eine Näherungsbetrachtung sagt, daß der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Quadrat der Wechselwirkungsenergie und umgekehrt proportional zur Differenz der Grenzorbinaleenergien sein muß⁹⁾. Da die Heptafulvene ein relativ niedriges Ionisationspotential (*IP*) haben (z. B. **7**, *IP* = 6.9 eV)⁵⁾, ist eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten.

Schema 1. Grenzorbitale von **1** zu **2a**; Hückel-Koeffizienten c_{μ} und Eigenwerte ϵ (in β)

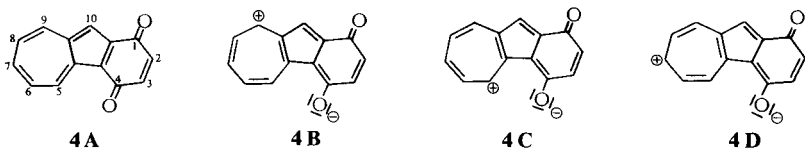


a) Eingesetzte Parameter: $h_D = 2.0$, $k_{CO} = 1.0$;
 $h_D = 1.3$

Offensichtlich ist bei den Chinonen mit höherer Elektronenaffinität (*EA*) als *p*-Benzochinon (*EA* = 1.89 eV)¹⁰⁾ der Ein-Elektronen-Transfer und damit die Bildung des Radikalkations $\mathbf{1}^{+\cdot}$, das die Polymerisation von **1** ergibt, schneller^{4c, 11)}.

Spektroskopie und Struktur

Die Acenazulendione **4** und **5** zählen zu den nichtalternierenden π -Systemen mit einem innermolekularen Donor-Akzeptor- π -Bindungssystem. Im ¹H-NMR-Spektrum drückt sich dies durch die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Wasserstoffe des Siebenrings aus (Tab. 4). Im Falle von **4b** absorbieren 5-H und 9-H bei tiefstem Feld, wobei aufgrund der Anisotropie der C=O-Gruppe die chemische Verschiebung von 9-H kleiner als die von 5-H ist. Die Grenzstrukturen **4A** ↔ **4B** ↔ **4C** ↔ **4D** erklären die Lokalisierung der positiven Ladung an C-5, C-7 und C-9. NMR-Verschiebungsreagenzien wirken besonders stark auf 5-H. In Übereinstimmung mit der Ladungsverteilung ist die Carbonylgruppe an C-4 Komplexierungsstelle.



Die Polarisierung von **4** und **5** im Grundzustand ist auch die Ursache für die bis zu 30 cm^{-1} verschiedenen Gruppenfrequenzen der beiden Carbonylgruppen im IR-Spektrum. In **5a** zum Beispiel absorbieren die beiden Carbonylgruppen bei $\tilde{\nu} = 1650$ und 1622 cm^{-1} . Dabei muß aufgrund der zu erwartenden kleineren Kraftkonstante, die Bande bei 1622 cm^{-1} der C=O-Gruppe an C-4 zugeordnet werden.

Die Elektronenspektren der Verbindung **4** und **5** weisen abgegrenzte Absorptionsbereiche auf: a) $600\text{--}700\text{ nm}$; b) $410\text{--}500\text{ nm}$; c) $350\text{--}400\text{ nm}$; d) $290\text{--}310\text{ nm}$; e) $\approx 250\text{ nm}$. Die längstwellige Bande im Bereich a) besitzt in den Verbindungen **4** eine ausgeprägte Feinstruktur, wogegen diese Feinstruktur in den methoxysubstituierten Verbindungen **5** fehlt. Die längerwelligen Absorptionen im sichtbaren Bereich sind außerdem bei den methoxysubstituierten Verbindungen **5** deutlich bathochrom verschoben. Ein vergleichbarer Effekt wird bei Azulen und 1-Methylazulen gefunden¹²⁾. Die Banden im Bereich c) sind nur als Schultern erkennbar. Die Absorptionsspektren von **4** und **5** sind erwartungsgemäß stark lösungsmittelabhängig.

