

catena-Kondensierte nichtalternierende Kohlenwasserstoffe mit einer Azulen-Zentraleinheit: eine neue Substituenten-gesteuerte Anellierungsreaktion am Azulen-Siebenring¹⁾

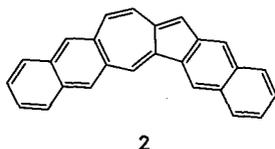
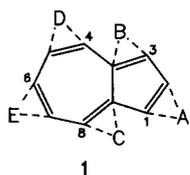
Ulrich Seitz, Walter Bauer, Johann Bindl und Jörg Daub*

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

Eingegangen am 18. Mai 1987

Erstmals wird ein Syntheseweg für Verbindungen mit dem Dinaphtho[2,3-*a*:2',3'-*g*]azulen-Grundgerüst beschrieben. In der ersten Stufe wird dabei 8-Methoxyheptafulven (**6**) mit (5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-ylmethyl)propandinitril (**4b**) zum Hydroazulen **7** umgesetzt. Diese [8+2]-Cycloaddition erfolgt regiospezifisch unter Beteiligung der C-7–C-8-Bindung des Siebenrings in **4b**. **7** reagiert mit Dichlordicyanodimethan (**8**) oder Diphosphorpentoxid unter Ringinterkonversion zu den (Dinaphtho[2,3-*a*:2',3'-*g*]azulen-15-ylmethyl)propandinitrilen **9a** bzw. **9b**. Die Strukturzuordnungen für die polykondensierten Aromaten erfolgte mit spektroskopischen Methoden. Berechnungen über die Elektronenstruktur mit dem Austin Model 1 (AM-1) und dem Pariser-Parr-Pople (PPP)-Verfahren wurden außerdem durchgeführt.

Die C_{2v} -Symmetrie von Azulen (**1**) erlaubt fünf regiochemisch verschiedene periphere Anellierungen an benachbarten Kohlenstoffen, die durch A bis E gekennzeichnet sind²⁾. Höher kondensierte π -delokalisierte Verbindungen können nach den Wegen A, D und E gebildet werden. Bekannt sind Reaktionen vom Typ A^{3e)}, B^{3c,d)} und C^{3a,b,c)}. Die hier beschriebene Reaktionsfolge führt nach Variante E zu Verbindungen mit dem neuartigen Grundgerüst **2**. Dabei wird gezeigt, wie eine Dicyanvinyl-Gruppe ihre Polyenophilie auf eine entferntere Doppelbindung im Azulenring überträgt. Damit werden über eine [8+2]-Cycloaddition höher kondensierte Azulene zugänglich⁴⁾. Berechnungen nach der Molekülorbital(MO)-Methode werden zur Interpretation spektroskopischer Daten und des nicht erwarteten Reaktionsablaufs mit in die Untersuchungen einbezogen⁵⁾.



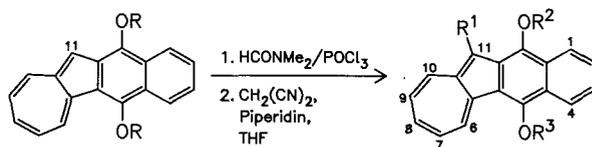
Das Polyenophil (5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-ylmethyl)propandinitril (**4b**) wird nach bekannten Methoden über die Synthesesequenz **3a**⁶⁾→**4a**→**4b** hergestellt⁷⁾.

Akzeptorsubstituenten an C-11 in **4** erniedrigen, wie auch bei vergleichbaren Verbindungen²⁾, die Elektronendichte im Azulenfünfring. Dies zeigen die chemischen Verschiebungen der Siebenringprotonen und -kohlenstoffe und ist auch durch quantenmechanische Berechnungen belegbar: Die

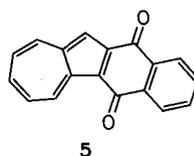
catena-Fused Nonalternant Hydrocarbons with a Central Azulene Unit: A New Substituent-Controlled Annulation Reaction at the Azulene Seven-Membered Ring

A first reaction sequence leading to compounds with the dinaphtho[2,3-*a*:2',3'-*g*]azulene framework is described. Reaction of 8-methoxyheptafulvene (**6**) with (5,12-dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-ylmethyl)propanedinitrile (**4b**) leads to hydroazulene **7** by an [8+2] cycloaddition. **7** undergoes ringinterconversion into the (dinaphtho[2,3-*a*:2',3'-*g*]azulen-15-ylmethyl)propanedinitriles **9** in good yields by the reaction with dichlorodicyanochinodimethane (**8**) or diphosphorus pentoxide. The structures of the polycondensed compounds are determined by spectroscopic methods. Calculations with the Austin Model 1 (AM1) and the Pariser-Parr-Pople (PPP) procedure are given.

durch 2D-NMR-Spektroskopie⁸⁾ eindeutig zugeordneten Protonenresonanzen des Azulen-Siebenrings von **4a** und **4b** sind im Vergleich zum Hydrochinon-dimethylether **3a** deutlich nach tieferem Feld verschoben. Die chemischen Verschiebungen in den ¹³C-NMR-Spektren sind weitere Sonden. Die drei Absorptionen tertiärer Kohlenstoff-Atome bei tiefstem Feld werden dabei C-6, C-8 und C-10 zugeschrieben. Die mittleren chemischen Verschiebungen δ_s von **3a**, **4a** und **4b** werden untereinander verglichen und zu den berechneten π -Elektronendichten [Hückel-Näherung(HMO)] im Azulen-Siebenring in Beziehung gesetzt (Tab. 1). In der Reihenfolge **3a** > **4a** > **4b** nimmt demnach die π -Elektronendichte im Azulen-Fünfring ab (Tab. 1). Die Beschreibung der π -Elektronendichte im Azulen-Siebenring durch δ_s zeigt die zunehmende Positivierung des Azulen-Siebenrings bei **4a** und **4b**.



