

Lichtsensitive Dihydroazulene: Alternativer Syntheseweg – Einfluß von Alkylsubstituenten im Fünfring auf das photochrome Verhalten

Sebastian Gierisch und Jörg Daub*

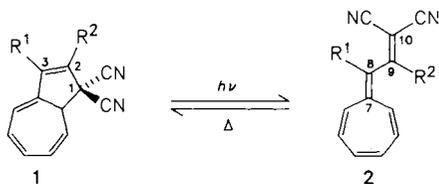
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 20. Juni 1988

Keywords: Dihydroazulenes / Photochromism / Vinylheptafulvenes

Die Dihydroazulene **1a–d** werden ausgehend von Cycloheptatrienylm-tetrafluorborat (**8**) hergestellt. Zwischenverbindungen sind substituierte Cycloheptatriene **10–13**. Die Dicyanvinyl-derivate **12** bzw. **13** werden durch Dehydrogenierung in die Vinylheptafulvene **2** umgewandelt, die wiederum thermisch in **1** umlagern. Dihydroazulene mit Alkylsubstituenten im Fünfring werden auf diesem Weg zugänglich. Außerdem wird die Synthese der auch über die [8 + 2]-Cycloadditionsroute erhältlichen phenylsubstituierten Dihydroazulene **1a, b** beschrieben. Das 3-Methyl-2-phenyl-derivat **1e** konnte neben dem Azulen **15e** nur in Spuren nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung des photochromen Verhaltens der Verbindungen **1a–d** werden signifikante und charakteristische Substituenteneffekte gefunden. Damit wird gezeigt, wie die Schaltzeiten der Photochromie in $1 \rightleftharpoons 2$ substituentenspezifisch verkürzt werden können.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Dihydroazulen **1** und Vinylheptafulven **2** veranlaßten Untersuchungen über die mögliche Verwendung dieses interkonvertierbaren Verbindungspaares in der Informationschemie^{1,2}. Bei der Bestrahlung von Hydroazulen **1** mit sichtbarem Licht wandelt sich dieses in **2** um. Durch Zufuhr thermischer Energie entsteht aus **2** wiederum **1**. Diese Reaktionen sind reversibel. Bisher wurden ausschließlich 2-Arylderivate von **1** ($R^1 = H$; $R^2 = \text{Aryl}$) untersucht³. Eine Optimierung der Eigenschaften sollte unter anderem auch durch Veränderung der Substituenten zu erreichen sein⁴.



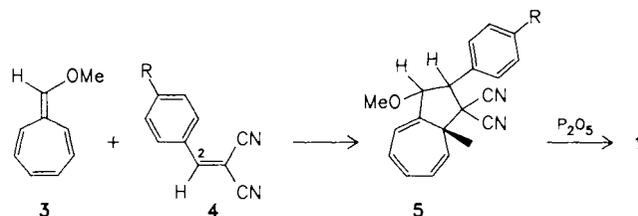
	R ¹	R ²		R ¹	R ²
a	H	Ph	d	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	
b	H	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	e	CH ₃	Ph
c	H	CH ₃			

Die Synthese der Dihydroazulene **1** über eine [8 + 2]-Cycloaddition von **3** und **4** unter Bildung der Tetrahydroverbindung **5** und anschließende Abspaltung von Methanol führt in der Regel zu guten Ausbeuten, ist aber beschränkt auf aromatische oder zumindest ungesättigte Substituenten

Light-Sensitive Dihydroazulenes: Alternative Synthesis – The Influence of Alkyl Substituents at the Five-Membered Ring on the Photochromic Behaviour

Starting from cycloheptatrienylm tetrafluoroborate (**8**) the dihydroazulenes **1** were synthesized via substituted cycloheptatrienes **10–13** as intermediates. The dicyanovinyl derivatives **12** and **13** were transformed into vinylheptafulvenes **2** by dehydrogenation. The compounds **2** rearrange to **1** under thermal conditions. Dihydroazulenes **1c, d** with alkyl groups at the five-membered ring became thus available as well as the phenyl substituted compounds **1a, b**. The 3-methyl-2-phenyl derivative **1e** could only be obtained in traces in addition to the azulene **15e**. The photochromic behaviour of $1 \rightleftharpoons 2$ is investigated. Significant and characteristic substituent effects were found, giving advice how to shorten the switching-time of the system $1 \rightleftharpoons 2$.

an C-2 in 4^{3,5}). Alkylsubstituierte Dicyanethene als Cycloadditionspartner reagieren mit **3** entweder überhaupt nicht oder selbst bei längerer Reaktionszeit nur unvollständig. Spätestens bei der Umsetzung der Cycloaddukte mit P₂O₅ entstehen unüberwindliche Trennprobleme.



Auch bei den sonst gut geeigneten arylsubstituierten Alkenen **4** sinken Ausbeute und Geschwindigkeit der Cycloaddition mit steigender Elektronendichte im Arylring und zunehmender sterischer Hinderung. Die Anwesenheit von Donorsubstituenten erschwert auch die Methanolabspaltung, da ein großer Teil des entstehenden Dihydroazulens vom P₂O₅ absorbiert wird und auch durch gründliches Digerieren nicht unzersetzt erhalten werden kann.

Grundsätzlich bisher nicht darstellbar nach der „[8 + 2]-Cycloadditions-Route“ sind Dihydroazulene **1** mit Substituenten in 3-Stellung am Fünfring. Diese sind jedoch von besonderem Interesse, denn die bei der photochemischen Umwandlung entstehenden Vinylheptafulvene **2** besitzen an C-8 im höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) einen hohen Atomorbitalkoeffizienten (Abb. 1, Hückelnäherung)⁶.

Somit ist gerade für Substituenten an dieser Position ein ausgeprägter Einfluß zu erwarten.