Zur weiteren Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Acenazulendione **4** und **5** sind für die Verbindungen **4c** und **5a** die experimentellen Elektronenspektren und die mit der Pariser-Parr-Pople-Methode berechneten Spektren gegenübergestellt (Abb. 1, Abb. 2, Tab. 2)¹³⁾.

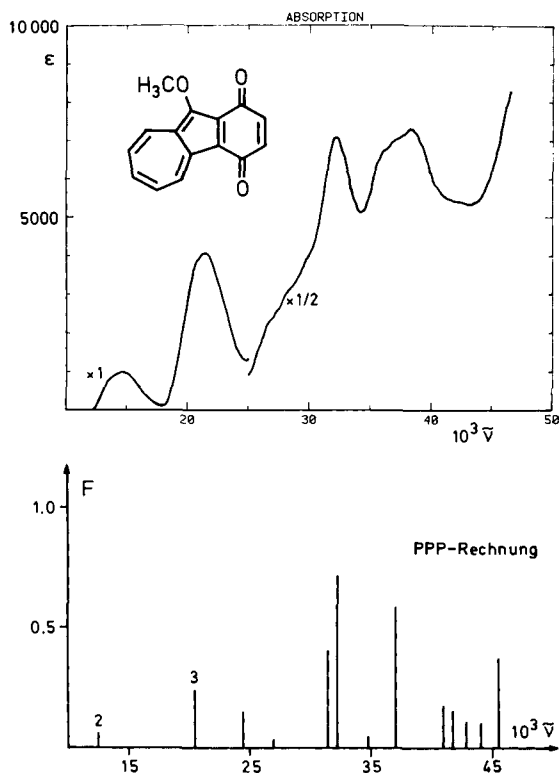


Abb. 1. Absorptionsspektrum von **5a**; experimentell (in CH_3CN) und berechnet mit der PPP-Methode. F bedeutet Oszillatorenstärke

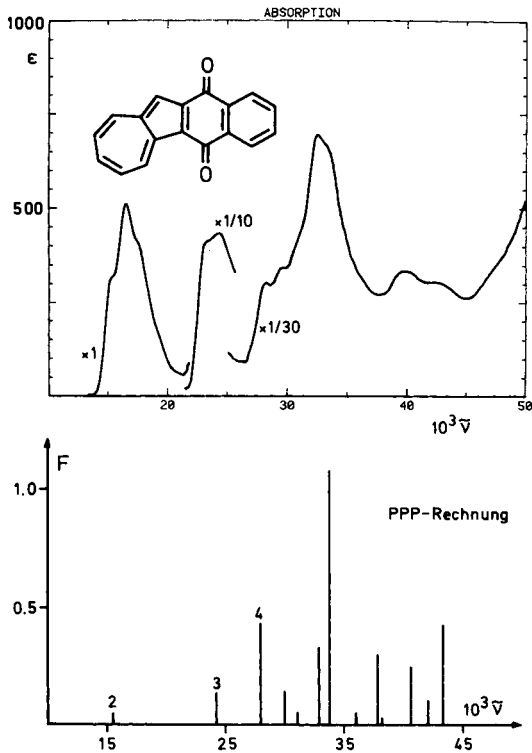


Abb. 2. Absorptionsspektrum von **4c** experimentell (in CH₃CN) und berechnet mit der PPP-Methode. ϵ -Werte siehe experimenteller Teil, F bedeutet Oszillatorenstärke