3	R	4	R ¹	R ²	R ³
a	CH ₃	a	CHO	CH ₃	CH ₃
b	CH ₂ OCH ₃	b	¹³ CH=C(CN) ₂	CH ₃	CH ₃
		c	CHO	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃
		d	CH=C(CN) ₂	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃
		e	CHO	H	CH ₂ OCH ₃



Tab. 1. Gesamt- π -Elektronendichten (HMO) q_s , q_f und mittlere π -Elektronendichten (HMO) \bar{q}_s , \bar{q}_f der Azulen-Siebenringe bzw. -Fünfringe sowie δ_s [ppm] der drei ^{13}C -NMR-Absorptionen bei tiefstem Feld von **3a**, **4a**, und **4b**

	3a	4a	4b
q_s	6.6627	6.4048	6.3999
\bar{q}_s	0.9518	0.9150	0.9143
q_f	5.3801	5.1780	5.1393
\bar{q}_f	1.0760	1.0356	1.0279
δ_s	132.6	136.3	135.6

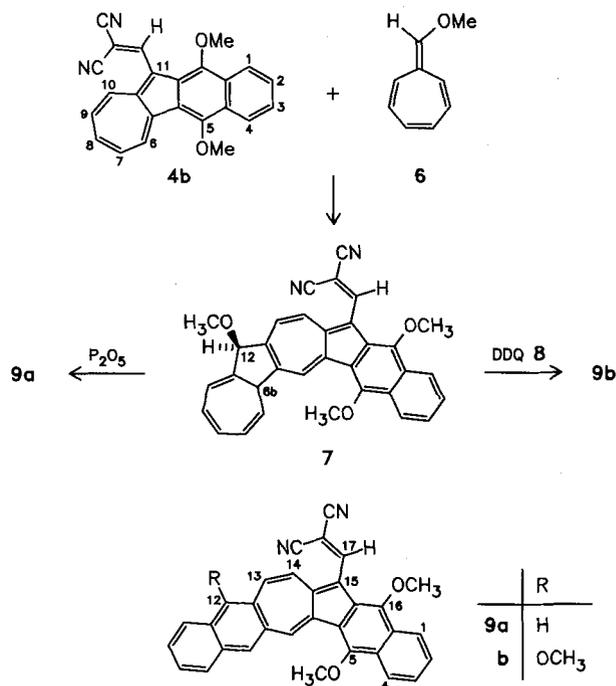
Nach einer Geometrie-optimierten AM1-Rechnung⁹⁾ von (5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-ylmethyl)propandinitril (**4b**) ist der Dicyanvinyl-Rest um 38° aus der durch den Aromaten definierten Ebene herausgedreht. Die mittlere Partiaalladung pro Kohlenstoff-Atom beträgt im Azulen-Siebenring -0.056 und ist damit geringer als bei 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**3a**) und auch bei Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (**5**). Im Azulen-Fünfring ist die mittlere Partiaalladung pro Kohlenstoff-Atom ebenfalls niedriger als bei **3a** und **5**. Dies zeigt den Ladungstransfer zum Substituenten C-11 an und spiegelt sich in dem hohen Dipolmoment von 5.68D wider^{5b)}.

In der ^1H -NMR-Zeitskala konnten wir die Verdrillung in **4** und damit Chiralität nicht nachweisen. Die Methylenprotonen der Dicyan-Verbindung **4d**, hergestellt über die Reaktionssequenz **3b** \rightarrow **4c** \rightarrow **4d**, sollten im Falle nichtplanarer Anordnung und eingeschränkter Rotation der Formyl- bzw. Dicyanmethylenpropandinitril-Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum diastereotop sein und damit ein AB-Signal für die CH_2 -Gruppe liefern. Bei Raumtemperatur ist dies nicht der Fall. Die Methylenprotonen erscheinen jeweils als Singulett. Von dem Formylhydrochinonether **4c** und der Knoevenagel-Verbindung **4d** wurden Tieftemperaturspektren in $[\text{D}_6]$ -Aceton bis -90°C aufgenommen. Die Ausbildung eines AB-Strukturteils der Methylenprotonen war jedoch nicht zu erkennen.

Da der Atomorbitalkoeffizient $c_{11,\text{LUMO}}$ von 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**3a**) ungefähr Null ist und $c_{11,\text{HOMO}}$ mit -0.4535 einen relativ großen Absolutwert besitzt, ist mit einer signifikanten hypsochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande im Elektronenanregungsspektrum zu rechnen¹⁰⁾. Experimentell wird dies für die Formyl-Verbindung **4a** und für **4b** bestätigt. In beiden Fällen liegt eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorption gegenüber **3a** vor, was auch visuell gut zu beobachten ist. Während **3a** in Lösung grün gefärbt ist, sind **4a** rotbraun bzw. **4b** blauviolett.

Umsetzungen von 8-Methoxyheptafulven (**6**) mit Benzylidenmalononitrilen führten bisher stets zur $[8+2]$ -Cycloaddition der Dicyanethylen-Einheit mit **6**^{1,11)}. Anders die Umsetzung von (5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-ylmethyl)propandinitril (**4b**) mit **6** im Überschuß und in Dimethylformamid als Lösungsmittel: Durch Flash-Chromatographie¹²⁾ werden die Verbindungen (6b,12-Dihydro-5,12,16-trimethoxyazuleno[2,1-*g*]naphth[2,3-*a*]azulen-15-ylmethyl)propandinitril (**7**) und (5,16-Dimethoxydinaphtho[2,3-*a*:2',3'-*g*]azulen-15-ylmethyl)propandinitril (**9a**) isoliert. **9a** wird aus **7** auch durch Umsetzung mit Diphosphorpentoxid in Benzol¹³⁾ in 90proz. Ausbeute er-

halten. Bei der Reaktion des Dihydroazulenoazulens **7** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) (**8**)/Benzol entsteht (5,12,16-Trimethoxydinaphtho[2,3-*a*:2',3'-*g*]azulen-15-ylmethyl)propandinitril (**9b**) (83%).



Im Gegensatz zu **4b** reagiert Dimethylether **3a** nicht mit dem Heptafulven **6**, und bei der Umsetzung der Formyl-Verbindung **4a** mit **6** wird ein Gemisch mehrerer Verbindungen erhalten.

