

Der Einfluß von Substituenten auf die Photochromie Dihydroazulen \rightleftharpoons Dicyanvinylheptafulven: Sterische und elektronische Effekte bei 9-Anthrylverbindungen – Synthese von kondensierten Hydropentalenen

Sebastian Gierisch, Walter Bauer, Thomas Burgemeister und Jörg Daub*

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

Eingegangen am 26. Mai 1989

Key Words: Aromatics, condensed / [8 + 2] Cycloaddition / Azulenes, tetrahydro- / Photochromism / Thermochromism

Die Synthese von 2-(9-Anthryl)-1,8a-dihydro-1,1-azulendicarbonitril (**1a**) über das Tetrahydroazulen **5a**, ausgehend von 8-Methoxyheptafulven (**3**) durch [8 + 2]-Cycloaddition, wird beschrieben. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht wird **1a** in das Vinylheptafulven **2a** umgelagert. Dieses wiederum kann unter thermischen Bedingungen in **1a** zurückverwandelt werden. Die sterische Hinderung 9-anthrylsubstituierter Verbindungen beeinflusst die Geschwindigkeit der [8 + 2]-Cycloaddition sowie die Kinetik der thermischen Rückreaktion **2a** \rightarrow **1a** und verleiht dem Dihydroazulen **1a** zudem thermochrome Eigenschaften. Aus **5a** entsteht durch intramolekulare elektrophile Substitution das kondensierte Hydropentalen **9**, das durch Oxidation in den kondensierten Polycyclus **11** umgewandelt wird. Die stereochemischen Eigenschaften der 9-Anthrylverbindungen werden durch ein- und zweidimensionale $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt.

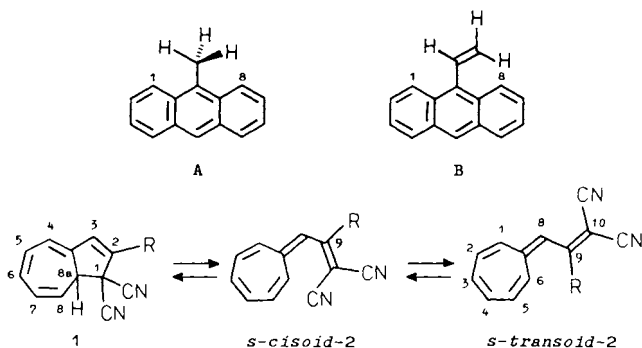
Substituent Dependency of the Dihydroazulene \rightleftharpoons Vinylheptafulvene Photochromism: Steric and Electronic Effects of 9-Anthryl Compounds – New Access to Condensed Hydropentalenes

The synthesis of 2-(9-anthryl)-1,8a-dihydro-1,1-azulenedicarbonitrile (**1a**) from 8-methoxyheptafulvene (**3**) by [8 + 2] cycloaddition (via tetrahydroazulene **5a**) and elimination of methanol is described. On irradiation with visible light **1a** is transformed into the vinylheptafulvene **2a**, which is reconverted into **1a** under thermal conditions. The steric congestion caused by the 9-anthryl substituent determines the rate of the [8 + 2] cycloaddition as well as the kinetics of the thermal back reaction **2a** \rightarrow **1a** and causes thermochromic behavior of dihydroazulene **1a**. By intramolecular electrophilic substitution tetrahydroazulene **5a** yields the condensed hydropentalene **9** which on oxidation leads to the condensed polycycle **11**. The stereochemical assignments of the 9-anthryl compounds were achieved mainly by one- and two-dimensional $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.

Konformationsanalysen und auch das chemische Verhalten zeigen: 9-Methylantracen (**A**) und 9-Vinylantracen (**B**) sind durch die Wechselwirkung der *peri*-ständigen Wasserstoffatome mit den Substituenten sterisch gespannt¹⁾. Dies hat die gegenseitige Verdrillung der beiden π -Systeme in **B** zur Folge und damit auch eine Verminderung der intramolekularen elektronischen Wechselwirkung.

Wir konnten am Beispiel arylsubstituierter Dihydroazulene (DHA) und Vinylheptafulvene (VHF) (**1** \rightleftharpoons **2**) zeigen, daß durch die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Arylsubstituenten an C-2 bzw. C-9 und dem photochromen Strukturteil die Gleichgewichtslage und damit auch die Kinetik der elektrocyclischen Teilschritte charakteristisch beeinflusst werden²⁾. Deshalb wurden die Untersuchungen auf die 9-anthrylsubstituierten Verbindungen ausgedehnt, um damit den Einfluß dieses sterisch anspruchsvollen Substituenten auf die Eigenschaften und die Interkonversion der Verbindungen **1** \rightleftharpoons **2** zu ermitteln. In Verlauf dieser Arbeiten ergab sich außerdem, daß sich die Besonderheit des 9-Anthrylrestes auch bei der an der Synthese von **1** beteiligten [8 + 2]-Cycloaddition und bei den chemischen Eigenschaften der Tetrahydroazulenzwischenstufe auswirkt^{3a)}.

Die [8 + 2]-Cycloaddition von Heptafulven **3** an das Dicyanvinyl **4a** wird durch den Anthrylrest stark verlangsamt. Erst nach 42 Tagen und Zugabe eines großen Überschusses von **3** konnten 65% des Cycloaddukts **5a** neben 35% nicht umgesetzten **4a** erhalten werden. Eine Temperaturerhöhung zur Beschleunigung der Reaktion scheidet aus, da in erhitzten Lösungen von reinem **5a** merkliche Mengen **4a** unter Cycloreversion zurückgebildet werden. Bei dieser Umsetzung wird ausschließlich das Stereoisomer **5a** gebildet. Im Gegensatz dazu ist bei den phenylsubstitu-



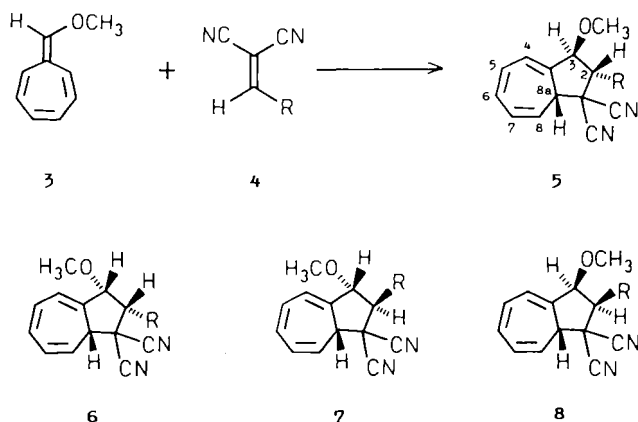
1, 2, 4-8	R
a	9-Anthryl
b	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄
c	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄
d	<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄