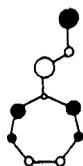


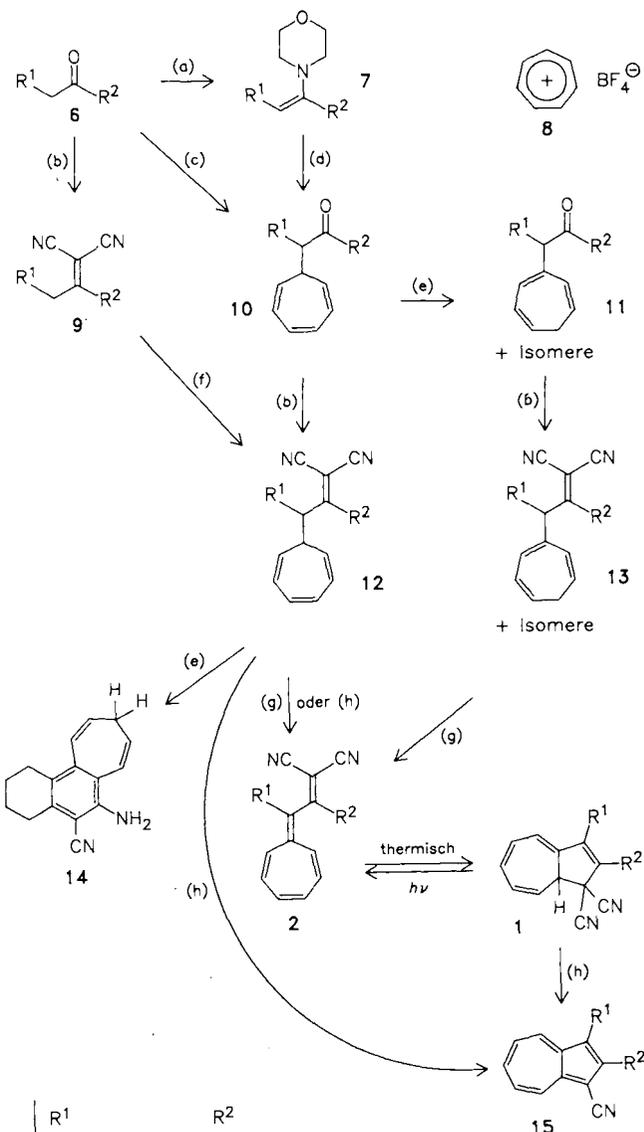
Abb. 1. Höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) des unsubstituierten Vinylheptafulvens, berechnet nach dem Hückel-Modell

Die Ausarbeitung eines alternativen Synthesewegs erschien daher – auch um Cyclooctatetraen als Ausgangsmaterial zu umgehen⁷⁾ – lohnenswert. Die hier beschriebene Route (Schema 1) geht aus vom Tropyliumsalz **8** und von den Carbonylverbindungen **6** bzw. deren Enamine **7** oder von Dicyanvinylderivaten **9** und führt über die Vinylheptafulvene **2** zu den Dihydroazulen **1**. Dabei wird teilweise auf bereits bekannte Vorschriften in der Siebenring-Synthesechemie zurückgegriffen^{8,9)}. Es wurden die bereits auf dem zuvor geschilderten Cycloadditionsweg erhaltenen Arylderivate **1a** und **1b**, die 2-Methylverbindung **1c** sowie das 2,3-ringanelierte Derivat **1d** hergestellt. Das 2,3-disubstituierte Dihydroazulen **1e** wird unter den hier gewählten Synthesebedingungen nur als kurzlebiges Intermediat durchlaufen.

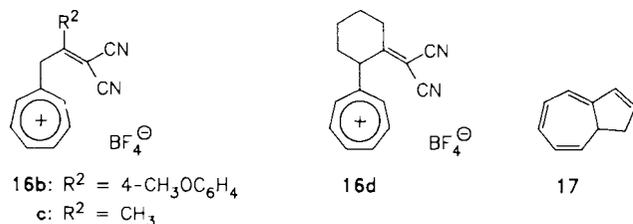
Ausgangsverbindungen für **12** sind die 7-substituierten Cycloheptatriene **10**, deren Synthesen aus den entsprechenden Ketonen **6** entweder direkt^{10a)} oder über Enamin **7**^{10b)} erfolgen^{10c)}. Der direkte Weg (c) erwies sich für die Synthese von **10b** als der beste; für **10e** lieferte dagegen Weg (a, d) die besseren Ausbeuten. **12a–d** wurden aus den Tropyliumketonen **10** durch Knoevenagel-Kondensation mit Malononitril hergestellt. Als bester Katalysator erwies sich das System Ammoniumacetat/Essigsäure¹¹⁾. **12b, c** und **d** konnten so nach 24stündiger Reaktion in Ausbeuten von 72 – 100% erhalten werden; die Synthese von **12a** erbrachte nur 12% Ausbeute. Andere Katalysatoren wie Piperidin oder β -Alanin/Essigsäure waren unwirksam. Das sterisch gespannte Keton **10e** war einer Knoevenagel-Kondensation nicht zugänglich und widerstand auch drastischeren Bedingungen (Pyridin/TiCl₄ in THF oder Chloroform bzw. Al₂O₃ bzw. β -Alanin in DMF). Es gelang jedoch, diese Verbindung über die durch Knoevenagel-Kondensation von **6e** mit Malononitril leicht darstellbare Verbindung **9e** zu synthetisieren. Dabei wurde **9e** mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) deprotoniert und in situ mit Tropylium-tetrafluoroborat (**8**) umgesetzt. Die rote Farbe des Anions verschwand innerhalb weniger Minuten, **12e** entstand in nahezu quantitativer Ausbeute.

Für die Herstellung der Dihydroazulene **1** aus den Cycloheptatrienen **12** mußten verschiedene Wege eingeschlagen werden, je nach Substituenten. Die Reaktion von **12a** mit einer äquimolaren Menge 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) in siedendem Benzol (2 h)¹²⁾ ergab das gewünschte 1,8a-Dihydro-2-phenyl-1,1-azulencarbonitril (**1a**) mit 55% Ausbeute neben nicht umgesetztem **12a** und einer Spur einer blauen Verbindung, der die Struktur des

Schema 1. Syntheseweg; (a): Morpholin, TiCl₄, Benzol; (b): Malononitril, Ammoniumacetat bzw. β -Alanin, HOAc, Benzol, Rückfluß; (c): **8**, HOAc, Methanol; (d): 1. **8**, Benzol, 2. 5% HCl; (e): 190°C; (f): **8**, DBU, Benzol; (g): 1. Trityltetrafluoroborat in CH₂ClCH₂Cl, 2. NEt₃, CH₂Cl₂; (h): *o*-Chloranil bzw. DDQ, Benzol oder Toluol, Rückfluß