Ausführliche spektroskopische Untersuchungen, u. a. wiederum unter Verwendung der homonuklearen 2D-NMR-Technik, und quantenmechanische Berechnungen dienten der Strukturbestimmung. Die Geometrie des Dinaphthoazulens **9b** wurde mit der AM1-Methode berechnet. Aus Gründen der Rechenkapazität wurde dabei das entsprechende Trihydroxydinaphthoazulen als Modellmolekül herangezogen. Nach AM1-Berechnungen ist das π -System der *catena*-kondensierten Verbindung vollständig planar mit ei-

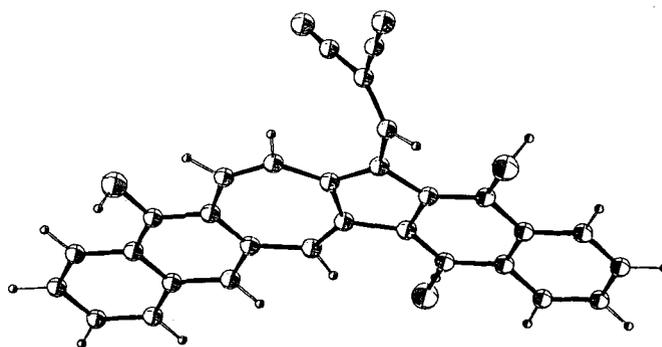


Abb. 1. ORTEP-Plot (AM1-Berechnungen) der Molekülgeometrie von **9b** (berechnet als Trihydroxyverbindung)

nem Methylenpropandinitril-Strukturteil, der um 45° gegenüber dem kondensierten π -Strukturteil verdrillt ist (Abb. 1).

Mit der durch die AM1-Methode ermittelten Geometrie wurden die Elektronenanregungsspektren von **9a** und **9b** mit der PPP-Methode berechnet (Abb. 2). Danach bewirkt die [2,3-*g*]-Anellierung des Naphthalin-Strukturteils in **9** die beobachtete hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionen. Dies ist auch bei anderen Benzo[*f*]azulenen der Fall¹⁴. Für die an sich erwartete Azulen-anellierte Verbindung **10** werden bathochrom verschobene Absorptionen vorausgesagt [$\lambda_{\max}(F)$ 762 nm (0.05), 635 (0.21), 538 (0.92)].

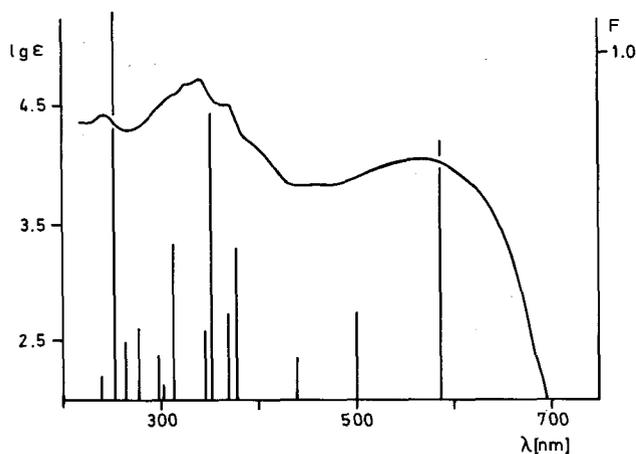
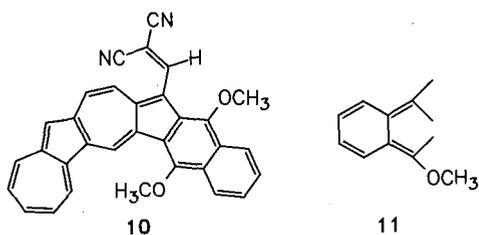


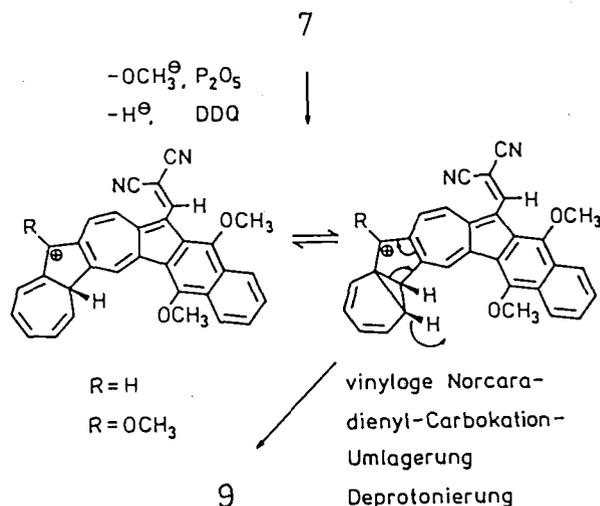
Abb. 2. Elektronenanregungsspektrum von (5,12,16-Trimethoxydinaphtho[2,3-*a*:2',3'-*g*]azulen-15-ylmethyl)propandinitril (**9b**): experimentell (in Dichlormethan, Skala links) und berechnet mit der PPP-Methode (Strichspektrum, Skala rechts)

Die beiden längstwelligen Übergänge von **9a** und **9b** besitzen überwiegend HOMO→LUMO- und HOMO→LUMO + 1- bzw. HOMO→LUMO + 1- und HOMO - 1→LUMO-Charakter. Sie sind in Richtung der Molekülachse ($\equiv C_{2v}$ -Achse beim Grundkörper Azulen) polarisiert und mit einem Ladungstransfer in Richtung des Azulen-Siebenrings unter Umkehrung des Dipolmoment-Vektors verbunden. Im Grundzustand ist das Dipolmoment vom Azulen-Siebenring (positiver Pol) zum exocyclischen Strukturteil (negativer Pol) gerichtet.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen: 1. In **4b** ist durch den raumerfüllenden Azulenstrukturteil die Dicyanvinylgruppe so stark abgeschirmt, daß eine direkte [8+2]-Cycloaddition nicht erfolgen kann. Dies ermöglicht die Reaktion am Azulensiebenring, die durch den Akzeptorsubstituenten an C-11 zusätzlich begünstigt wird. – 2. Eine neue Variante