1, 2, 4-8	R
e	3,4,5-(MeO) ₃ C ₆ H ₂
f	1-Naphthyl
g	2-Naphthyl

Tab. 1. Cycloadditionen von 8-Methoxyheptafulven (**3**) an **4a, b** in CH_2Cl_2 . Ausbeuten der Stereoisomeren in %

	Molverhältnis 3:4	Zeit	5	6	7
4a	4.5	42 d	65	—	—
4b^{a)}	1.34	20 h	11.8	65.5	22.7

^{a)} Lit. ⁴⁾



ierten Verbindungen, beispielsweise bei der Umsetzung von **3** mit **4b**, das Stereoisomer **5b** nur Nebenprodukt, Hauptprodukt sind **6b** und das Isomer **7b** (Tab. 1).

Das bei der Cycloaddition der Anthrylverbindung **4a** stereoselektiv entstehende eine Diastereomer kann mit klassischen NMR-spektroskopischen Methoden nur mit Vorbehalt zugeordnet werden. 2- und 3-H geben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) ein Signal bei $\delta = 5.62$, das im Vergleich zu den 2-(*p*-Nitrophenyl)-substituierten Cycloaddukten **5b**, **6b** oder **7b** extrem tieffeldverschoben ist. Die chemische Verschiebung von 8a-H ($\delta = 2.97$) spricht gegen die Strukturen **7a** oder **8a**, in denen sich der Anthrylrest an C-2 in direkter räumlicher Nachbarschaft zu 8a-H befindet. Das Signal dieses Protons ist z. B. in **7b** ($\delta = 2.8$) verglichen mit **5b** ($\delta = 3.5$) und **6b** ($\delta = 3.21$) deutlich hochfeldverschoben; dieser Effekt sollte im Falle eines Anthrylrests an C-2 noch wesentlich stärker ausgeprägt sein. Die Lösungsmittelleffekte (ASIS⁵⁾) der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Cycloaddukts **5a** in CDCl_3 und in $[\text{D}_6]$ Benzol bestätigen außerdem die Zuordnung. Durch den magnetischen Anisotropieeffekt des Benzols werden die Signale der Siebenringprotonen 4- bis 7-H und der Protonen der Methoxygruppe im Vergleich zum CDCl_3 -Spektrum um etwa 0.5 ppm hochfeldverschoben, die Signale von 8a-H, 8-H und 3-H aber nur um etwa 0.15 ppm; das 2-H-Signal erfährt sogar eine Tieffeldverschiebung von 0.18 ppm. Neben 2-H stehen also offenbar auch 8a-H, 8-H und 3-H unter dem Einfluß des Anthrylrestes und erfahren daher beim Wechsel des Lösungsmittels zu $[\text{D}_6]$ Benzol keine dramatischen Änderungen ihrer chemischen Verschiebungen. Die dem Spektrum in $[\text{D}_6]$ Benzol entnehmbare Kopplungskonstante $^3J_{(2\text{-H},3\text{-H})}$ von 6.0 Hz deutet auf eine im Vergleich zu **5b** ($^3J = 10.3$ Hz) stark verdrehte Konformation hin. Struktur **5a** des Cycloaddukts konnte außerdem durch zweidimensionale $^1\text{H-NMR}$ -

Experimente weiter abgesichert werden⁶⁾. Ein Doppelquantenfilter-COSY-Spektrum (400 MHz, C_6D_6) ergibt einen schwachen Kreuzpeak (4J) zwischen 3- und 4-H. Im aromatischen Bereich erscheinen die *peri*-Wasserstoffatome des Anthrylrests, 1'- und 8'-H, als zwei getrennte Signale bei tiefstem Feld. Das phasensensitive NOESY-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , siehe im experimentellen Teil) zeigt neben den NOE-Kreuzpeaks der jeweils vicinalen Siebenringprotonen 4- bis 8-H sowie zwischen 3-H und der Methoxygruppe einen NOE-Effekt zwischen den räumlich benachbarten 3- und 4-H. Der deutliche, aber relativ schwache Effekt zwischen 2- und 3-H steht mit der angenommenen *trans*-Anordnung dieser beiden Protonen im Einklang. Die *peri*-ständigen 1'- und 8'-H geben im NOESY-Spektrum einen Austauschpeak; dies beweist die langsame Rotation der Anthrylgruppe in der NMR-Zeitskala. Tetrahydroazulen **5a** sollte demnach in der in Abb. 1 gezeigten Vorzugskonformation vorliegen⁷⁾. Durch die Verdrehung des Fünfrings ist 8a-H offenbar weit von allen anderen Protonen weggedreht, Kreuzpeaks konnten weder mit dem vicinalen 8-H noch mit 2-H, 3-H, den Protonen der Methoxygruppe oder 1'- (bzw. 8'-)H gefunden werden.

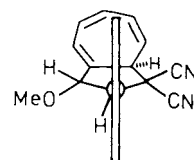
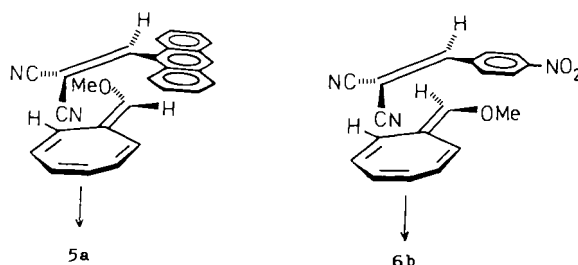


Abb. 1. NMR-spektroskopisch abgeleitete Vorzugskonformation für die C-2–C-9'-sp³-sp²-Bindung von **5a**