Azulens **15a** zuzuordnen ist. Bei der analogen Umsetzung von **12b** können nur etwa 10% **1b** im Gemisch mit 20% nicht umgesetztem **12b** erhalten werden. Zu einem besseren Ergebnis führt die Hydridabstraktion aus **12b** mit Trityltetrafluoroborat zur Tropyliumverbindung **16b**, die mit Triethylamin in guter Ausbeute die *p*-Methoxyphenylverbindung **1b** liefert. **12c** ließ sich weder mit *p*-Chloranil noch mit dem stärkeren Oxidationsmittel DDQ in **2c** bzw. **1c** überführen. Selbst nach mehrtägigem Rückflußerhitzen



in Benzol wurde neben einer großen Menge von Zersetzungsprodukten noch unverändertes **12c** zurückgewonnen. Um zu **2c** zu gelangen, mußten die durch Thermolyse aus **10c** erhaltenen Ketone **11c** durch Knoevenagel-Kondensation mit Malononitril in die Dicyanvinylverbindungen **13c** umgewandelt werden. Hydridabstraktion bei 70–80°C und Deprotonierung liefern dann direkt Vinylheptafulven **2c** mit 66% Ausbeute¹³. Heptafulven **2c** lagert sich bei Raumtemperatur nur sehr langsam in Dihydroazulen **1c** um. Das Cyclohexanderivat **12d** konnte auch durch mehrtägiges Rückflußerhitzen in Benzol nicht mit DDQ zur Reaktion gebracht werden. Auch die Umsetzung mit Trityltetrafluorborat/Triethylamin analog **1b** führte trotz verlängerter Reaktionszeit und erhöhter Temperatur nicht zu **2d**. Offensichtlich verhindert der sterische Einfluß des Cyclohexanrings eine Hydridabstraktion am Siebenring. Aus dem bei der Thermolyse von **12d** erhaltenen Reaktionsgemisch wurde anstelle der erwarteten ringisomeren Verbindungen **13d** das Tetralinderivat **14** mit 11% Ausbeute erhalten. **14** gibt sich im IR-Spektrum durch zwei starke NH-Banden bei 3480 und 3380 cm⁻¹ und durch eine starke (konjugierte) Nitrilbande bei 2210 cm⁻¹ zu erkennen. Auch das ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz) stimmt mit der tricyclischen Struktur **14** überein; die Siebenringprotonen sind anhand ihrer Kopplungskonstanten zweifelsfrei zuzuordnen. **14** zeigt in Acetonitril intensive Emission¹⁴. Die Synthese von **1d** gelang jedoch durch Thermolyse des Tropylylcyclohexanons **10d** zu **11d**, Knoevenagel-Kondensation zu den Isomeren **13d** und Hydridabstraktion zur Tropyliumverbindung **16d**, deren Deprotonierung mit Triethylamin Vinylheptafulven **2d** lieferte, das dabei sofort in das Dihydroazulen **1d** umlagert. Versuche, das 2,3-disubstituierte Dihydroazulen **1e** in guten Ausbeuten darzustellen, waren erfolglos. Bei der Umsetzung von **12e** mit DDQ in Benzol konnte lediglich 3-Methyl-2-phenyl-1-azulencarbonitril (**15e**) in geringer Menge isoliert werden. **15e** zeigt die für 1-acceptorsubstituierten Azulene typische negative Solvatochromie und wird von konzentrierter Schwefelsäure reversibel zum Azulonium-Kation protoniert [VIS (H₂SO₄): λ_{max} = 416 nm; stark gelb fluoreszierende Lösung¹⁵].

Die Substituenten an C-2 und C-3 in **1** bzw. C-8 und C-9 in **2** beeinflussen in charakteristischer Weise die Umwandlungsgeschwindigkeiten der Reaktion **1** ⇌ **2**. Verglichen mit einer Arylgruppe an C-9 in **2a** und **2b** verzögert eine Methylgruppe in dieser Position die thermische Rückreaktion eindeutig. Die Methylverbindung **2c** kann erst durch achtstündiges Erhitzen in siedendem Benzol unter Lichtausschluß in den Bicyclus **1c** umgewandelt werden. Die Photochromie der verbrückten Verbindung **1d** weist einen weiteren signifikanten Temperatureffekt auf. Im Gegensatz

zu **1a–c** kann **1d** erst bei tieferer Temperatur durch Bestrahlung in Vinylheptafulven **2d** übergeführt werden. Ursache dafür ist die schnellere thermische Rückreaktion **2d** → **1d**, die unter den angewandten Bedingungen eine Anreicherung des Photoproduktes verhindert. Führt man die Bestrahlung bei tieferer Temperatur durch, so tritt, wie Abb. 2 zeigt, das photochrome Verhalten auf. Die Stabilisierung der *s-cisoiden* Struktur (*s-cisoid-2d*) gegenüber der thermodynamisch stabileren *s-transoiden* Form im Falle der nicht-anellierten Verbindungen **2a–c** nehmen wir als die strukturelle Ursache für die Beschleunigung der Rückreaktion an¹⁶. Die UV/VIS-Spektren (Tab. 1) geben einige Hinweise über die stereochemischen und elektronischen Verhältnisse in den Dihydroazulenen **1** und den Vinylheptafulvenen **2** und machen auch des Verhalten von **2d** verständlich. Die längstwellige Bande von **1d** ist im Vergleich zu **1a** und **1b**, wie erwartet, hypsochrom verschoben. Die alkylsubstituierten Verbindungen **1c** und **1d** absorbieren wie auch die unsubstituierte Verbindung **17** bei nahezu gleicher Wellenlänge¹⁷. Das exocyclische Butadieneteilstück von **2d** kann *s-cisoid* oder *s-transoid* vorliegen. *s-cisoid*e Butadiene absorbieren im Vergleich zu den *s-transoiden* Stereoisomeren bei längeren Wellen, erfolgt jedoch ein Herausdrehen aus der Planarität, so tritt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande auf¹⁸. Gerade die Verdrillung im *s-cisoid-2d* wird durch die UV/VIS-Spektren angezeigt: Im Vergleich zu **2c** ist im Spektrum von **2d** die längstwellige Absorptionsbande hypsochrom verschoben und weist einen deutlich niedrigeren Extinktionskoeffizienten auf. Die Verbrückung in

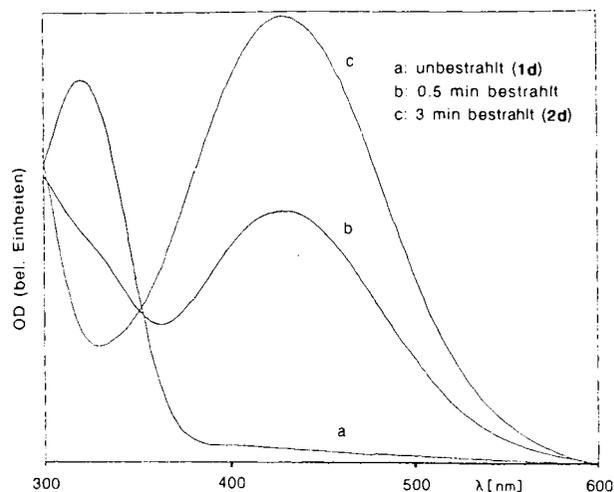


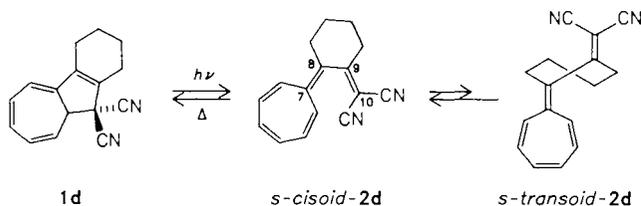
Abb. 2. Photochromie von **1d** ⇌ **2d** bei –60°C in Ethanol

Tab. 1. Längstwellige Absorptionen der UV/VIS-Spektren von **1** und **2**, λ_{max} (nm), log ε-Werte in Klammern

	1	2
a ^{a)}	354 (4.1)	471 (4.4)
b ^{a)}	365 (4.4)	467 (4.5)
c ^{a)}	318 (3.8)	450 (4.4)
d ^{b)}	318 (3.8)	427 (3.9)
17 ^{17c)}	318 ^{c)}	

^{a)} In Acetonitril. – ^{b)} In Ethanol bei –60°C. – ^{c)} In Hexan.