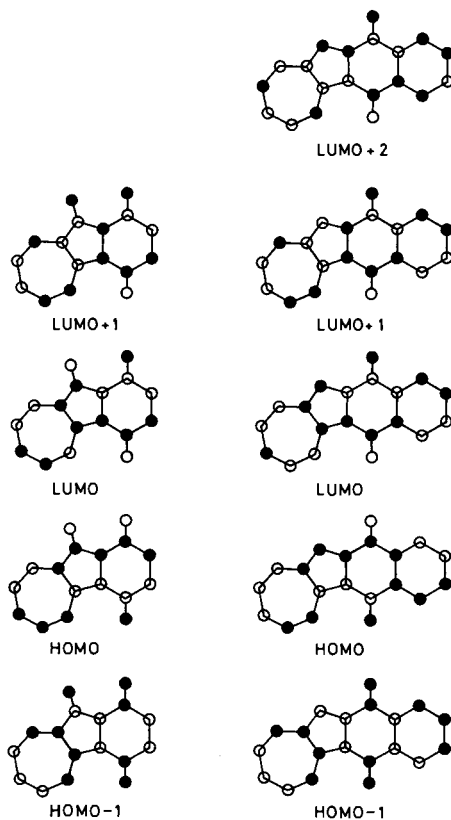
Tab. 2. Energieärmste angeregte Zustände: Theoretische und experimentelle Ergebnisse

Verbindungen Zustände	Berechnungen		F : Oszilla- torenstärke	Zuordnung der beiden Haupt- komponenten des Übergangs ^{a)}	Experiment Absorptionsmaxima λ_{\max} in nm (lg ϵ)	
	$\bar{\nu}$ in cm ⁻¹	λ in nm				
4c	1	0	0	—	—	
	2	15 361	651	0.04	1 → - 1 1 → - 2	610 (2.9)
	3	24 289	412	0.14	1 → - 2 2 → - 1	415 (3.6)
	4	28 104	356	0.43	2 → - 1 1 → - 3	355 (3.4)
5a	1	0	0	—	—	
	2	12 503	800	0.05	1 → - 1 1 → - 2	690 (3.2)
	3	20 466	489	0.24	1 → - 2 1 → - 1	472 (3.8)

^{a)} Es sind folgende Abkürzungen gewählt: HOMO = 1; HOMO - 1 = 2, etc.
LUMO = - 1; LUMO + 1 = - 2, etc.

Die aus den MO-Rechnungen resultierenden Orbitale sind in Schema 2 zusammengestellt. Demnach entsprechen die längstwelligen Banden überwiegend den HOMO → LUMO-Übergängen, während die Absorptionen $\lambda_{\text{max}} = 489 \text{ nm}$ in **5a** und 412 nm in **4c** einen hohen Anteil des Übergangs HOMO → LUMO + 1 haben.

Schema 2. Molekülorbitale der Acenazulendione **4c** und **5a** (nur Vorzeichen der Atomorbitale berücksichtigt)



Diese Untersuchungen wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Verband der Chemischen Industrie* finanziell gefördert. Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, danken wir für eine Sachspende. J. D. dankt Prof. *J. Michl*, Dr. *J. W. Downing* und Dr. *K. Klingensmith* für die Möglichkeit spektroskopische Untersuchungen und Berechnungen im Department of Chemistry der University of Utah, Salt Lake City, ausführen zu können. Analytische und spektroskopische Messungen wurden durch die zentrale Analytik der Universität Regensburg durchgeführt: Dr. *T. Burgemeister* (NMR), Dr. *K. Mayer* (MS), *G. Wandinger* (Elementaranalyse). Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Prof. *A. Merz*.

Experimenteller Teil

Die PPP-MO-Rechnungen¹³⁾ wurden mit folgenden Molekülgeometrien durchgeführt. Bindungslängen: $r(\text{C}=\text{C}) = 1.4 \text{ \AA}$, $r(\text{C}=\text{O}) = 1.21 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{O}) = 1.4 \text{ \AA}$; Bindungswinkel: Siebenring $\Phi = 139^\circ$, Sechsring $\Phi = 120^\circ$, Fünfring $\Phi = 108^\circ$.