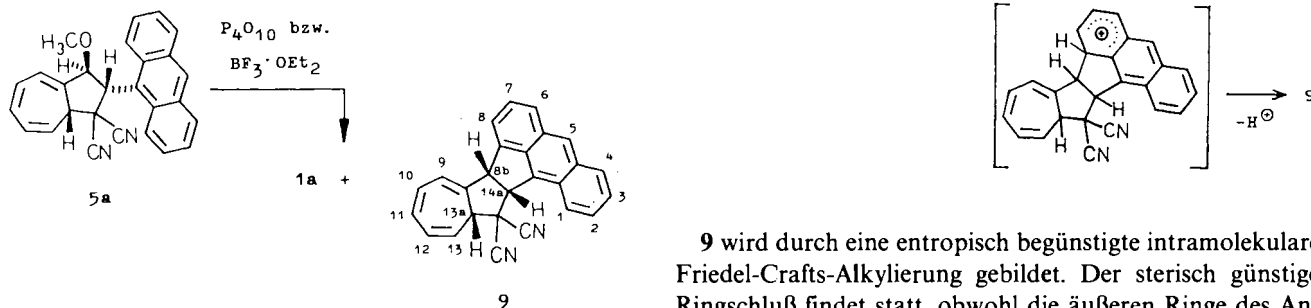
Vergleicht man die Stereochemie der Cycloaddition von **3** an die *p*-Nitrophenylverbindung **4b** mit der der Umsetzung von **3** mit **4a**, so sind die Unterschiede in den Seiten-selektivitäten bemerkenswert⁸⁾. Bei der [8 + 2]-Cycloaddition von **4a** erfolgt der Angriff formal nach der in Schema 1 links gezeigten Stereochemie. Da beim Versuch, das frisch durch Säulenchromatographie gereinigte Cycloaddukt **5a** aus höhersiedenden Lösungsmitteln umzukristallisieren, wieder eine kleine Menge **4a** gebildet wird, ist anzunehmen, daß die Bildung von **5a**, wie bereits bei dessen Synthese erwähnt, reversibel erfolgt, und läßt somit wiederum den Schluß zu, daß diese Produktbildung unter thermodynamischer Kontrolle stattfindet. Die Bildung von **6b** als Hauptprodukt der Cycloaddition von **3** und **4b** sollte nach den bisherigen Befunden kinetisch kontrolliert ablaufen.

Schema 1. Seitenselektivität der [8 + 2]-Cycloaddition von 8-Methoxyheptafulven (**3**) an die Polyenophile **4**



Die zum Dihydroazulen **1a** führende Abspaltung von Methanol aus dem Cycloaddukt **5a** wurde mit Phosphorpentoxid durchgeführt. Abweichend von früheren Vorschriften^{2,3b)} wurde Benzol anstelle von Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet, wodurch die Verluste bei der Aufarbeitung deutlich gesenkt werden konnten. Zur Neutralisation von Säurefunktionen, die möglicherweise bei der Reaktion an der Oberfläche von P_4O_{10} entstehen, wurde den Ansätzen ferner eine kleine Menge festes Kaliumcarbonat zugesetzt. Zur Reinisolierung von **1a** wurde das Reaktionsgemisch zunächst durch Bestrahlung in das Photoproduct **2a** umgewandelt, das sich durch Flash-Chromatographie abtrennen ließ. Das bei Raumtemperatur thermisch stabile **2a** kristallisierte aus dem Eluat (Ausbeute 25%). Aus dem nach 17stündigem Erhitzen einer benzolischen Lösung von **2a** unter Rückfluß entstehenden Gemisch (**1a**:**2a** etwa 2:1) konnte **1a** durch Chromatographie rein erhalten werden.

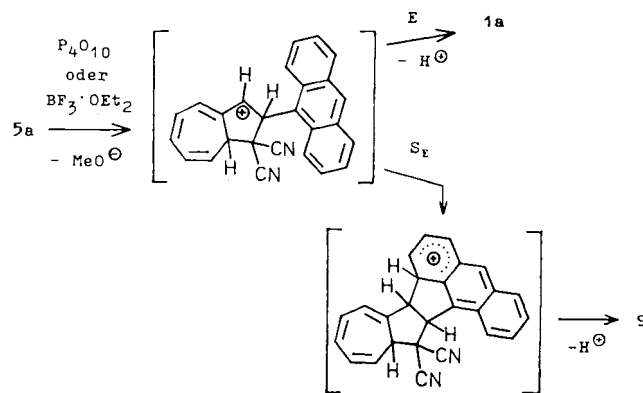
Die Abspaltung von Methanol aus **5a** mit Phosphorpentoxid liefert neben dem DHA **1a** eine geringe Menge des hexacyclischen Nebenprodukts **9**. Führt man die Reaktion mit Et_2O-BF_3 anstelle von P_4O_{10} durch, entsteht **9** in weit höherer Ausbeute und kann nach vorheriger photochemischer Umlagerung des mitentstandenen **1a** in **2a** chromatographisch aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden.



Vorliegen der zugehörigen Kreuzpeaks im COSY-Spektrum (250 MHz) gesichert.

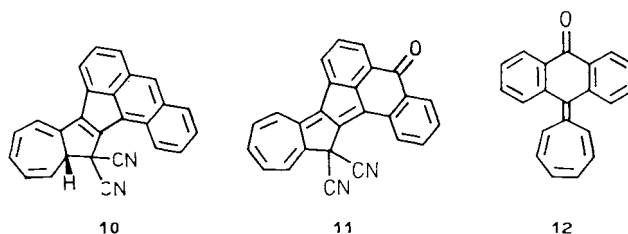
Bei der Bildung von **9** aus **5a** handelt es sich um eine intramolekulare S_E -Reaktion (Schema 2), die Lewis-Säure-induziert ist¹⁰: Das nach der Abspaltung der Methoxygruppe vorliegende Carbenium-Ion kann sich auf zwei Arten stabilisieren. Die Abspaltung des Protons an C-2 unter Bildung des Dihydroazulens **1a** ist hier jedoch energetisch ungünstig, da in **1a** der sterisch anspruchsvolle Anthrylrest aus der Ebene des Dihydroazulen-Strukturteils herausgedreht ist und so im Unterschied zu den 2-phenylsubstituierten Analogen keine Konjugation mit dem Tetraensystem möglich ist. Die fehlende Konjugation geht aus dem Elektronenspektrum von **1a** hervor.