2d destabilisiert demnach die an sich thermodynamisch stabilere *s-trans*-Anordnung. Dieser Struktureffekt eröffnet neue Möglichkeiten für die Synthese molekularer Bausteine mit schnelleren Schaltzeiten^{19,20}.



Dr. H. Kunkely danken wir für die Aufnahme der Absorptionsspektren bei tiefer Temperatur und E. Gallhuber für die Aufnahme der Emissionsspektren. Die spektroskopischen Messungen erfolgten teilweise durch die Zentrale Analytik der Universität Regensburg: Dr. T. Burgemeister (NMR), G. Wandinger (Elementaranalyse), Dr. K. Mayer (MS). An den Untersuchungen waren Ingeborg Zuck und Anton Weber im Rahmen ihres Schwerpunktpraktikums beteiligt.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte: unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman Acculab 1. — Elektronenspektren: Shimadzu UV-210A, Bestrahlungen mit Lampe Osram HWLS 500 W (Sonnenlichtspektrum). Tieftemperatur-Elektronenspektrum: Kontron Uvikon 860, Bestrahlung mit Hg-Höchstdruckstrahler Osram HBO 100 W/2 und Filter UG 11/2 (280–370 nm). — Emissionsspektren: Hitachi 850. Tieftemperatur-Emissionsspektren: Doppelmonochromator-Spektrometer SPEX 1401, Hg-Lampe, Monochromator Schöffel GM 250. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker WM 250 (250 MHz), Varian EM 360, Varian T-60 (60 MHz); TMS als interner Standard. — Massenspektren: Varian MAT CH-5. — Säulenchromatographie: Kieselgel ICN Silitech 63–200. — Dünnschichtchromatographie: Aluminiumfolien Merck 60 F 254 (Kieselgel), Schichtdicke 0.2 mm. — Der verwendete Petrolether ist vom Siedebereich 40–60 °C.

Eduktsynthesen: **8e**²¹, **9**²², **10a**^{10b}, **10c**, **10d**^{10a}, **11c**^{9c}. Trityltetrafluorborat²³.

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-1-phenylethyliden]propandinitril (12a): Eine Lösung von 2.61 g (12.4 mmol) Propylacetophenon (**10a**) und 0.90 g (13.6 mmol) Malononitril in 50 ml Benzol wird mit 0.5 g Ammoniumacetat und 1.5 ml konz. Essigsäure versetzt und 24 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 70 ml Wasser wird dreimal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Nicht umgesetztes **10a** wird abdestilliert (max. Übergangstemp. 130 °C/0.001 Torr); der Rückstand besteht aus reinem **12a** (DC, ¹H-NMR). Ausb. 0.42 g (12 %) bräunliches Öl. — IR (Film): 2220 cm⁻¹ (C≡N). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.05 (m; 1H, Methin-H), 3.25 (d, J = 7 Hz; 2H, CH₂), 5.20 (m; 2H, 2', 7'-H), 6.00–6.45 (m, 2H, 3', 6'-H), 6.60 (m; 2H, 4', 5'-H), 7.40–7.60 (m; 5H, Aromaten-H).

1,8a-Dihydro-2-phenyl-1,1-azulendicarbonitril (1a): Zu 0.40 g (1.55 mmol) **12a** in 30 ml siedendem wasserfreiem Benzol wird unter Rühren die Lösung von 0.35 g (1.55 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) in 15 ml wasserfreiem Benzol getropft. Die Lösung färbt sich dabei tiefrot. Nach 2 h ist kein Fortschreiten der Reaktion mehr zu beobachten (DC, Dichlormethan); das Solvens wird entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und

an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1). Die erste gelbe Fraktion enthält reines **1a**, das beim Einengen im Rotationsverdampfer kristallisiert. Ausb. 0.22 g (55%). Umkristallisation aus Ether/Petrolether liefert analysenreines Produkt, identisch mit dem in Lit.^{3b}). Die übrigen Fraktionen enthalten neben einer Spur eines blauen Nebenprodukts (Azulen **15a**) nicht umgesetztes **12a** (0.18 g).

2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-1-(4-methoxyphenyl)ethanon (10b): Analog Lit.^{10a}): Eine Suspension von 5.0 g (28 mmol) Propylumtetrafluorborat (**8**) und 4.65 g (31 mmol) 4-Methoxyacetophenon in 50 ml Methanol wird mit 1 ml Essigsäure versetzt und bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Suspension allmählich klärt. Nach 3 h werden 300 ml Wasser zugegeben, und die Lösung wird je dreimal mit Ether und Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nach Trocknen mit Mg₂SO₄ vom Solvens befreit und durch eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan). Ausb. 4.7 g (70%) bräunliches Öl. Aus Ether farblose Nadeln vom Schmp. 79–80 °C. — IR (KBr): 3000 cm⁻¹, 2965, 2925, 2900, 2865, 2835, 1670 (C=O), 1600, 1575, 1425, 1270, 1255, 1190, 1030, 840, 720. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.42 (m; 1H, Methin-H), 3.25 (d, J = 7 Hz; 2H, CH₂), 3.80 (s; 3H, OCH₃), 5.20 (m; 2H, 2', 7'-H), 6.00–6.40 (m; 2H, 3', 6'-H), 6.60 (m; 2H, 4', 5'-H), 6.86 und 7.90 (jeweils d; je 2H, Aromaten-H).