für die Verwendung von **6** als Synthesebaustein wurde damit gefunden¹: Bei der Bildung von Acenazulendion **5** durch [8+2]-Cycloaddition von 8-Methoxyheptafulven **6** mit 1,4-Naphthochinon bleibt die nichtalternierende Topologie erhalten¹⁵, während bei der Umsetzung von **6** mit (5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-ylmethyl)propandinitril (**4b**) **6** in ein „alternierendes“ Strukturteil umgewandelt wird. **6** hat somit die Funktion eines *o*-Chinodimethan-Bausteins **11**, d.h. eines „Synthesebausteins für alternierende Verbindungen“¹⁶. Eine einbezogene 1,2-Verschiebung ist dabei notwendige Bedingung. – 3. Die Regiochemie der Bildung von **7** entspricht den Erwartungen. Für einen nucleophilen Angriff sind die Positionen C-6, C-8 und C-10 prädestiniert. Aus sterischen und elektronischen Gründen ist dann die Cycloaddition an die C-6–C-7-Doppelbindung zu erwarten^{5b}. – 4. Die Anellierungsreaktion mit der Bildung der Dinaphthoazulene **9a** und **9b** setzt sich zusammen aus: [8+2]- π -Cycloadditionsschritt, Dehydrogenierung zu **7** und Ringverengungs-/Ringerweiterungsreaktion. Die Dehydrogenierung des bei der Reaktion von **4b** und **6** primär entstehenden Cycloaddukts ist auf die Stabilität des Azulen-Strukturteils in **7** zurückzuführen. Die Ringinterkonversion als spezielles Beispiel der Überführung von Verbindungen mit dem Bicyclo[5.3.0]-Grundgerüst in solche mit Bicyclo[4.4.0]-Verknüpfung¹⁷ diskutieren wir als vinyloge Norcaradienyl-Carbokation-Umlagerung¹⁸. Für die Transformation **7** → **9a** ist dann ein an C-12 entstehendes Carbokation ursächlich.

Schema 1. Ringinversion **7** → **9a** bzw. **7** → **9b** über eine Norcaradienyl-Carbokation-Umlagerung bzw. Cyclopropylmethyl-Kation-Homoallyl-Kation-Umlagerung



Die analytischen Untersuchungen wurden in der Zentralen Analytik der Fakultät Chemie/Pharmazie der Universität Regensburg [Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse)] und im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen/Nürnberg durchgeführt. Herrn Dr. U. Klement danken wir für die Bereitstellung des ORTEP-Programmes. Teile dieser Untersuchungen wurden durch die *Stiftung Volkswagenwerk* gefördert.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi SMP 20 nach Dr. Tottoli und Kupferblock; unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman Acculab 1 bzw. 3. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T60, Bruker-Physik WM 250, Jeol JNM GX 400; TMS als interner Standard. Die Messung der COSY- und NOESY-Spektren (N-Typ) erfolgte in einer gemeinsamen Pulssequenz ("Combined COSY and NOESY", COCONOESY) mit getrennter Speicherung der FIDs. Ausgewählte Parameter für COSY und NOESY: 90°-Pulslänge 5.9 µs; Mischzeit 705 ms mit statistischer Variation ± 5 ms, Frequenzbereich 2235 Hz; 96 Inkremente in t_1 zu je 1024 Datenpunkte in t_2 , 64 Pulse pro Inkrement, "zero filling" in t_1 auf 256 Datenpunkte; "sine bell"-Filterfunktion in beiden Dimensionen; die nach der Fourier-Transformation erhaltenen Datenmatrizes wurden symmetrisiert. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH 90. — Elektronenspektren (UV/VIS): Beckman Acta M VI, Shimadzu Spectronic UV 210-A. — Massenspektren: Varian MAT CH-5 (Low Resolution); Varian MAT 311 A (High Resolution und Felddesorption). — Dünnschichtchromatographie: DC-Aluminiumfolien, Fa. Merck 60F₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm. — Säulenchromatographie: Kieselgel 63–200 µm, Fa. Woelm.-Flash-Chromatographie¹²; Kieselgel 60, 43–63 µm, Fa. Merck, Kieselgel 60, ≤ 63 µm, Fa. Merck, Kieselgel 32–63 µm, Fa. Woelm.

Wenn nicht anders angegeben, wurden wasserfreie Lösungsmittel verwendet. Die Reaktionen wurden im allgemeinen unter Stickstoff durchgeführt.

HMO-Rechnungen: Siemens 7860 des Rechenzentrums der Universität Regensburg; Programm von Quantum Chemistry Program Exchange. — PPP-Rechnungen: Großrechner wie vorstehend; für das FORTRAN-Quellprogramm danken wir Prof. R. Gleiter Universität Heidelberg. — AM1-Rechnungen wurden auf dem Rechner

Tab. 2. Energieärmste angeregte Zustände von **4a** und **4b**. Theoretische und experimentelle Ergebnisse

Zu- stände	Berechnungen					Experiment λ_{\max} in nm (lg ϵ)
	$\bar{\nu}$ in cm^{-1}	λ in nm	F	$\epsilon_{1+\epsilon_j^a}$		
4a						
1	0	0	-	-	-	-
2	13474	742	0.15	1 + -1	773(2.4)	
				2 + -1		
3	19129	523	0.32	1 + -2	504(3.9)	
				2 + -1		
4	24909	402	0.17	2 + -1	380(4.1)	
				2 + -2		
4b						
1	0	0	-	-	-	-
2	13791	725	0.14	1 + -1	721(2.6)	
				2 + -1		
3	18612	537	0.47	1 + -2	535(3.9)	
				2 + -1		
4	24888	402	0.24	1 + -3	379(3.9)	
				1 + -4		

^{a)} Zuordnung der beiden Hauptkomponenten des Übergangs. Es sind folgende Abkürzungen gewählt: HOMO = 1, HOMO - 1 = 2, etc. LUMO = - 1, LUMO + 1 = - 2, etc.

VAX 11/750 des Rechenzentrums der Universität Regensburg mit einem FORTRAN-Programm von Dewar⁹⁾ durchgeführt. — UV/VIS-PPP-Plots: Siemens 7860 des Rechenzentrums der Universität Regensburg; Programm aus der Plotterprozedurensammlung WUE-PLOT; Spektrenaussgabe durch einen Plotter der Fa. Benson bzw. der Fa. Calcomp. — ORTEP-Plots: Rechner wie vorstehend; Programm ORTEP nach Johnson. Plotaussgabe durch einen Plotter der Fa. Benson bzw. der Fa. Calcomp.

Die Ergebnisse der PPP-Rechnungen sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben. Weitere Ergebnisse der MNDO-Rechnungen siehe Lit.^{5b)}

Tab. 3. Energieärmste angeregte Zustände von **9a** und **9b**. Theoretische und experimentelle Ergebnisse

Zu- stände	Berechnungen					Experiment λ_{\max} in nm (lg ϵ)
	$\bar{\nu}$ in cm^{-1}	λ in nm	F	$\epsilon_{1+\epsilon_j^a}$		
9a						
1	0	0	-	-	-	-
2	16936	590	0.82	1 + -1	567(4.1)	
				1 + -2		
3	20169	496	0.30	1 + -2	533(4.1)	
				2 + -1		
4	22845	438	0.03	2 + -1	392(4.2)	
				1 + -2		
9b						
1	0	0	-	-	-	-
2	17096	585	0.74	1 + -1	568(4.1)	
				1 + -2		
3	19957	501	0.25	1 + -2	534(4.0)	
				2 + -1		
4	22681	441	0.12	2 + -1	406(4.1)	
				1 + -2		

^{a)} Zuordnung der beiden Hauptkomponenten des Übergangs. Es sind folgende Abkürzungen gewählt: HOMO = 1, HOMO - 1 = 2, etc. LUMO = - 1, LUMO + 1 = - 2, etc.