Schema 2. Eliminierung und S_E -Reaktion in Konkurrenz bei der Umsetzung von **5a** mit Lewis-Säuren



9 wird durch eine entropisch begünstigte intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung gebildet. Der sterisch günstige Ringschluß findet statt, obwohl die äußeren Ringe des Anthracensystems als nicht aktivierte Aromaten anzusehen sind, diese daher weit schwerer elektrophil substituierbar sind als der zentrale Ring (Verlust an Mesomerieenergie 23 gegenüber 12 kcal/mol beim Angriff in 9-Position). Durch den Wegfall des *peri*-ständigen H-Atoms am Anthrylrest wird ein im Vergleich zu den stark verdrillten **5a** und **1a** offensichtlich wesentlich spannungsärmeres Molekülgerüst erreicht.

9 ist die erste bekannte Verbindung mit einem Azuleno[1,2-*a*]aceanthrylen-Ringsystem. Derivate des verwandten Azuleno[1,2-*a*]acenaphthylens sind beschrieben¹¹. Durch Dehydrogenierung könnte aus **9** das potentiell photochrome, verbrückte Dihydroazulen **10**, durch nachfolgende HCN-Eliminierung das auf Grund seiner elektronischen Struktur interessante Azuleno[1,2-*a*]aceanthrylen



Die Konstitution des unter Nachbargruppenbeteiligung entstandenen **9** ergibt sich zweifelsfrei aus der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten. Die längstwellige Absorption im Elektronenspektrum weist auf eine unversehrte und „isolierte“ Anthracenteilstruktur hin. Im IR-Spektrum sind neben einer schwachen, nicht konjugierten Nitrilbande bei 2250 cm^{-1} aromatische, olefinische und aliphatische C–H-Schwingungen und eine C=C-Bande bei 1615 cm^{-1} zu finden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit dem von **5a**; die Signale der Methoxygruppe und eines Anthracenprotons fehlen in **9**. Die Kopplungen und chemischen Verschiebungen der Siebenringprotonen zeigen das für 1,2,3,8a-Tetrahydroazulene typische Muster: 8b- und 14a-H bilden ein AB-System ($J = 7.6\text{ Hz}$) bei $\delta = 5.18$ bzw. 5.42; das Signal von 8b-H ist wie das des analogen 3-H in **5–7** aufgrund einer Fernkopplung zu 9-H (in **5–7**: 4-H) etwas verbreitert. Die Kopplungskonstante $^3J_{(8b-H,14a-H)}$ von 7.6 Hz spricht für die *cis*-Anordnung dieser beiden Protonen (Torsionswinkel $\approx 0^\circ$). Kopplungen ähnlicher Größe wurden für die *cis*-ständigen, vicinalen Protonen an C-1 und C-2 in konformativ ähnlich starren Aceanthrenolen und -diolen gemessen⁹. Die Konnektivitäten der Siebenringprotonen sowie die der Protonen 8b- und 14a-H sind durch das

selbst bzw. dessen Cyan-Derivat darstellbar sein¹²). Bei der Umsetzung von **9** mit drei Moläquivalenten DDQ¹³) oder *ortho*-Chloranil konnte jedoch **10** nicht erhalten werden. Stattdessen wurde mit 55% Rohausbeute eine rote Verbindung isoliert, der nach den spektroskopischen Daten die Struktur **11** zukommt¹⁴).

Bei Anwesenheit von Dichlormethan kristallisiert **11** mit 0,6 Moläquivalenten CH₂Cl₂ (Elementaranalyse, ¹H-NMR-Spektrum); durch Chromatographie konnte die Verbindung solvensfrei erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt nur olefinische und aromatische, keine aliphatischen C–H-Schwingungen. Die C≡N-Bande bei 2260 cm⁻¹ ist schwach, wie für unkonjugierte Nitrile zu erwarten. Die C=C- und C=O-Banden bei 1600 bzw. 1645 cm⁻¹ erscheinen bei den gleichen Wellenzahlen wie bei strukturell vergleichbaren Anthronverbindungen¹⁵). Anthron **11** zeigt im UV/VIS-Spektrum für die strukturierte, längstwellige Bande eine ausgeprägte positive Solvatochromie (Tab. 2)¹⁶).

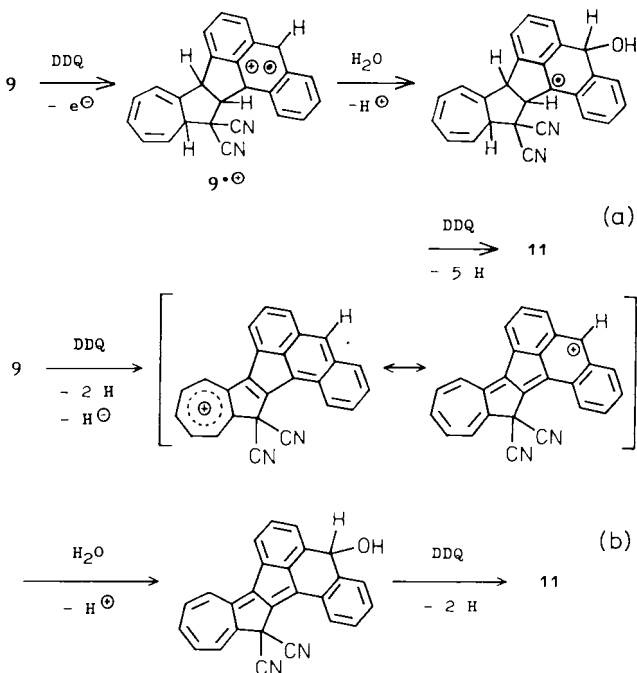
Tab. 2. Solvatochromie des Anthrons **11**

Solvens	λ_{\max} [nm]
<i>n</i> -Hexan	435, 460 sh
Chloroform	475, 500 sh
Acetonitril	480, 502 sh

Die längstwellige Absorptionsbande von **11** ist im Vergleich zum Anthronderivat **12** (λ_{\max} in Isooctan 406 nm¹⁷) bathochrom verschoben, wie für ein einfach Vinyloges zu erwarten ist. In halbkonzentrierter Schwefelsäure löst sich **11** mit grüner Farbe; λ_{\max} liegt hier bei 672 nm¹⁸).