Schmp.: unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin Elmer 325 und Beckman Acculab 1 und 3. – ¹H-NMR-Spektren: T 60 Firma Varian, WM-250- und WH-90-Spektrometer der Firma Bruker-Physik; chemische Verschiebungen δ (ppm), TMS $\delta = 0$. – Massenspektren: Varian CH-5 und MAT 311 A. – Elektronenspektren: Acta M VI, Fa. Beckman und CARY 17.

Sämtliche Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Acetonitril wurde über P_2O_5 getrocknet. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Normgröße 0.063–0.20 mm) der Fa. Merck verwendet.

Darstellung der Ausgangsverbindungen: **2b**¹⁴⁾, **2d**¹⁵⁾, **2e**¹⁶⁾.

Allgemeine Vorschrift der Cycloadditionen: Bei Raumtemp. wird eine ungefähr 0.5 M Lösung des Heptafulvens (**1**) in Acetonitril vorgelegt und die Lösung des Chinons **2** (0.3–0.5 M) in Acetonitril wird zugegeben. Dabei beobachtet man (außer bei **2e**) sofortigen Farbumschlag von Rot nach Blaugrün. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemp. gerührt. Nach einiger Zeit bildet sich ein brauner Niederschlag. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Methylchlorid über eine kurze Säule (10 cm) filtriert. Die eigentliche Trennung gelingt chromatographisch mit Methylchlorid als Laufmittel auf einer Säule der Abmessung $80 \times 3 \text{ cm}$.

Tab. 3. Elementaranalysen und MS-Daten von **4** und **5**

	Elementaranalyse bzw. Molmasse aus hochauf- gelöstem Massenspektrum	MS-Spektren (70 eV)
4a	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ Ber. 208.0524 Gef. 208.0525 (MS)	$m/e = 208$ (100%, M^+), 180 (30%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 154 (32%, $\text{M}^+ - \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_2$), 152 (23%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 126 (26%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_2$)
5a	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$ Ber. 238.0629 Gef. 238.0623 (MS)	$m/e = 238$ (82%, M^+), 223 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 210 (5%, $\text{M}^+ - \text{CO}$)
4b	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (236.3) Ber. C 81.33 H 5.12 Gef. C 81.37 H 5.11	$m/e = 236$ (100%, M^+), 208 (50%, $\text{M}^+ - \text{CO}$) 193 (9%, $\text{M}^+ - \text{CO}, \text{CH}_3$)
5b	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30 Gef. C 76.26 H 5.28	
4c	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (258.6) Ber. C 83.71 H 3.90 Gef. C 83.40 H 4.04	$m/e = 258$ (100%, M^+), 230 (20%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 202 (31%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 176 (4%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_2$)
5c	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3$ Ber. 288.0786 Gef. 288.0793 (MS)	
4d	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. 272.0837 Gef. 272.0838 (MS)	$m/e = 272$ (100%, M^+), 271 (37%, $\text{M}^+ - \text{H}$), 244 (14%, $\text{M}^+ - \text{CO}, \text{H}$), 215 (39%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}, \text{H}$), 189 (15%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}, \text{H}, \text{C}_2\text{H}_2$)
5d	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (302.3) Ber. C 79.46 H 4.67 Gef. C 79.45 H 4.63	
4e	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. 308.0837 Gef. 308.0835 (MS)	$m/e = 308$ (100%, M^+), 280 (18%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 252 (30%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 154 (3%, M^{2+})