Synthese von **3a**: Lit.⁶⁾

(5,12-Bis(methoxymethoxy)naphth[2,3-a]azulen (**3b**): Zu 250 mg (0.97 mmol) Naphth[2,3-a]azulen-5,12-dion (**5**), 397 mg (1.94 mmol) Natriumdithionit (85 proz.) und 174 mg (0.37 mmol) ADOGEN 464 gibt man 20 ml Wasser und 20 ml Dichlormethan und rührt 5 min. Anschließend werden 424 mg (10.0 mmol) Natronlaugeplättchen zugegeben, und weitere 10 min wird gerührt. Die Lösung wird tiefrot. Tropfenweise werden dann bei 0°C innerhalb 60 min 0.50 ml (6.55 mmol) Chlordimethylether zugespritzt. Anschließend wird 90 min bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wird grün und die wässrige Phase farblos. Die organische Phase wird abgetrennt und zweimal mit wenig Wasser gewaschen, die wässrige Phase einmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) mit kurzer Säule werden 305 mg (90%) **3b** als blaugrünes Öl isoliert. — IR (Film): 2950 cm^{-1} , 2900, 2830, 1610, 1600, 1575, 1520, 1290, 1160, 1020, 940, 770, 765, 740, 720. — UV/VIS(CHCl_3): λ_{\max} (lg ϵ) = 278 nm (4.25), 297 (4.34), 319 (4.57), 330 (4.52), 360 (3.93), 380 (3.91), 404 (3.82), 428 (3.86), 454 (3.70). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 3.63, 3.65

(2s, 6H, 5-OCH₃, 12-OCH₃), 5.32, 5.36 (2s, 4H, 12-OCH₂, 5-OCH₂), 6.26, 6.86 (m, 3H, 7,8,9-H), 7.20 (s, 1H, 11-H), 7.30–7.73 (m, 3H, 2,3,10-H), 8.27–8.64 (m, 3H, 1,4,6-H).

C₂₂H₂₀O₄ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79
Gef.¹⁹⁾ C 74.45 H 5.98
Ber. 348.13615 Gef. 348.13562(MS)

5,12-Dimethoxynaphth[2,3-a]azulen-11-carboxaldehyd (**4a**): 1.44 g (5.0 mmol) **3a**⁶⁾ werden in 25 ml Dimethylformamid gelöst. Bei 0°C wird eine Lösung von 0.83 g (5.4 mmol) POCl₃ in 2.7 ml Dimethylformamid (unter Eiskühlung hergestellt) zugegeben. Nach 1 h Rühren bei 0°C wird auf 200 ml Eiswasser gegossen, 5 min gerührt und durch Zugabe von 18 ml 2N NaOH hydrolysiert. Der ausgefallene braune Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.53 g (97%) **4a** (DC-rein); Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether_{40/60} liefert braune Kristalle mit Schmp. 150–152°C. – IR (KBr): 1650 cm⁻¹, 1615, 1575, 765, 750, 730, 705. – UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 249 nm (4.4), 265 (4.4), 297 (4.7), 331 (4.2), 344 (4.3), 380 (4.1), 478 (3.3), 504 (3.9), 572 (3.2), 622 (3.1), 694 (2.9). – ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 3.96 (s, 3H, OCH₃), 4.00 (s, 3H, OCH₃), 7.06–7.73 (m, 5H), 8.13–8.33 (m, 2H, 1,4-H), 8.93–9.56 (m, 2H, 6,10-H), 10.96 (s, 1H, CHO). C₂₁H₁₆O₃ (316.3) Ber. C 79.73 H 5.09

Gef. C 79.72 H 5.05

5,12-Bis(methoxymethoxy)naphth[2,3-a]azulen-11-carboxaldehyd (**4c**) und 12-Hydroxy-5-(methoxymethoxy)naphth[2,3-a]azulen-11-carboxaldehyd (**4e**): Man tropft 0.65 ml (7.05 mmol) POCl₃ (frisch destilliert) unter Eiskühlung und Wasserausschluß in 25.0 ml Dimethylformamid und rührt kurz. Diese Mischung tropft man bei 0°C in eine Lösung von 1.82 g (5.22 mmol) **3b** in 50.0 ml wasserfreiem Dimethylformamid. Es tritt sofort Rotfärbung der Lösung auf. Nach 1 h Rühren gießt man auf 200 ml Eiswasser und stellt mit 2N NaOH pH 6 ein. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, dessen Lösung in Dichlormethan mit Magnesiumsulfat getrocknet wird. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan, Dichlormethan/Acetonitril 10:1) ergibt: 1. Fraktion: 1.05 g (53%) braunes Öl (**4c**). – IR (Film): 3080 cm⁻¹, 2950, 2898, 2035, 1640, 1610, 1595, 1572, 1350, 1290, 1159, 1048, 940, 925, 763. – UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 252 nm (4.33), 302 (4.67), 333 (4.16), 347 (4.16), 377 (3.85), 411 (3.70), 482 (3.78), 508 (3.77), 578 (3.14), 625 (3.03), 695 (2.84). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 3.42 (s; 6H, OCH₃), 5.26 (s; 4H, OCH₂), 7.12–7.72 (m; 5H), 8.07–8.51 (m; 2H), 9.16–9.70 (m; 2H, 6,10-H), 11.16 (s; 1H, Formyl-H).