Eine stöchiometrische und mechanistische Betrachtung zeigt, daß zur Bildung des hexacyclischen Anthrons **11** Was-

Schema 3. Mechanistische Betrachtung zur Bildung von **11** aus **9**



ser in der Reaktionslösung anwesend sein muß. Hydrolyse des durch Einelektronen-Transfer von **9** auf DDQ entstehenden Radikalkations **9**^{•+} und nachfolgende Oxidation durch überschüssiges DDQ könnte beispielsweise **11** liefern (Gleichung a). Auch ein ionischer Mechanismus (Zweielektronentransfer) kann formuliert werden (Gleichung b); Durch Abspaltung eines Hydrid-Ions aus dem primären Oxidationsprodukt entsteht ein mesomeriestabilisiertes Kation, das ein Wassermolekül addiert. Anschließend Oxidation mit DDQ führt zum Anthron **11**. Vergleichbare Reaktionen sind beschrieben¹⁹).

Durch Bestrahlen einer Lösung des Dihydroazulens **1a** mit direktem Sonnenlicht oder einer 500-Watt-Lampe (Osram, HWLS) wurde wieder Vinylheptafulven **2a** erhalten (Abb. 2). Auf thermischem Wege wurde aus **2a** das Dihydroazulen **1a** zurückerhalten. Die Halbwertszeit für die thermische Rückreaktion beträgt in Acetonitril bei 65°C ca. 660 min, dies entspricht einer Geschwindigkeitskonstante von ca. $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei dieser Temperatur. Wie Tab. 3 zeigt, ist diese wesentlich kleiner als bei den Phenylverbindungen **2(b–d)**²⁰). Im Gegensatz zu vielen phenylsubstituierten Verbindungen **2** konnte somit **2a** ohne Probleme bei Raumtemperatur isoliert werden. Tab. 3 weist eindeutig Strukturelemente aus, die die thermische Rückreaktion verzögern: (1) Substituenten mit +M-Effekt im Phenylsubstituent (Verbindungen **2c,e** und (2) sterische Wechselwirkung durch *ortho*-Substitution (Verbindungen **2a,d** und **f**).

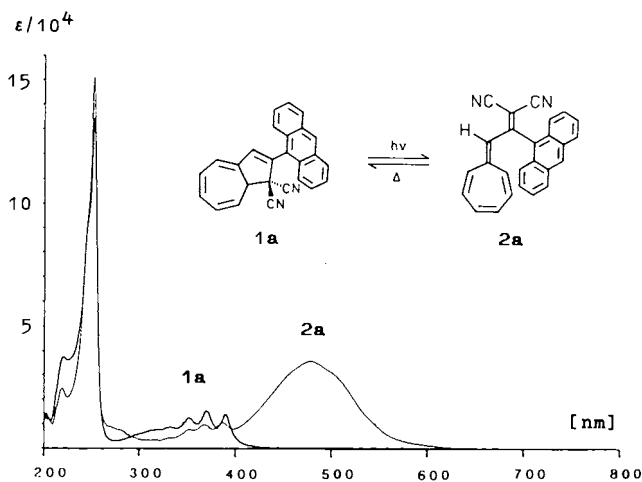


Abb. 2. Photochromie **1a** → **2a** in Acetonitril

Im UV/VIS-Spektrum von **1a** wird die Absorption des Dihydroazulen-Tetraensystems ($\lambda_{\max} \approx 320 \text{ nm}$) von der des Anthracenstrukturteils ($\lambda_{\max} = 387 \text{ nm}$) überlagert. Die Verdrillung in **1a** ist die Ursache dafür, daß das Spektrum als Summe der beiden isolierten Teilchromophore angesehen werden kann. Derselbe Fall liegt beim Vinylheptafulven **2a** vor. In der jeweils langwelligen Absorption liegen **1a** und **2a** um 88 nm (13,7 kcal/mol) auseinander. Zum Vergleich sind die Verbindungen **1, 2 (a–g)** in Tab. 4 aufgeführt. Die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums weist auf die Verdrillung hin.

Tab. 3. Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Rückreaktion $2 \rightarrow 1$ bei 35 bzw. 65°C in Acetonitril; $\lambda_{\text{det}} = 485 \text{ nm}$ ($\epsilon: 530 \text{ nm}$); $t_{1/2}$ in [min], k in [s^{-1}]

$2 \rightarrow 1$	$T = 35^\circ\text{C}$		$T = 65^\circ\text{C}$	
	$t_{1/2}$	($k/10^{-5}$)	$t_{1/2}$	($k/10^{-5}$)
a	—	—	660	(1.7)
b	25.5	(45.3)	—	—
c	86.5	(13.4)	—	—
d	—	—	34.5	(33.5)
e	89.2	(12.9)	—	—
f	—	—	80.4	(14.4)
g	58.6	(19.7)	—	—

Tab. 4. Absorptionsmaxima der längstwelligsten Banden und Differenz der λ_{max} -Werte der Dihydroazulene 1/Vinylheptafulvene 2 in Acetonitril; λ_{max} [nm] (lg ϵ)

	1	2	$\Delta\lambda_{\text{max}}(1/2)$ [nm]
a	387 (4.1) ^{a)}	475 (4.5)	88
b	385 (4.2)	483 (4.45)	98
c	406 (4.5)	460 (4.5)	54
d	322 (3.9)	479 (4.2)	157
e	364 (4.3)	473 (4.4)	109
f	334 (4.0)	475 (4.5)	141
g	365 (4.4)	474 (4.5)	109

^{a)} Längstwellige Bande des Anthracen-Chromophors²¹⁾.

Der Raumbedarf der beiden Ringsysteme (Anthracen und Vinylheptafulven) bestimmt in **2a** die Vorzugskonformation und führt auch zu weitreichenden Anisotropieeffekten im ¹H-NMR-Spektrum. So sind die Signale von 5-H und 6-H in **2a** gegenüber **2b** um mehr als 0.5 ppm nach höherem Feld, das 8-H-Signal dagegen um 0.5 ppm nach tieferem Feld verschoben. Selbst das 2-H-Signal erfährt noch eine Hochfeldverschiebung von etwa 0.35 ppm.