Tab. 4. Spektroskopische Daten der Acenazulendione 4 und 5

	IR-Spektren in KBr $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)			UV/VIS-Spektren in CH ₃ CN, $\tilde{\nu}_{\max}$ (nm), lg ϵ in Klammern		¹ H-NMR-Spektren (CDCl ₃), δ (ppm)
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$			
4a	1658 1641	1591 1597	825 743	253, 303, 359, 433, 618, 664		AB-Signal ($\delta_{\text{A}} = 6.75$, $\delta_{\text{B}} = 6.92$, $J = 7.5$ Hz; 2H, 2-H, 3-H), 7.69–7.80 (m; 2H, 6-H, 8-H), 7.69 (s; 1H, 10-H), 7.87 (t, t, $J = 9.1$ und 1.6 Hz; 1H, 7-H) 8.66 (d, m, $J = 9.5$ Hz; 1H, 9-H) 9.77 (d, m, $J = 9.5$ Hz; 1H, 5-H 4.2 (s; 3H, OCH ₃), AB-Signal ($\delta_{\text{A}} = 6.75$, $\delta_{\text{B}} = 6.83$, $J = 8.5$ Hz; 2H, 2-H, 3-H), 7.27–7.58 (m; 2H, 6-H, 8-H), 7.83 (t, t, $J = 9.6$, 1.6 Hz; 1H, 7-H), 8.65 (d, d, $J = 10.2$, 1.7 Hz; 1H, 9-H), 9.63 (d, d, $J = 9.5$, 1.7 Hz; 1H, 5-H)
5a	1650 1622	1578	850 735	265 (4.3), 315 (4.3) 472 (3.8), 690 (3.2)		2.15 (m; 6H, Me), 7.34–7.70 (m; 2H, 6-H, 8-H), 7.62 (s; 1H, 10-H), 7.89 (t, t, $J = 9.5$, 1.5 Hz; 7-H), 8.55 (d, m, $J = 9.2$ Hz; 1H, 9-H), 9.69 (d, m, $J = 9.7$ Hz; 1H, 5-H)
4b	1645 1633	1602 1574	831 748	250 (4.2), 297 (4.3), 361 (3.8), 429 (3.5), 580 (2.8), 618 (2.9), 665 (2.7)		2.15 (m; 6H, Me), 4.22 (s; 3H, OMe), 7.21–7.52 (m; 2H, 6-H, 8-H), 7.77 (t, t, $J = 9.5$, 1.5 Hz; 1H, 7-H), 8.60 (d, d, $J = 9.5$, 1.5 Hz; 1H, 9-H), 9.65 (d, m, $J = 10.0$ Hz; 1H, 5-H)
5b	1638	1602 1576	739	262 (4.4), 283 (4.5), 306 (4.4), 462 (3.8), 687 (3.2)		7.45–7.82 (m; 4H, 2-H, 3-H, 7-H, 9-H), 7.84 (s; 1H, 11-H), 7.97 (t, t, $J = 9.5$, 1.5 Hz; 1H, 8-H), 8.10–8.35 (m; 2H, 1-H, 4-H), 8.6 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H, 10-H), 9.9 (d, $J = 9.5$ Hz; 1H, 6-H)
4c	1668 1634	1590 1576	740 710	248 (4.1), 308 (4.3), 415 (3.6), 585 (2.8), 610 (2.9), 655 (2.7)		4.3 (s; 3H, OMe), 7.29–7.97 (m; 5H, 2-H, 3-H, 7-H, 8-H, 9-H), 8.22–8.37 (m; 1H, 1-H, 4-H), 8.6 (d, m, $J = 9.8$ Hz; 1H, 10-H), 9.9 (d, m, $J = 10$ Hz; 1H, 6-H)
5c	1655 1625	1585 1565	730 705	253 (3.9), 312 (4.0), 454 (3.5), 678 (2.6)		2.34 (m; 2H, CH ₂), 4.23 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.90 (m; 2H, 2-H, 3-H), 7.45–7.70 (m; 2H, 7-H, 9-H), 7.65 (s; 1H, 11-H), 7.81 (t, t, $J = 10.0$, 1.5 Hz; 1H, 8-H), 8.52 (d, m, $J = 9.2$ Hz; 1H, 10-H), 9.68 (d, m, $J = 10.0$ Hz; 1H, 6-H)
4d	1640 1610	1580 1550	810 755 735 700	255 (4.5), 303 (4.7), 378 (4.0), 448 (3.7), 476 (3.6), 637 (3.4), 677 (3.3)		2.33 (m; 2H, CH ₂), 4.21 (m; 2H, 1-H, 4-H), 4.23 (s; 3H, OMe), 6.90 (m; 2H, 2-H, 3-H), 7.18– 7.48 (m; 2H, 7-H, 9-H), 7.70 (t, t, $J = 10.0$, 1.5 Hz; 1H, 8-H), 8.51 (d, $J = 9.2$, 1.0 Hz; 1H, 10-H), 9.56 (d, d, $J = 10.0$, 1.5 Hz; 1H, 6-H)
5d	1632 1612	1585 1578	821 741 734 700	264 (4.4), 284 (4.4), 311 (4.5), 399 (3.8), 496 (3.7), 693 (3.3)		7.36–8.14 (m; 7H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H, 8-H, 9-H, 10-H), 7.91 (s; 1H, 12-H), 8.68 (d, m, $J = 9.5$ Hz; 1H, 11-H), 8.81 (s; 1H, 14-H), 8.84 (s; 1H, 5-H), 10.12 (d, m, $J = 9.8$ Hz; 1H, 7-H)
4e	1655	1606 1570	750	214 (4.5), 275 (4.4), 320 (4.6), 408 (4.2), 426 (4.2), 606 (3.2)		