C₁₆H₁₆O₂ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.77 H 6.72

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]propandinitril (12b): Eine Lösung von 3.00 g (12.5 mmol) **10b** und 0.99 g (15.0 mmol) Malononitril in 50 ml Benzol wird nach Zugabe von 4 ml einer Lösung von 10 g Ammoniumacetat in 30 ml Essigsäure am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Da der Katalysator mit überdestilliert, wird mehrmals neuer zugegeben (insgesamt 20 ml). Nach 24 h ist die Reaktion vollständig (DC-Kontrolle). Die Lösung wird mit Benzol auf 100 ml verdünnt, fünfmal mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Ausb. 3.45 g (96%) bräunliches Öl, nach DC und ¹H-NMR einheitlich. — IR (Film): 3020 cm⁻¹, 2960, 2940, 2850, 2235 (C≡N), 1595, 1570, 1545, 1505, 1260, 1175, 1025, 840, 695. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.00 (m; 1H, Methin-H), 3.17 (d, J = 7 Hz; 2H, CH₂), 3.75 (s; 3H, OCH₃), 5.10 (m; 2H, 2', 7'-H), 5.95–6.40 (m; 2H, 3', 6'-H), 6.55 (m; 2H, 4', 5'-H), 6.90 und 7.45 (jeweils d; je 2H, Aromaten-H).

Umsetzung von 12b mit DDQ: Zu 3.17 g (11.0 mmol) **12b** in 50 ml wasserfreiem Benzol wird bei Raumtemp. innerhalb von 10 min die Lösung von 2.50 g (11.0 mmol) DDQ in 50 ml wasserfreiem Benzol getropft. Die Lösung nimmt eine dunkle Farbe an. Nach 1 h Rühren wird unter Rückfluß erhitzt. Bei Erreichen der Siedetemperatur ist im DC neben nicht umgesetztem Edukt eine kleine Menge **1b** zu erkennen. Die Ausbeute an **1b** kann durch 7 h Rückflußerhitzen, unterbrochen von der Zugabe weiterer 1.25 g (5.5 mmol) DDQ nach 3 h, nicht mehr erhöht werden. Filtrieren und Chromatographieren an Kieselgel (Eluens Dichlormethan/Petrolether 2:1) liefern 0.90 g eines Gemisches von **12b** und **1b** (etwa 2:1) als bräunliches Öl.

1,8a-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-1,1-azulendicarbonitril (1b): Bei Raumtemp. werden 0.68 g (2.36 mmol) **12b** in 3 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan unter Stickstoffschutz innerhalb von 10 min mit einer Lösung von 0.78 g (2.36 mmol) Trityltetrafluorborat in 15 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan versetzt. 1 h wird bei einer Ölbadtemp. von 70 °C gerührt, wobei die Farbe des Reaktionsansatzes von Gelb in Rot übergeht. Zu der abgekühlten Lösung werden 200 ml wasserfreier Ether gegeben. 0.5 h wird gerührt und vom ausgefallenen Propyliumsalz **16b** dekantiert. **16b** wird einmal mit we-

nig N₂-gesättigtem Diethylether nachgewaschen, i. Vak. getrocknet und in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan aufgenommen. Bei Zugabe von 0.24 g (2.36 mmol) Triethylamin zu der auf 0°C gekühlten, durchsichtigen Lösung wird diese dunkelrot. Es wird mit 100 ml Tetrachlormethan verdünnt, filtriert, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, in 50 ml Benzol aufgenommen und 30 min bei 80°C gehalten. Nach Entfernen des Benzols im Rotationsverdampfer wird an Kieselgel chromatographiert (Eluens Dichlormethan/Petrolether 1:1). Die gelbe Zone liefert 0.22 g (33%) reines **1b** (DC-Vergleich mit authent. Probe^{3a}), das aus Ether/Pentan kristallisiert. Das Dekantat von **1b** wird mit 1 ml Triethylamin versetzt und zur Trockene eingedampft. Chromatographie an Kieselgel ergibt 0.60 g eines Öls, das nach ¹H-NMR zu etwa 2/3 aus **1b** besteht. Gesamtausbeute demnach 0.62 g (92%).

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-1-methylethyliden]propandinitril (**12c**): Analog **12b** aus 3.1 g (21 mmol) Tropylaceton (**10c**) und 1.45 g (22 mmol) Malononitril. Katalysator: 50 mg β-Alanin, 1 ml Essigsäure; keine weitere Katalysatorzugabe. Zeit: 3.5 h. Ausb. 2.97 g (72%) farbloses Öl, nach DC und ¹H-NMR einheitlich. — IR (Film): 3020 cm⁻¹, 2860, 2235 (C≡N), 1590, 1435, 1370, 740, 705, 690. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.97–2.43 (m; 1H, Methin-H), 2.20 (s; 3H, CH₃), 2.90 (d, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 5.1–5.4 (m; 2H, 2', 7'-H), 6.1–6.4 (m; 2H, 3', 6'-H), 6.70 (m; 2H, 4', 5'-H).

Isomere (1-Methyl-2-tropylethyliden)propandinitrile (**13c**): Analog **12b** aus 1.88 g (12.7 mmol) **11c** und 0.84 g (12.7 mmol) Malononitril in 2.5 h. Ausbeute nach Chromatographie (Kieselgel, Dichlormethan): 2.32 g (93%) gelbes Öl. — IR (Film): 3020 cm⁻¹, 2230 (C≡N), 1595, 1435, 710. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 3.50 (s; CH₃); komplexes Spektrum.

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-methylethyliden]propandinitril (**2c**): 2.30 g (11.7 mmol) **13c** in 6 ml 1,2-Dichlorethan werden innerhalb von 10 min bei Raumtemp. unter N₂-Schutz zu einer Lösung von 3.86 g (11.7 mmol) Trityltetrafluorborat in 35 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Es wird 1 h bei einer Ölbadtemp. von 70–80°C gerührt, danach abgekühlt und mit 350 ml wasserfreiem Ether verdünnt. Vom ausgefallenen braunen Niederschlag wird dekantiert, der Niederschlag einmal mit wasserfreiem Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Das erhaltene braune, leichte Pulver wird in 25 ml wasserfreiem Dichlormethan suspendiert und die Suspension bei 0°C mit einer Lösung von 1.18 g (11.7 mmol) Triethylamin in 6 ml wasserfreiem Dichlormethan versetzt. Die nunmehr tiefrote Lösung wird auf 25°C erwärmt, 10 min gerührt, mit 200 ml Tetrachlormethan verdünnt, filtriert und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhält rote Kristalle mit grünem Glanz, die in Pentan suspendiert und abgesaugt werden. Ausb. 1.50 g (66%) **2c**, Schmp. 123–124°C (aus Diethylether). — IR (KBr): 2210 cm⁻¹ (C≡N), 1515, 1490, 1430, 1390, 1340, 1270, 1220, 1065, 835, 745. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.41 (s; 3H, CH₃), 6.23 (s; 1H, 8-H), 6.33–6.52 (m; 4H, 2-, 5-H), 6.59 und 6.78 (jeweils dm, J = 11 Hz; je 1H, 1- und 6-H). — UV/VIS (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 268 nm (3.8), 277sh (3.7), 450 (4.4). — Keine Emission (Kristallpulver, T = 8 K oder Raumtemp., λ_{exc} = 366, 406, 436 nm).