Während sich über eine Einschränkung der freien Rotation der *ortho*-monosubstituierten Phenylreste in **1** bzw. **2** (z. B. **1d**, **2d**) auf der Grundlage der ¹H-NMR-Spektren keine Aussage machen läßt, sind dagegen die *peri*-ständigen Protonen 1'- und 8'-H der Anthrylgruppe in **1a** geeignete Sonden für die konformative Beweglichkeit des Moleküls. Im Tetrahydroazulen **5a** geben diese beiden Protonen zwei Signale; der im NOESY-Spektrum beobachtete Austauschpeak beweist die in der NMR-Zeitskala langsame Rotation des Anthrylrests. Derselbe Fall liegt im DHA **1a** vor, wie das ¹H-NMR-Spektrum der aromatischen Protonen zeigt: In **1a** sind die 1'- und 8'-H-Signale im Vergleich zum VHF **2a** verschieden stark tieffeldverschoben. Da Vinylheptafulvene im Gegensatz zu Dihydroazulenen achiral sind, fallen die Signale für 1'- und 8'-H in **2a** zusammen. Die chemischen

Verschiebungen der übrigen Anthrylprotonen sind in **1a** und **2a** dieselben; offensichtlich ist wegen der Verdrillung des Moleküls der elektronische Einfluß des DHA- oder VHF-Restes an C-9' minimal.

Die meist hellrote Schmelze der Dihydroazulene **1** läßt allgemein auf einen geringen Anteil **2** im flüssigen Zustand schließen. Intensiver farbig sind die Schmelzen der sterisch gehinderten DHA (z. B. **1d** und **1a**). Dies gilt in besonderem Maß für die Anthrylverbindung **1a**. Nach 17stündigem Erhitzen einer benzolischen Lösung des VHF **2a** unter Rückfluß und Lichtausschluß lag ein 2:1-Gemisch von **1a** und **2a** vor, dessen Zusammensetzung sich nicht mehr änderte. Die Einstellung eines Gleichgewichts unter diesen rein thermischen Bedingungen läßt sich nur durch eine auch thermochemisch mögliche Umwandlung **1a** \rightarrow **2a** erklären. Die Verdrillung des Moleküls bei diesen Verbindungen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten erhöht die Energie des 1-Grundzustands offenbar derart, daß auch eine *thermische* Ringöffnung **1** \rightarrow **2** stattfinden kann; das Anthracenderivat **1a** ist somit nicht nur photo-, sondern auch thermochrom.

Schlußfolgerungen und Zusammenfassung

Photochrome Verbindungen sind molekulare Bausteine, die lichtgesteuerte Schalterfunktionen übernehmen können, wie es beispielsweise bei Retinal während des Sehprozesses der Fall ist²²⁾. Mit dem Verbindungspaar Dihydroazulen **1** \rightleftharpoons Vinylheptafulven **2** wird ein neues Strukturkonzept erprobt, dessen Umwandlungsverhalten durch Substituenten charakteristisch zu beeinflussen ist^{2,23)}. Die Anthrylverbindungen **1a** und **2a** sind reversibel ineinander überführbar. Im Gegensatz zu sterisch weniger gehinderten Verbindungen wird bei **1a** erstmals auch thermochromes Verhalten bei der Ringöffnung zu **2a** festgestellt. Interessanterweise geschieht dies – wie die Farbänderung zeigt – auch beim Schmelzvorgang²⁰⁾. Auch wird mit dieser Untersuchung deutlich, daß durch sterische Effekte eine höhere Lebensdauer der längerwellig absorbierenden Verbindung erreicht wird. Ein Nebeneffekt dieser Untersuchungen ist der Zugang zu neuen kondensierten Polycyclen aufgrund intramolekularer S_E-Reaktion.

Spektroskopische Messungen und analytische Bestimmungen erfolgten teilweise durch die *Zentrale Analytik der Fakultät Chemie/Pharmazie*, Universität Regensburg. Dr. J. Salbeck sowie dem *Rechenzentrum der Universität Regensburg* danken wir für die Mithilfe beim Aufbau der EDV-unterstützten Meßmethoden. Diese Untersuchungen wurden in Teilen vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1. – Elektronenspektren: Shimadzu UV-210A. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol JNM GX 400 (400 MHz), Bruker WM 250 (250 MHz); TMS als interner Standard. – Säulenchromatographie: Kieselgel ICN Silitech 63-200. – Dünnschichtchromatographie: Aluminiumfolien Merck 60 F₂₅₄ (Kieselgel), Schichtdicke 0.2 mm. – Bestrahlungen: Lampe Osram HWLS 500 W (Sonnenlichtspektrum). – Präparative Bestrahlungen: Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe Hanau TQ 150 Z-1. – Der verwendete Petrolether siedet im Bereich 40–60°C.

Eduksynthesen: **3**²⁴), **4a**²⁵), **5d**, **6d**, **7d**, **5e**, **6e**, **7e**, **5f** und **5g**, **6g**²⁶).