Benz[a]azulen-1,4-dion (4a) und 10-Methoxybenz[a]azulen-1,4-dion (5a): Die Einwaagen sind 2.65 g (24.6 mmol) **2a** in 30 ml Acetonitril und 1.73 g (12.3 mmol) 8-Methoxyheptafulven (**1**) in 15 ml Acetonitril. Reaktionszeit 2 d. Die Chromatographie ergibt: Dunkelgrüne Zone, 13 mg (0.5%) **4a**; hellbraune Zone, 230 mg (9%) **5a**. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Petrol-ether (40/60°C) wird **4a** als schwarzgrüne Kristalle mit Schmp. 197 – 198°C erhalten. Nach Umkristallisation aus Essigester/Petrol-ether (40/60°C) wird **5a** als braune Nadeln mit Schmp. 191°C erhalten. Analytische Daten Tab. 3 – 5.

2,3-Dimethylbenz[a]azulen-1,4-dion (4b) und 10-Methoxy-2,3-dimethylbenz[a]azulen-1,4-dion (5b): Die Einwaagen sind 4.90 g (36.2 mmol) **2b** in 40 ml Acetonitril und 2.4 g (18.1 mmol) **1** in 40 ml Acetonitril. Reaktionszeit 2 d. Die Chromatographie ergibt: Grüne Zone, 1.2 g (28%) **4b**; braune Zone, 0.68 g (14%) **5b**. Nach Umkristallisation aus Essigester/Petrol-ether (40/60°C) werden **4b** mit Schmp. 208 – 208.5°C und **5b** mit Schmp. 180 – 181°C erhalten. Analytische Daten Tab. 3 und Tab. 4.

Naphth[2,3-a]azulen-5,12-dion (4c) und 11-Methoxynaphth[2,3-a]azulen-5,12-dion (5c): a) Die Einwaagen sind 3.70 g (23.8 mmol) **2c** in 50 ml Acetonitril und 3.20 g (23.8 mmol) **1** in 50 ml Acetonitril. Reaktionszeit 2 d. Die Chromatographie ergibt: Dunkelgrüne Zone, 1.94 g (32%) **4c**; moosgrüne Zone, 0.07 g (1%) **5c**. Nach Umkristallisation aus Essigester/Benzol (2:1) werden **4c** mit Schmp. 279 – 280°C und **5c** mit Schmp. 217 – 220°C erhalten. b) Die Einwaagen sind 7.40 g (47.6 mmol) **2c** in 50 ml Acetonitril und 3.20 g (23.8 mmol) **1** in 50 ml Acetonitril. Erhalten werden 3.87 g (63%) **4c** und 0.27 g (4%) **5c**. c) Die Einwaagen sind 11.10 g (71.4 mmol) **2c** in 100 ml Acetonitril und 3.20 g (23.8 mmol) **1** in 50 ml Acetonitril. Erhalten werden 4.64 g (75%) **4c** und 0.57 g (8%) **5c**. Analytische Daten Tab. 3 – 5.