C₂₃H₂₀O₅ (376.4) Ber. C 73.39 H 5.36
Gef. C 73.35 H 5.35

Fraktion 2: Zur weiteren Reinigung wird die Fraktion 2 flash-chromatographiert (Kieselgel, Dichlormethan); nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Petrolether_{40/60} Ausb. 152 mg (9%) **4e** als blaue, mikrokristalline Substanz mit Schmp. 163–164°C. – IR (KBr): 3140–2600 cm⁻¹ (breite Bande), 1580, 1464, 1453, 1351, 1232, 1170, 1092, 945, 690. – UV/VIS(CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 259 nm (4.35, s), 277 (4.41), 313 (4.75), 4.20 (3.75), 531 (3.76). – ¹H-NMR(250MHz, CDCl₃): δ = 3.65 (s; 3H, 5-OCH₂OCH₃), 5.28 (s; 2H, 5-OCH₂), 7.22 (m; 1H, 8-H), 7.36 (m, 2H, 7,9-H), 7.61 (m; 2H, 2,3-H), 8.29 (m; 1H, 1-H), 8.43 (dm, J = 11.3 Hz; 1H, 10-H), 8.56 (m; 1H, 4-H), 9.31 (dm, J = 10.1 Hz; 1H, 6-H), 10.22 (s; 1H, 11-CHO), 12.51 (d, J = 1.00 Hz; OH). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 35°C): δ = 58.40 (OCH₃), 100.07 (OCH₂), 152.14 (C-12), 184.35 (CHO). – MS (70 eV): m/z (%) = 332 (11, M⁺), 287 (100, M⁺ – CH₂OCH₃), 272 (55), 227 (81), 198 (84).

C₂₁H₁₆O₄ (332.4) Ber. C 75.89 H 4.85
Gef. C 75.61 H 4.82
Molmasse 339 (osmometrisch in Chloroform)

(5,12-Dimethoxynaphth[2,3-a]azulen-11-ylmethyl)propandinitril (**4b**): 150 mg **4a** und 31.0 mg (0.47 mmol) frisch destilliertes Malononitril werden in 1 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemp. gelöst. Es wird mit 2 Tropfen Piperidin versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird leicht rötlich. Im Verlauf von 30 min vertieft sich der Farbton zu einem kräftigem Purpur. Nachdem 1 h gerührt wurde, entfernt man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether_{40/60} ergeben 153 mg (88%) **4b** als blauvioletten Feststoff mit Schmp. 199–202°C. – IR (KBr): 3070 cm⁻¹, 2935, 2842, 2218, 1612, 1598, 1551, 1470, 1348, 1291, 1240, 1090, 1070, 732, 710. – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 214 nm (4.19), 283 (4.44), 322 (4.39), 379 (3.88, s), 535 (3.88), 721 (2.87, s). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.96 (s, 3H, 12-OCH₃), 4.08 (s, 3H, 5-OCH₃), 7.42 (m, 3H, 7,8,9-H), 7.62 (m, 1H, 3-H), 7.63 (dm, J = 9.81 Hz; 1H, 10-H), 7.69 (tm, J = 6.94 Hz; 1H, 2-H), 8.31 (d, J = 8.37 Hz; 1H, 1-H), 8.38 (d, J = 8.13 Hz; 1H, 4-H), 8.92 (s, 1H, 13-H), 9.03 (m, 1H, 6-H). – COSY-2D-¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Skalare Kopplungen von 7-, 8- und 9-H mit 6-H und mit 10-H. – NOESY-2D-¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Dipolare Kopplungen von 5-OCH₃ mit 6-H und 12-OCH₃ mit 13-H. – MS (70 eV): m/z (%) = 364 (51, M⁺), 349 (100, M⁺ – CH₃), 334 (35, M⁺ – 2CH₃).

C₂₄H₁₆N₂O₂ (364.4) Ber. C 79.11 H 4.43 N 7.68
Gef. C 78.79 H 4.77 N 7.46

[5,12-Bis(methoxymethoxy)naphth[2,3-a]azulen-11-ylmethyl]propandinitril (**4d**): 795 mg (2.11 mmol) **4c** und 154.0 mg (2.32 mmol) frisch destilliertes Malononitril werden in 10 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemp. gelöst und mit 6 Tropfen Piperidin versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird leicht rötlich. Im Verlauf von 30 min vertieft sich der Farbton zu einem kräftigem Purpur. Nachdem 1 h gerührt wurde, zieht man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Flash-Chromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether_{40/60} 2:1) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether_{40/60} ergeben 370 mg (41%) **4d** als violetten Feststoff mit Schmp. 166°C. – IR (Film): 3080 cm⁻¹, 3060, 2950, 2939, 2220, 1600, 1554, 1475, 1450, 1350, 1290, 1160, 942. – ¹H-NMR (250 MHz, [D₆] Aceton): δ = 3.66 (s, 3H, 12-OCH₂OCH₃), 3.71 (s, 3H, 5-OCH₂OCH₃), 5.32 (s, 2H, 12-OCH₂), 5.50 (s, 2H, 5-OCH₂), 7.59 (m, 3H, 7,8,9-H), 7.74 (m, 2H, 2,3-H), 8.00 (dm, J = 11.2 Hz, 1H, 10-H), 8.43 (dm, J = 8.4 Hz; 1H, 1-H), 8.54 (dm, J = 8.4 Hz, 1H, 4-H), 9.18 (s, 1H, 13-H), 9.37 (dd, J = 8.3 Hz, 3.6 Hz, 1H, 6-H). Tieftemperatur-250-MHz-¹H-NMR-Spektren bis –90°C in [D₆] Aceton lassen keinen AB-Strukturanteil der Methylenprotonen erkennen. – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 283 nm (4.88), 323 (4.87), 380 (4.34), 413 (4.12, s), 432 (3.97, s), 541 (4.27), 643 (3.49, s). – MS (70 eV): m/z (%) = 424 (84, M⁺), 393 (15, M⁺ – OCH₃), 379 (100, M⁺ – CH₂OCH₃), 349 (85), 334 (76, M⁺ – 2CH₂OCH₃), 304 (45), 271 (37), 251 (49).