(2 α ,3 β ,8 $\alpha\beta$)-2-(9-Anthryl)-1,2,3,8a-tetrahydro-3-methoxy-1,1-azulendicarbonitril (**5a**): Eine Lösung von 3.00 g (22.4 mmol) **3** und 4.60 g (19.0 mmol) (9-Anthrylmethylen)propandinitril (**4a**) in 250 ml absol. Dichlormethan wird unter Ausschluß von Licht 17 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst, die Lösung eingeengt und ausfallendes **4a** abfiltriert. Das im Rotationsverdampfer eingeengte Filtrat wird zur Entfernung von polymerem **3** zweimal an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 2:1). Man erhält 2.75 g gelblichen Feststoff, der zu 70% aus Isomer **5a** und zu 30% aus nicht abtrennbarem **4a** besteht; Ausb. an **5a** demnach 5.5 mmol (29%). Weitere Isomere sind im ¹H-NMR-Spektrum nur in Spuren nachweisbar. — IR (KBr, Gemisch mit **4a**): $\tilde{\nu}$ = 3065, 2935, 2835, 2240, 1625, 1580, 1555, 1525, 1450, 1260, 1090, 795, 735, 705 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, im Gemisch mit **4a**): δ = 2.92 (s; 3H, OCH₃), 2.97 (dm, *J* = 5.0 Hz; 1H, 8a-H), 5.62 (m; 2H, 2-, 3-H), 5.88 (dd, *J* = 9.5, 5.0 Hz; 1H, 8-H), 6.49 (m; 1H, 7-H), 6.67 (br d, *J* \approx 5 Hz; 1H, 4-H), 6.90 (dd, *J* = 10.8, 5.8 Hz; 1H, 6-H), 6.97 (dd, *J* \approx 11, \approx 5 Hz; 1H, 5-H), 7.46–7.71, 7.89–7.93 und 8.05–8.09 (jeweils m; 2'- bis 7'-H von **5a** und 1'- bis 8'-H von **4a**), 8.33 und 8.52 (jeweils d, *J* = 9.7 Hz; je 1H, 1', 8'-H), 8.55 (s; 1H, 10'-H), 8.62 und 8.91 (jeweils s; 10'-H und Vinyl-H von **4a**). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Benzol, im Gemisch mit **4a**): δ = 2.52 (s; 3H, OCH₃), 2.80 (dm, *J* = 4.8 Hz; 1H, 8a-H), 5.47 (dd; *J* = 6.0, 1.5 Hz; 1H, 3-H), 5.75 (dd, *J* = 9.3, 4.8 Hz; 1H, 8-H), darunter 5.78 (d, *J* \approx 6 Hz; 1H, 2-H), 5.95 (ddd, *J* = 9.3, 5.8, 1.8 Hz; 1H, 7-H), 6.17 (br d, *J* = 5.6 Hz; 1H, 4-H), 6.36 (dd, *J* = 11.2, 5.8 Hz; 1H, 6-H), 6.44 (dd, *J* = 11.2, 5.8 Hz; 1H, 5-H), 7.13–7.22 (m; 2H, 3', 6'-H), 7.29–7.37 (m; 2H, 2', 7'-H), 7.71 (d, *J* = 8.2 Hz) und 7.75 (d, *J* = 8.8 Hz; je 1H, 4', 5'-H), 8.13 (s; 1H, 10'-H), 8.52 (d, *J* = 8.8 Hz) und 8.64 (d, *J* = 9.1 Hz; je 1H, 1', 8'-H). — Spuren weiterer Diastereomerer: δ = 2.46 (s; OCH₃), 2.59 (s; OCH₃), 5.71 (d, *J* = 7.5 Hz), 5.91 (d, *J* = 9.1 Hz); weitere schwache Signale im olefinischen und aromatischen Bereich. — Signale von **4a**: δ = 7.13–7.22 (4H) und 7.29–7.37 (2H) verdeckt von den Multipletts von **5a**; 7.59 (dm, *J* = 7.4 Hz; 2H), 7.67 (s) und 7.98 (s; je 1H, 10'- und Vinyl-H). — Doppelquantenfilter-COSY-Spektrum (400 MHz, phasensensitiv, C₆D₆, +30°C): Kreuzpeaks für (2-/3-H), (4-/5-H), (5-/6-H), (6-/7-H), (7-/8-H), (8-/8a-H); (1'-/2'-H), (7'-/8'-H), (4'-, 5'-/3'-, 6'-H). — Phasensensitives NOESY-Spektrum (400 MHz, C₆D₆, +30°C, Mischzeit 1.1 s): Vicinale Protonen: Kreuzpeaks für (2-/3-H), (4-/5-H), (5-/6-H), (6-/7-H), (7-/8-H); (1'-/2'-H), (7'-/8'-H), (4'-, 5'-/3'-, 6'-H). — Räumlich benachbarte Protonen: Kreuzpeaks für (3-/OCH₃), (2-/3-H), (3-/4-H), (2-/1'-H), (2-/8'-H), (3-/1'-H) und (3-/8'-H), alle vier etwa gleich intensiv; (4'-, 5'-/10'-H). Kein Kreuzpeak (1'-, 8'-/OCH₃). — Austauschpeak: (1'-/8'-H), bestätigt langsame Rotation der Anthrylgruppe.

Fraktionierende Umkristallisation aus Diethylether liefert 1.71 g nahezu reines **5a**.

Ein zweiter Ansatz mit 2.80 g (20.8 mmol) **3**, 2.54 g (10.0 mmol) **4a** und 10 mg Hydrochinon in 125 ml Dichlormethan wird insgesamt 42 d gerührt, wobei nach 27 d weitere 2.25 g (16.8 mmol) und nach 34 d noch einmal 1.0 g (7.5 mmol) **3** zugegeben werden. Bei Abbruch der Reaktion ist immer noch **4a** vorhanden (DC). Nach Chromatographie erhält man 2.81 g eines Gemisches von 85% **5a** und 15% **4a** (¹H-NMR); Ausb. an **5a** demnach 6.5 mmol (65%).

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Dihydroazulene **1**: Alle Operationen werden unter Lichtausschluß durchgeführt. Eine kräftig gerührte Lösung des jeweiligen Tetrahydroazulens in absol. Benzol wird mit festem Phosphorpentoxid (P₄O₁₀) und wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt und unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemp.

90–100°C). Das Entstehen des photochromen DHA **1** wird dünn-schichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel, Laufmittel Dichlormethan). Nach Reaktionsende wird das heiße Reaktionsgemisch durch eine mit etwas Kieselgur oder Kieselgel gefüllte Fritte im Wasserstrahlvak. abgesaugt und der Filterkuchen gründlich mit Benzol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das verbleibende Öl durch Chromatographie an Kieselgel weiter gereinigt.

(Dicyanvinyl)heptafulvene **2**: Kristalle der VHF **2** fallen aus einer gesättigten Lösung des entsprechenden analytisch reinen Dihydroazulens in Diethylether oder *n*-Hexan bei Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht oder einer 500-W-Lampe aus. Die Numerierung der Protonen in den ¹H-NMR-Spektren der VHF **2** ist die im allgemeinen Teil verwendete und entspricht nicht den IUPAC-Regeln, die den Substanzbezeichnungen zugrundeliegen.

Umsetzung von **5a** mit P₄O₁₀: [1-(9-Anthryl)-2-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)ethyliden]propandinitril (**2a**): Eingesetzt werden 220 mg **5a** (Gemisch mit 30 mol-% **4a**: 0.44 mmol) und 2 g P₄O₁₀ in 120 ml Benzol. Zeit 2.5 h. Das erhaltene gelbe Öl (DC: **4a**, **5a**, **1a** und **9**, alle nahezu gleich laufend) wird zur Anreicherung von **1a** und **9** dreimal chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1), wobei jeweils nur die vorderste Fraktion aufgefangan wird: 80 mg bräunliches Öl, aus Methanol 33 mg farblose Kristalle vom Schmp. 192°C. Ein ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) dieser Kristalle zeigt **1a** und **9** im Verhältnis 1:2.