C₁₃H₁₀N₂ (194.2) Ber. C 80.39 H 5.19 N 14.42
Gef. C 80.21 H 5.43 N 14.22

In Trifluoressigsäure wird **2c** an C-8 protoniert: [3,3-Dicyan-2-methyl-2-propenyl]cycloheptatrienylum-trifluoacetat (**16c**). — ¹H-NMR (60 MHz, CF₃CO₂H): δ = 2.42 (s; 3H, CH₃), 4.72 (s; 2H, CH₂), 9.23 (s; 6H, Tropylium-H).

1,8a-Dihydro-2-methyl-1,1-azulendicarbonitril (**1c**): Eine Lösung von 0.40 g (2.06 mmol) **2c** in 50 ml Benzol wird 8 h unter Licht-

ausschluß unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Eluens Dichlormethan/Petrolether 1:1). Die blaßgelbe Zone ergibt 360 mg (90%) gelbliches Öl, das nach Lösen in 1 ml Diethylether und 5 ml Pentan in Kühlschränk kristallisiert. Umkristallisation aus Pentan: farblose Plättchen, Schmp. 73–74°C. — IR (KBr): 3020 cm⁻¹, 2980, 2940, 2900, 2850, 2250 (C≡N), 1625, 1430, 1380, 905, 890, 805, 770, 705. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.17 (s; 3H, CH₃), 3.56 (m; 1H, 8a-H), 5.67 (dd, J = 10.1, 3.9 Hz; 1H, 8-H), 6.13 (d, J = 6.1 Hz; 1H, 4-H), 6.24 (ddd, J = 10.1, 5.7, 2.1 Hz; 1H, 7-H), darunter s (1H, 3-H), 6.41 (dd, J = 11.1, 5.7 Hz; 1H, 6-H), 6.51 (dd, J = 11.1, 6.1 Hz; 1H, 5-H). — UV/VIS (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 221 nm (4.4), 318 (3.8). — Emission (Kristallpulver, T = 8 K, λ_{exc} = 366 nm): λ_{max}(em.) = 478 nm.

C₁₃H₁₀N₂ (194.2) Ber. C 80.39 H 5.19 N 14.42
Gef. C 79.65 H 5.33 N 14.45

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)cyclohexyliden]propandinitril (**12d**): Analog **12b** aus 3.47 g (18.4 mmol) Tropylcyclohexanon **10d**, 1.32 g (20.0 mmol) Malononitril in 5 h. Ausb. 4.35 g (100%) gelbliches Öl, das nach einigen Tagen kristallin erstarrt. — IR (Film): 3030 cm⁻¹, 2950, 2875, 2245 (C≡N), 1590, 1450, 1005, 750, 715, 695. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.30–3.40 (m; 10H), 4.85–5.40 (m; 2H, 2', 7'-H), 6.05–6.50 (m; 2H, 3', 6'-H), 6.70 (m; 2H, 4', 5'-H).

Thermolyse von **12d**: 6-Amino-2,3,4,9-tetrahydro-1H-cyclohepta[a]naphthalin-5-carbonitril (**14**): 1.61 g (6.8 mmol) **12d** werden ohne Luftabschluß 2 h auf 190°C erhitzt. Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1) zur Abtrennung schwarzer Zersetzungsprodukte liefert 0.87 g gelbliches Öl, nach DC ein nicht trennbares Substanzgemisch. Nach Zugabe von etwas Ether fallen 0.18 g (11%) reines **14** aus. Umkristallisation aus Chloroform/Ether/Pentan liefert farblose Kristalle, Schmp. 170.5–171.5°C. — IR (KBr): 3480 cm⁻¹, 3380, 3030, 2925, 2210 (C≡N), 1625, 1565, 1435, 1410, 1235. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.82 (m; 4H, 2-, 3-H), 2.30 (dd, J = 7.0, 7.1 Hz; 2H, 9-H), 2.65 (m; 2H, 4-H), 2.91 (m; 2H, 1-H), 4.47 (s; 2H, NH₂), 6.03 (dt, J = 9.9, 7.0 Hz; 1H, 8-H), 6.08 (dt, J = 10.3, 7.1 Hz; 1H, 10-H), 6.38 (d, J = 9.9; 1H, 7-H), 6.58 (d, J = 10.3; 1H, 11-H). — UV/VIS (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 236 nm (4.5), 254 (4.4), 359 (3.8). — Emission (Acetonitril, λ_{exc} = 350 nm): λ_{max}(em.) = 469 nm.

C₁₆H₁₆N₂ (236.3) Ber. C 81.32 H 6.82 N 11.85
Gef. C 81.01 H 6.88 N 11.83

Isomere Tropylcyclohexanone **11d**: 2.50 g (13.2 mmol) **10d** werden unter N₂ 5 h bei 190°C gerührt. Es wird in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel flashchromatographiert (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1). Ausb. 1.82 g (73%) gelbliches Öl. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.5–3.5 (komplexes m), 5.0–6.7 (komplexes m).

Isomere (Tropylcyclohexyliden)propandinitrile **13d**: Analog **12b** aus 2.35 g (12.5 mmol) **11d** und 0.86 g (13.0 mmol) Malononitril in 4 h. Ausb. nach Chromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) 1.96 g (66%) braunes Öl. — IR (Film): 3025 cm⁻¹, 2950, 2870, 2250 (C≡N), 1590, 1450, 1000, 745, 730. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.0–2.8 (komplexes m), 4.9–6.5 (komplexes m).

1,2,3,4,9a,10-Hexahydrobenz[a]azulen-10,10-dicarbonitril (**1d**): In einem 500-ml-Rundkolben wird unter Rühren und N₂-Schutz zu 1.95 g (8.3 mmol) **13d** in 5 ml 1,2-Dichlorethan eine Lösung von 2.74 g (8.3 mmol) Trityltetrafluorborat in 30 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Es wird 3 h bei 20°C gerührt. Nach Zugabe von 400 ml wasserfreiem Ether und Kühlen aus 0°C fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Die überstehende Etherlösung wird dekantiert, der