C₂₆H₂₀N₂O₄ (424.5) Ber. C 73.57 H 4.75 N 6.60
Gef.¹⁹⁾ C 73.80 H 5.06 N 5.76

Umsetzung von 8-Methoxyheptafulven (**6**) mit **4b** in Dimethylformamid: In einem ausgeheizten 250-ml-Schlenkkolben werden 6.21 g (46.3 mmol) **6** in 150 ml Dimethylformamid vorgelegt. Nach Zugabe von 3.10 g (8.51 mmol) **4b** wird bei Raumtemp. gerührt. Die Umsetzung kann mittels DC verfolgt werden. Nach 9 Tagen wird die Reaktion abgebrochen. Die Lösung wird mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt. Man entfernt das Lösungsmittel bei T ≤ 40°C im Hochvak. Das polymere 8-Methoxyheptafulven wird durch Grobchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel abgetrennt. Im DC sind neben dem Edukt (R_F = 0.54) zwei weitere, blaue Produkte mit R_F-Werten von 0.47 bzw. 0.66 erkennbar. Entwickelt man das DC zweidimensional, so zeigt sich, daß

das Produkt mit $R_f = 0.47$ durch thermische Behandlung des Dünnschichtchromatogramms (70°C, ca. 10 min) in das Produkt mit $R_f = 0.66$ übergeführt werden kann. Diese Umsetzung gelingt nur auf Kieselgel; 4stdg. Rückflußerhitzen in Methanol läßt das Produkt mit $R_f = 0.66$ nicht entstehen. Durch Trockensäulenchromatographie¹²⁾ (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether_{40/60} 2:1) werden zwei blaue Produkte isoliert: 2.77 g (66%) **7** als blauen mikrokristallinen Feststoff mit Schmp. 105–108°C (aus Dichlormethan/Petrolether_{40/60}) und 552 mg (14%) **9a** ebenfalls blau-mikrokristallin mit Schmp. 288°C.

(5,16-Dimethoxydinaphtho[2,3-a:2',3'-g]azulen-15-ylmethyl)-propandinitril (**9a**): IR (KBr): 3054 cm⁻¹, 2940, 2840, 2220, 1610, 1548, 1438, 1348, 1294, 1256, 1079, 1024, 770, 737c. — UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 315 nm (4.70, s), 331 (4.79), 343 (4.83), 361 (4.58, s), 392 (4.18, s), 533 (4.09, s), 567 (4.12), 622 (3.84, s). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.94 (s, 3H, 16-OCH₃), 4.16 (s, 3H, 5-OCH₃), 6.98 (d, J = 12.08 Hz, 1H, 14-H), 7.47 (d, J = 12.08 Hz, 1H, 13-H), 7.63 (m, 4H, 2,3,9,10-H), 7.95 (dm, 1H, 11-H), 8.00 (dm, 1H, 8-H), 8.14 (s, 1H, 12-H), 8.23 (dm, 1H, 1-H), 8.32 (s, 1H, 7-H), 8.33 (dm, 1H, 4-H), 8.73 (s, 1H, 17-H), 9.06 (s, 1H, 6-H). — COSY-2D-¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Skalare Kopplungen 13-H mit 14-H; 2,3-H mit 1,4-H; 9,10-H mit 8,11-H. — NOESY-2D-¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Dipolare Wechselwirkungen 1-H mit 16-OCH₃; 4-H mit 5-OCH₃; 6- und 7-H; 7- und 8-H; 11- und 12-H; 12- und 13-H; 14- und 17-H. — MS (70 eV): m/z (%) = 464 (73, M⁺), 449 (100, M⁺ - CH₃), 434 (59, M⁺ - 2CH₃), 407 (17, M⁺ - 2CH₃), - HCN).

C₃₂H₂₀N₂O₂ (464.5) Ber. C 82.74 H 4.34 N 6.03
Gef. C 82.31 H 4.62 N 5.88

(6b,12-Dihydro-5,12,16-trimethoxyazuleno[2,1-g]naphth[2,3-a]azulen-15-ylmethyl)propandinitril (**7**): IR (Film): 3078 cm⁻¹, 3028, 2940, 2840, 2028, 1598, 1550, 1340, 1287, 1084, 1012, 769, 730. — UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 263 nm (4.52), 283 (4.46, s), 300 (4.45), 310 (4.43), 365 (4.40), 379 (4.40), 423 (4.17), 450 (4.07), 550 (4.23). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.28 (s; 3H, 12-OCH₃), 3.92 (s; 3H, 16-OCH₃), 4.01 (s; 3H, 5-OCH₃), 4.40 (d, J = 2.1 Hz; 1H, 6b-H), 6.03 (dm, J = 10.5; 5.0 Hz; 1H, 14-H), 6.23 (dm, J = 10.5; 2.3 Hz; 1H, 13-H), 6.78 (s; 1H, 12-H), 7.34 (m; 5H, 7,8,9,10,11-H), 7.56 (m; 2H, 2,3-H), 8.08 (m; 1H, 1-H), 8.15 (m; 1H, 4-H), 8.20 (s; 1H, 6-H), 8.54 (s; 1H, 17-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 496 (100, M⁺), 464 (96, M⁺ - CH₃OH). — MS-FD (CH₂Cl₂): M⁺ m/z = 496.

C₃₃H₂₄N₂O₃ (496.6) Ber. C 79.82 H 4.87 N 5.64
Gef.¹⁹⁾ C 77.78 H 4.99 N 4.98

Umsetzung von **7** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (**8**) in Benzol: 255 mg (0.51 mmol) **7** werden in einem 25-ml-Rundkolben in 10 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 140 mg (0.62 mmol) **8** wird die Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach 30 min erkennt man im DC (Laufmittel Dichlormethan) einen blauen Punkt, dessen R_f -Wert um 0.07 geringer ist als der von **9a**. Trockensäulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether_{40/60} ergeben 209 mg (83%) (5,12,16-Tri-methoxydinaphtho[2,3-a:2',3'-g]azulen-15-ylmethyl)propandinitril (**9b**) als blauen mikrokristallinen Feststoff mit Schmp. 260°C. — IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 2939, 2840, 2220, 1612, 1550, 1440, 1350, 1291, 1277, 1090, 1025, 752, 738. — UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 244 nm (4.42), 313 (4.59, s), 330 (4.69), 342 (4.72), 368 (4.51), 406 (407, s), 534 (4.00, s), 568 (4.05), 622 (3.80, s). — UV/VIS (CH₂Cl₂/CF₃CO₂H 10:1): λ_{\max} (lg ϵ) = 317 nm (4.69, s), 327 (4.73, s), 343 (4.79, s), 370 (4.61, s), 416 (4.20, s), 585 (4.13). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.94 (s, 3H, 16-OCH₃), 4.08 (s, 3H, 12-OCH₃), 4.14 (s, 3H, 5-OCH₃), 7.01 (d, J = 12.43 Hz, 1H, 14-H), 7.63 (m, 4H, 2,3,9,10-

H), 7.99 (d, J = 12.43 Hz, 1H, 13-H), 7.99 (m, 1H, 8-H), 8.12 (s, 1H, 7-H), 8.22 (m, 1H, 1-H), 8.25 (dm, J = 9.45 Hz, 1H, 11-H), 8.32 (m, 1H, 4-H), 871 (s, 1H, 17-H), 9.01 (s, 1H, 6-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 494 (96, M⁺), 479 (100, M⁺ - CH₃), 464 (32, M⁺ - 2CH₃), 449 (69, M⁺ - 3CH₃).