Tab. 5. Massenspektrum von **5c** (70 eV)

<i>m/e</i>	Interpretation	rel. Intensitäten	metastabile Ionen
288	M ⁺	86.8	
274	M ⁺ – CH ₂	19.9	
273	M ⁺ – CH ₃	100	288 → 273; 258.78
260	M ⁺ – CO	11.2	288 → 260; 234.72
259	M ⁺ – 1 – CO	23.8	
245	(M ⁺ – CH ₃) – CO	19.8	273 → 245; 219.87
232	(M ⁺ – CO) – CO	1.9	260 → 232; 207.01
231	(M ⁺ – 1 – CO) – CO	4.6	
217	(M ⁺ – CH ₃ – CO) – CO	13.2	245 → 217; 192.90
189	(M ⁺ – CH ₃ – 2CO) – CO	41.7	217 → 189; 164.61
163	189 – 26 (C ₂ H ₂)	5.9	
144	M ^{++a)}	3.9	
113	189 – 76 (C ₆ H ₄)	3.9	

a) Ein Signal *m/e* = 136.5 ist ein Hinweis für die CH₃-Abspaltung.

(1S,4S)-1,4-Dihydro-1,4-methanonaphth[2,3-a]azulen-5,12-dion, (1R,4R)-1,4-Dihydro-1,4-methanonaphth[2,3-a]azulen-5,12-dion (4d) und (1S,4S)-1,4-Dihydro-11-methoxy-1,4-methanonaphth[2,3-a]azulen-5,12-dion, (1R,4R)-1,4-Dihydro-11-methoxy-1,4-methanonaphth[2,3-a]azulen-5,12-dion (5d): Die Einwaagen sind 4.0 g (23 mmol) **2d** in 30 ml Acetonitril und 1.5 g (11 mmol) **1** in 15 ml Acetonitril. Reaktionszeit 1 d. Die Chromatographie ergibt: Dunkelgrüne Zone, 30 mg (1%) **4d**; braune Zone, 350 mg (10.5%) **5d**. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Petrol-ether (40/60°C) werden **4d** und **5d** als schwarze Kristalle mit Schmp. 170 – 171°C bzw. Schmp. 157 – 158°C erhalten. Analytische Daten Tab. 3 und Tab. 4.

*Anthra[2,3-*a*]azulen-6,13-dion (4e)*: Die Einwaagen sind 5.0 g (24 mmol) **2e** in 100 ml Acetonitril und 1.6 g (12 mmol) **1** in 25 ml Acetonitril. Reaktionsdauer 5 d. Durch Chromatographie werden 2.4 g (65 %) **4e** als grüne Kristalle mit Schmp. > 310 °C (Chloroform/Benzol 1:1) erhalten. Analytische Angaben Tab. 3 und Tab. 4.

*Umsetzung von 1 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (6)*: Zur Lösung von 100 mg (0.75 mmol) 8-Methoxyheptafulven (**1**) in 5 ml Acetonitril werden unter Rühren 170 mg (0.75 mmol) **6**, in Acetonitril gelöst, gegeben. Die rote Farbe verschwindet nach weniger min und 80 mg eines farblosen Feststoffs fallen aus. IR (KBr): 3020, 2980, 2920, 2820, 1100, 730 cm⁻¹. – Molmasse ≈ 1681 (dampfdruckosmometr. in CHCl₃). Von der Mutterlauge wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Ausb. 150 mg gelber Feststoff (unverändertes DDQ): Schmp. 214–215 °C (Lit.¹⁷) 214–215 °C; IR-Spektrum übereinstimmend mit dem in Lit.¹⁷) beschrieben.