Niederschlag einmal mit Ether gewaschen, im Ölpumpenvak. getrocknet und in 30 ml wasserfreiem Dichlormethan aufgenommen. Nach Zugabe von 0.84 g (8.3 mmol) Triethylamin wird kurz gerührt. Der Kolbeninhalt wird im Rotationsverdampfer eingengt und der braune, harzige Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan). Die erste Fraktion enthält 1.11 g (58%) **1d** als bräunliches Öl, nach DC und ¹H-NMR rein. Aus Diethylether/Pentan fallen farblose Klumpen vom Schmp. 94–97°C. Wiederholte Umkristallisationen aus Diethylether/Pentan, zuletzt aus reinem Pentan, liefern farblose Kristalle, Schmp. 100–101°C. — IR (KBr): 3040 cm⁻¹, 3025, 2960, 2935, 2870, 2850, 2255 (C≡N), 1650, 1630, 1440, 1380, 1140, 790, 690. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 224 nm (4.3), 315 (3.8). — UV/VIS (Ethanol, -60°C): λ_{max} (log ε) = 318 nm (3.8); nach 3 min Bestrahlung liegt **2d** vor: 427 nm (3.9). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.68–1.88 (m; 4H, 2-, 3-H), 2.09–2.34 (m) und 2.43 (m_c; jc 2H, 1- und 4-H), 3.52 (m_c; 1H, 9a-H), 5.68 (dd, *J* = 10.1, 3.9 Hz; 1H, 9-H), 6.05 (d, *J* = 6.1 Hz; 1H, 5-H), 6.24 (ddd, *J* = 10.1, 5.9, 2.1 Hz; 1H, 8-H), 6.42 (dd, *J* = 11.1, 5.9 Hz; 1H, 7-H), 6.55 (dd, *J* = 11.1, 6.1 Hz; 1H, 6-H).

C₁₆H₁₄N₂ (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96
Gef. C 81.48 H 6.09 N 11.73

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-1-phenylpropyliden]propandinitril (**12e**): Zu einer Lösung von 3.64 g (20 mmol) (1-Phenylpropyliden)propandinitril (**9e**) in 250 ml wasserfreiem Benzol werden 4.98 g (28 mmol) fein gepulvertes Tropylium-tetrafluoroborat (**8**) gegeben und bei 40°C vollständig gelöst. 3.20 g (21 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) werden zu der warmen Lösung getropft. Rotfärbung tritt auf, ein dunkelrotes Öl fällt aus. Nach 5 min Rühren ist die Lösung wieder klar hellgelb über einem farblosen, amorphen Niederschlag. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser und weiteren 150 ml Benzol werden die Phasen getrennt, die Benzolphase wird dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Solvens wird bei vermindertem Druck entfernt. Ausb. 5.30 g (97%) gelbliches Öl, das laut DC (Dichlormethan) noch eine kleine Menge **9e** enthält. Nach einigen Tagen erstarrt das Öl kristallin. Umkristallisation aus Diethylether/Pentan (zweimal) und *n*-Hexan liefert reines **12e**, farblose Kristalle vom Schmp. 81.5–82.5°C. — IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 3030, 2980, 2940, 2870, 2240 (C≡N), 1580, 1565, 1490, 1455, 1440, 775, 755, 710. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (d, *J* = 6.8 Hz; 3H, CH₃), 1.85 (dm, *J* = 11.4 Hz; 1H, 1'-H), 3.50 (dq, *J*_d = 11.4, *J*_q = 6.8 Hz; 1H, 2-H), 5.23 (m_c; 2H, 2', 7'-H), 6.30 (m_c; 2H, 3', 6'-H), 6.70 (m_c; 2H, 4', 5'-H), 7.11–7.16 (m; 2H, Phenyl-H), 7.45–7.55 (m; 3H, Phenyl-H).

C₁₉H₁₆N₂ (272.35) Ber. C 83.79 H 5.92 N 10.29
Gef. C 83.44 H 5.75 N 10.36

Umsetzung von **12e** mit Trityltetrafluoroborat/Triethylamin: Bei Raumtemp. werden unter Stickstoffschutz innerhalb von 15 min zu 2.72 g (10 mmol) **12e** in 6 ml 1,2-Dichlorethan 3.30 g (10 mmol) Trityltetrafluoroborat in 40 ml desselben Lösungsmittels getropft. Ein feiner, gelber Niederschlag bildet sich. 30 min wird bei 70°C gerührt. Zu der abgekühlten Lösung werden 400 ml wasserfreier Diethylether gegeben, es wird auf 0°C gekühlt, vom ausgefallenen voluminösen gelben Niederschlag dekantiert und der Niederschlag einmal mit wenig wasserfreiem Ether gewaschen. Der gelbe Feststoff wird i. Vak. getrocknet, in 25 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und die Lösung bei 0°C mit 1.01 g (10 mmol) Triethylamin in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan versetzt. Die rote Lösung wird 1.5 h bei Raumtemp. gerührt, viermal mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und vom Solvens befreit. Das erhaltene gelbe Öl besteht nach DC (Dichlormethan) aus Triphenylmethan und nicht umgesetztem **12e**. Der Rückstand des im Rotationsverdampfer eingengenen etherischen Dekantats hat dieselbe Zusammensetzung.

Umsetzung von **12e** mit DDQ: 0.65 g (2.4 mmol) **12e** werden in 10 ml wasserfreiem Benzol vorgelegt. Eine Lösung von 0.55 g (2.4 mmol) DDQ in 30 ml wasserfreiem Benzol wird zugetropft. Nach 5stdg. Erhitzen unter Rückfluß ist im DC (Laufmittel Dichlormethan) neben nicht umgesetztem **12e** (*R*_f = 0.51) eine blau (*R*_f = 0.42) und wenig der farblosen photochromen Verbindung **1e** (*R*_f = 0.58) erkennbar.

3-Methyl-2-phenyl-1-azulencarbonitril (**15e**): Die Lösung von 0.75 g (2.75 mmol) **12e** und 1.23 g (5.0 mmol) *o*-Chloranil in 20 ml wasserfreiem Toluol wird 2 h zum Sieden erhitzt. Das DC (Dichlormethan) zeigt eine langgezogene, schmutzigbraune Zone, in der bei *R*_f = 0.42 ein blauer Punkt erkennbar ist. Mehrmalige Chromatographie an Kieselgel (Eluens Dichlormethan/Petrolether 1:1) liefert 0.15 g eines Gemisches aus **12e** und Azulen **15e** als blaues Öl. Das Azulen wird chromatographisch weiter angereichert und kristallisiert zuletzt aus Diethylether/Pentan. Man erhält 50 mg (7%) **15e** als grünschillernde Blättchen, aus Pentan als blaue Nadeln; eine sublimierte Probe ergibt ebenfalls blaue Kristalle, alle vom Schmp. 149–150°C. — IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 2980, 2950, 2210, 1580, 1450, 1430, 1200, 775, 750, 735, 710. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.63 (s; 3H, CH₃), 7.43–7.68 (m; 7H, 5-, 7-H, Phenyl-H), 7.77 (t, *J* = 9.5 Hz; 1H, 6-H), 8.40 (d, *J* = 9.5 Hz; 1H, 4-H), 8.60 (d, *J* = 9.5 Hz; 1H, 8-H). — UV/VIS (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 206 nm (4.8), 236 (4.3), 264 sh (4.2), 308 (4.7), 361 (3.8), 568 (2.7), 593 sh (2.7), 660 sh (2.3). — UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{max} (log ε) = 243 nm (4.3), 267 (4.2), 307 (4.7), 316 (4.8), 372 (3.8), 540 sh (2.5), 579 (2.7), 624 (2.7), 687 (2.4). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 243 (100; M⁺), 227 (13), 215 (22), 166 (35; M⁺ - C₆H₅). — Eine Probe wurde in konz. H₂SO₄ gelöst: stark fluoreszierende gelbe Lösung. UV/VIS: λ_{max} = 416 nm.