C₃₃H₂₂N₂O₃ (494.6) Ber. C 80.14 H 4.48 N 5.66
Gef. C 79.60 H 4.68 N 5.47

Umsetzung von **7** mit Diphosphorpentoxid in Benzol: In einem 25-ml-Rundkolben werden 50.7 mg (0.10 mmol) **7** in 12 ml Benzol gelöst. Man gibt 142 mg (1.00 mmol) Diphosphorpentoxid zu und rührt bei Raumtemp. ca. 12 h. Das DC (Laufmittel Dichlormethan) zeigt eine quantitative Umsetzung. Man saugt die Lösung ab und wäscht den verbleibenden blaugrauen Rückstand mit wenig Benzol und Dichlormethan nach. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) und anschließende Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether_{40/60} ergeben 41.7 mg (90%) **9a** als blauen mikrokristallinen Feststoff mit Schmp. 288°C.

Umsetzung von 8-Methoxyheptafulven (**6**) mit **4a** in Dimethylformamid: In einem ausgeheizten 25-ml-Schlenk Kolben werden unter Stickstoff 880 mg (6.54 mmol) **6** in 10 ml Dimethylformamid vorgelegt. Nach Zugabe von 684 mg (2.17 mmol) **4a** wird bei Raumtemp. gerührt. Die Umsetzung kann mittels DC verfolgt werden. Nach 12 h wird die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionslösung wird mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt. Man entfernt das Lösungsmittel bei $\leq 40^\circ\text{C}$ im Hochvakuum. Im DC sind neben dem Edukt ($R_f = 0.27$) sieben weitere Produkte erkennbar. Entwickelt man das DC zweidimensional, so zeigt sich, daß das Produkt mit $R_f = 0.23$ durch thermische Behandlung des DC (70°C, ca. 10 min) in das Produkt mit $R_f = 0.47$ übergeführt werden kann.

CAS-Registry-Nummern

3a: 89398-67-4 / **3b**: 89398-68-5 / **4a**: 110318-81-5 / **4b**: 110330-29-5 / **4c**: 110318-82-6 / **4d**: 110318-83-7 / **4e**: 110318-84-8 / **5**: 76319-75-0 / **6**: 71133-64-7 / **7**: 110318-85-9 / **8**: 84-58-2 / **9a**: 110318-86-0 / **9b**: 110318-87-1 / Chlordimethylether: 107-30-2 / Malononitril: 109-77-3 / Diphosphorpentoxid: 1314-56-3

¹⁾ Vorhergehende Mitteilung in dieser Reihe: J. Daub, *Chimia* **41** (1987) 52.

²⁾ Übersicht Azulenchemie: ^{2a)} K.-P. Zeller in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weryl, H. Kropf, Ed.), Bd. V/2, Carbocyclische π -Elektronen-Systeme, S. 127, Thieme, Stuttgart 1985. — ^{2b)} Yu. N. Porshnev, V. B. Mochalin, M. I. Cherkashin, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Trans.)* **51** (1982) 1089.

³⁾ Über Cycloadditionen von Azulenen: ^{3a)} K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 939; — ^{3b)} K. Hafner, M. Goltz, *Angew. Chem.* **94** (1982) 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 695. — ^{3c)} F.-G. Klärner, B. Dogan, W. R. Roth, K. Hafner, *Angew. Chem.* **94** (1982) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 708; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1499. — ^{3d)} K. Hafner, H. J. Lindner, W. Ude, *Angew. Chem.* **91** (1979) 175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 162; — ^{3e)} Y. N. Gupta, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 2607. — ^{3f)} T. M. Cresp, D. Wege, *Tetrahedron* **42** (1986) 6713.

⁴⁾ J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1838.

^{5a)} J. Bindl, *Dissertation*, Univ. Regensburg, 1985. — ^{5b)} U. Seitz, *Dissertation*, Univ. Regensburg, 1987.

⁶⁾ U. Seitz, J. Daub, *Synthesis* **1986**, 686.

⁷⁾ G. R. N. Jones, *Org. React.* **15** (1967) 204.

⁸⁾ Übersicht 2D-NMR: ^{8a)} H. Günther, P. Schmitt, *Kontakte (Merck)* **1985**, 3. — ^{8b)} H. Günther, D. Moskau, *Kontakte (Merck)* **1985**, 41. — ^{8c)} H. Kessler, D. Ziessow, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **30** (1982) 488.

⁹⁾ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Steward, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902.

- ¹⁰) Vgl. E. Heilbronner, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2 (1963) 265.
- ¹¹⁾ ^{11a)} A. Bäuml, J. Daub, W. Pickl, W. Rieger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 980. — ^{11b)} J. Daub, S. Gierisch, T. Knöchel, E. Salbeck, G. Maas, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1151.
- ¹²⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ¹³⁾ ^{13a)} J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem.* **96**, (1984) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 960. — ^{13b)} J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2631.
- ¹⁴⁾ C. Jutz, E. Schweiger, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2383.
- ¹⁵⁾ Vgl. auch J. Bindi, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2408.
- ¹⁶⁾ Über die Chemie von *ortho*-Chinodimethanen: ^{16a)} S. V. Kessar, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 381. — ^{16b)} R. J. Moss, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3694.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} R. W. Alder, R. W. Whiteside, G. Whittaker, C. Whilshire, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 629. — ^{17b)} J. Becker, C. Wentrup, E. Katz, K. P. Zeller, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5110. — ^{17c)} L. T. Scott, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 52. — ^{17d)} M. J. S. Dewar, K. M. Merz jr., *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5142.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} W. Betz, J. Daub, K. M. Rapp, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2089. — ^{18b)} S. Hünig, B. Ort, *Angew. Chem.* **96** (1984) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 237.
- ¹⁹⁾ Diese Verbindungen bilden Einschlußverbindungen mit dem Lösungsmittel.

[156/87]