- ¹) Fulvene mit inverser Ringpolarisation, 12. Mittel.; 11. Mittel.: *W. Bauer, J. Daub* und *K. M. Rapp*, Chem. Ber. **116**, 1777 (1983).
- ²) *M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz* und *K. M. Rapp*, Angew. Chem. **93**, 196 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 198 (1981).
- ³) Auszüge aus: Zulassungsarbeit *M. Baier (M. Meinert)*, Univ. Regensburg 1979, und Diplomarbeit *J. Bindl*, Univ. Regensburg 1981.
- ⁴) ^{4a}) *K. M. Rapp* und *J. Daub*, Tetrahedron Lett. **1976**, 2011. – ^{4b}) *A. Hasenhündl, K. M. Rapp* und *J. Daub*, Chem. Lett. **1979**, 597. – ^{4c}) *J. Daub, A. Hasenhündl* und *K. M. Rapp*, Chem. Ber. **115**, 2643 (1982).
- ⁵) *W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl* und *K. M. Rapp*, Chem. Ber. **116**, 1154 (1983).
- ⁶) Vergleichbare Reaktionen: ^{6a}) *S. Kuroda, M. Funamizu, Y. Kitahara* und *T. Asao*, Tetrahedron Lett. **1975**, 1973. – ^{6b}) *Y. Kitahara* und *M. Oda* in Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity (Herausg. *E. D. Bergmann* und *B. Pullman*), S. 284, Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1971.
- ⁷) *J. Q. Chambers* in The Chemistry of the Quinoid Compounds (Herausg. *S. Patai*), Band 2, S. 737, Verlag J. Wiley, London 1974.
- ⁸) *K. Fukui*, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 1 (1970); Acc. Chem. Res. **4**, 57 (1971).
- ⁹) Vgl. *G. Klopman* in Chemical Reactivity and Reaction Paths (Herausg. *G. Klopman*), S. 55, Verlag Wiley, New York 1974; *K. N. Houk* in Pericyclic Reactions II (Herausg. *A. P. Marchand* und *R. E. Lehr*), S. 181, Academic Press, New York 1977.
- ¹⁰) *B. K. Janousek* und *J. I. Brauman* in Gas Phase Ion Chemistry (Herausgeber *M. T. Bowers*), Band 2, S. 53, Academic Press, N. Y. 1979.
- ¹¹) Radikalkationen von Heptafulvenen können auch zu Dimeren führen: ^{11a}) *M. D. Sevilla, S. H. Flajser, G. Vincow* und *H. J. Dauben jr.*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4139 (1969). – ^{11b}) *W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp* und *P. Schmidt*, Tetrahedron Lett. **22**, 2977 (1981).
- ¹²) ^{12a}) *Pl. A. Plattner* und *E. Heilbronner*, Helv. Chim. Acta **30**, 910 (1947). – ^{12b}) *Pl. A. Plattner, A. Fürst* und *K. Jirasek*, Helv. Chim. Acta **30**, 1320 (1947). – ^{12c}) *L. L. Reptogle*, J. Org. Chem. **29**, 2805 (1964).
- ¹³) Es wurde die Programmversion von *J. W. Downing*, University of Utah, Salt Lake City verwendet, vgl. *A. Castellán* und *J. Michl*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6824 (1978).
- ¹⁴) *H.-J. Teuber* und *W. Rau*, Chem. Ber. **86**, 1036 (1953).
- ¹⁵) *J. Meinwald* und *G. A. Wiley*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3667 (1958).
- ¹⁶) *M. P. Cava, A. A. Deana* und *K. Muth*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6458 (1959).
- ¹⁷) *P. W. D. Mitchell*, Can. J. Chem. **41**, 550 (1963).