C₁₈H₁₃N Ber. 243.1048 Gef. 243.1040 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1a: 102780-13-2 / **1b**: 102780-15-4 / **1c**: 116263-54-8 / **1d**: 116263-57-1 / **1e**: 116263-51-5 / **2c**: 116263-52-6 / **8**: 27081-10-3 / **9e**: 10432-39-0 / **10a**: 29647-95-8 / **10b**: 90522-51-3 / **10c**: 16000-59-2 / **10d**: 29647-89-0 / **11c**: 112274-71-2 / **11d**: 116263-55-9 / **12a**: 116263-45-7 / **12b**: 116263-46-8 / **12c**: 116263-47-9 / **12d**: 116263-48-0 / **12e**: 116263-49-1 / **13c**: 116263-53-7 / **13d**: 116263-56-0 / **14**: 116263-50-4 / **15a**: 33654-54-5 / **15e**: 116263-58-2 / **16b**: 116263-61-7 / **16c**: 116263-63-9 / MeO-*p*-C₆H₄Ac: 100-06-1

- T. Knöchel, P. Kölbl, J. Daub, ausschnittsweise vorgetragen: Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Osaka (Japan), 1985, Abstrakt S. 391.
- Einige Angaben zu diesem Thema siehe H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- ^{3a)} J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem.* **96**, (1984) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 960. — ^{3b)} J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2631.
- S. Gierisch, *Dissertation*, Univ. Regensburg, in Planung.
- ^{5a)} J. Daub, S. Gierisch, T. Knöchel, E. Salbeck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1151. — ^{5b)} J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1838. — ^{5c)} A. Bäumler, J. Daub, W. Pickl, W. Rieger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1857.
- Vgl. auch J. Daub, *Chimia* **41** (1987) 52, und dort zitierte Literatur.
- W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1154.
- Übersicht: T. Asao, M. Oda in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. V/2c (H. Kropf, Ed.), S. 768, Thieme, Stuttgart 1985.
- Über Synthesen vergleichbarer Verbindungen: ^{9a)} D. J. Bertelli, C. Golino, D. L. Dreyer, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3329. — ^{9b)} H. Tsuruta, T. Sugiyama, T. Mukai, *Chem. Lett.* **1972**, 185.

- ^{9c)} K. Hafner, M. Römer, W. aus der Fünten, K. Komatsu, S. Tanaka, K. Okamoto, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 376. — ^{9d)} K. Komatsu, S. Tanaka, S. Saito, K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 3425. — ^{9e)} C. Reichardt, K.-Y. Yun, W. Massa, R. E. Schmidt, O. Exner, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1997. — ^{9f)} C.-Y. Liu, J. Mareda, K. N. Houk, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6714; C.-Y. Liu, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1367; 1371. — ^{9g)} M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Ind. (London)* **1969**, 920. — ^{9h)} S. Kuroda, M. Funamizu, Y. Kitahara, T. Asao, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3197. — ⁹ⁱ⁾ Y. Kitahara, I. Murata, T. Asano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37** (1964) 924. — ^{9j)} C. Jutz, *Chem. Ber.* **97** (1964) 2050. — ^{9k)} H. Prinzbach, H.-J. Herr, W. Regel, *Angew. Chem.* **84** (1972) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 131. — ^{9l)} O. Schweikert, T. Netscher, L. Knothe, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2027.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} I. D. Reingold, H. A. Trujillo, B. E. Kahr, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1627. — ^{10b)} T. Watanabe, N. Soma, *Chem. Pharm. Bull.* **18** (1970) 1595; N. Soma, T. Watanabe, *Jap. Pat.* 71 24,369 (Cl. 16 C 851), 13. 7. 1971 [*Chem. Abstr.* **75** (1971) P 118 038]. — ^{10c)} C-C-Verknüpfungen mit Tropyliumverbindungen: K. M. Harmon in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Ed.), Bd. IV, S. 1579, Wiley-Interscience, New York 1973.
- ¹¹⁾ D. T. Mowry, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 1050; Übersicht: G. Jones, *Org. React.* **15** (1967) 204.
- ¹²⁾ Über eine vergleichbare Oxidation mit *o*-Chloranil siehe Lit. ^{9b)}.
- ¹³⁾ Über eine vergleichbare Reaktionssequenz siehe Lit. ^{9c)}; siehe auch Lit. ⁷⁾.
- ¹⁴⁾ Über vergleichbare Cyclisierungen: A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1978**, 165.
- ¹⁵⁾ Vgl. J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1747.
- ¹⁶⁾ Vgl. H. U. Pfeffer, M. Klessinger, *Chem. Ber.* **112** (1979) 890.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} N. Harada, J. Kohori, H. Uda, K. Nakanishi, R. Takeda, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 423. — ^{17b)} Lit. ^{3b)}. — ^{17c)} R. Gleiter, H. Zimmermann, W. Sander, *Angew. Chem.* **98** (1986) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1985) 906.
- ¹⁸⁾ Vgl. M. E. Squillacote, T. C. Semple, P. W. Mui, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1987) 6842.
- ¹⁹⁾ Vergleichbare Eigenschaften haben Furanderivate: ^{19a)} J. Daub, K. Rapp, R. Wild, P. Seitz, J. Salbeck, Patentanmeldung (Nr. 88 107 614.5-) (Europa). — ^{19b)} J. Daub, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **36** (1988) 896.
- ²⁰⁾ Über den Einfluß von Substituenten und Mediumbedingungen auf das Reaktionsverhalten von **1** \rightleftharpoons **2** wird noch berichtet. Siehe auch Lit. ⁴⁾.
- ²¹⁾ E. Campaigne, G. F. Bulbenko, W. E. Kreighbaum, D. R. Maulding, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 4428.
- ²²⁾ K. Conrow, *Organic Syntheses*, Collect. Vol. V, S. 1138, Wiley, New York 1973.
- ²³⁾ H. J. Dauben jr., L. R. Honnen, K. M. Harmon, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1442.

[162/88]