Das in einem zweiten Ansatz [7.0 g eines 1:1-Gemisches von **5a** und **4a** (ca. 11 mmol **5a**) und 40 g P₄O₁₀ in 200 ml Benzol; Zeit 3 h] erhaltene gelbe Öl wird durch wiederholte Kristallisation von **4a** aus Benzol oder Chloroform mit nachfolgender Filtration vorgereinigt, das verbleibende Öl in 400 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung 1 h in einer Falling-film-Apparatur mit einer Hochdrucklampe Z1 (Hanau) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt (*T* < 35°C), der rote Rückstand in 50 ml Diethylether/Pentan (2:1) aufgenommen und ungelöstes **4a** abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und das erhaltene rote Öl flash-chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1). Die langsam laufende rote Zone liefert nach Entfernen des Lösungsmittels 0.80 g des Photoproducts **2a** als rote Kristalle. Der gesamte Vorlauf (gelbes Öl) wird ein zweites Mal bestrahlt und chromatographiert und ergibt weitere 0.18 g **2a**; Ausb. demnach 0.98 g (ca. 25%). Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan, danach zweimal aus Aceton und 24stdg. Trocknen im Hochvak. ergibt rote, grünschillernde Kristalle vom Schmp. 193.5–194.5°C, die noch etwas Dichlormethan enthalten (MS). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.29–5.35 (m; 2H, 5-, 6-H), 6.05 (m; 1H, 2-H), 6.30 und 6.42 (jeweils dd, *J* = 11.4, 7.9 Hz; je 1H, 3-, 4-H), 6.81 (br d, *J* = 12.3 Hz; 1H, 1-H), 6.85 (s; 1H, 8-H), 7.53 (sym. m; 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.79–7.84 (m; 2H, 1', 8'-H), 8.01–8.07 (m; 2H, 4', 5'-H), 8.57 (s; 1H, 10'-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3030, 2210 s (C \equiv N), 1630, 1540, 1505, 1465, 1440, 1405, 1360, 1300, 1250, 1210, 895, 825, 775, 740 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 218 nm (4.4), 251 (5.2), 347 (3.8), 366 (3.9), 385 (4.0), 475 (4.5). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 356 (100, M⁺), 341 (9), 329 (23, M – HCN), 303 (5, M – HCN – CN), 292 (30), 279 (20); ferner Peaks bei *m/z* = 88/86/84 (CH₂Cl₂⁺) und 51/49 (CH₂Cl⁺).

C₂₆H₁₆N₂ · 0.12 CH₂Cl₂ (366.6) Ber. C 85.56 H 4.46 N 7.64
Gef. C 85.23 H 4.76 N 7.47

C₂₆H₁₆N₂ Ber. 356.1314 Gef. 356.1312 (MS)

2-(9-Anthryl)-1,8a-dihydro-1,1-azulendicarbonitril (**1a**): Eine Lösung von 0.53 g **2a** in 20 ml absol. Benzol wird unter Lichtausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach 17 h liegt ein Gemisch von **1a** und **2a** (etwa 2:1) vor, dessen Zusammensetzung sich nicht mehr

ändert. Chromatographie (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1, schneller laufende blaßgelbe Zone) liefert 0.37 g reines **1a**; Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether/Pentan liefert farblose Kristalle, die bei 199–200°C unter Rotfärbung schmelzen. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.98 (m_c; 1H, 8a-H), 5.96 (dd, J = 10.1, 4.0 Hz; 1H, 8-H), 6.37–6.45 (m; 2H, 4-, 7-H), 6.58 (dd, J = 11.2, 5.6 Hz; 1H, 6-H), 6.67 (dd, J = 11.2, 6.0 Hz; 1H, 5-H), 6.78 (s; 1H, 3-H), 7.48–7.57 (m; 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.93 (m_c; 1H, 1'- oder 8'-H), 8.04 (m_c; 2H, 4', 5'-H), 8.18 (m_c; 1H, 1' oder 8'-H), 8.57 (s; 1H, 10'-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3020, 2240 v_w (C \equiv N), 1620, 1515, 1440, 1380, 1180, 1010, 890, 840, 780, 730, 690 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 219 nm (4.6), 251 (5.1), 331 (3.9), 349 (4.0), 367 (4.1), 387 (4.1).

C₂₆H₁₆N₂ (356.4) Ber. C 87.62 H 4.52 N 7.86
Gef. C 86.96 H 4.40 N 7.76

1,8a-Dihydro-2-(2-nitrophenyl)-1,1-azulendicarbonitril (1d): Eingesetzt werden 1.35 g (4.05 mmol) **5**, **6**, **7d**, 13.5 g P₄O₁₀ und 1.6 g Kaliumcarbonat in 100 ml Benzol. Zeit 0.75 h. Ausb. 0.80 g (66%) gelbes Öl, nach DC nahezu rein. Chromatographie (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 2:1; gelbe Zone) ergibt 0.75 g gelben Feststoff. Umkristallisation aus Methanol liefert zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 172–173°C (dunkelrote Schmelze). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.76 (m_c; 1H, 8a-H), 5.80 (dd, J = 10.1, 3.9 Hz; 1H, 8-H), 6.30–6.37 (m; 2H, 4-, 7-H), 6.43 (s; 1H, 3-H), 6.52 (dd, J = 11.2, \approx 5.5 Hz; 1H, 6-H), 6.60 (dd, J = 11.2, 5.8 Hz; 1H, 5-H), 7.64–7.80 (m; 3H, arom. H), 8.12–8.16 (m; 1H, arom. H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070, 3030, 2910, 2870, 2250 v_w (C \equiv N), 1625, 1565, 1530, 1340, 1310, 1110, 1085, 905, 845, 790, 760, 750, 695 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 222 nm (4.4), 322 (3.9).

C₁₈H₁₁N₃O₂ (301.3) Ber. C 71.75 H 3.68 N 13.95
Gef. C 71.65 H 3.77 N 13.88

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-(2-nitrophenyl)ethyliden]propandinitril (2d) durch Bestrahlung von **1d** in Diethylether. Nach Chromatographie (Laufmittel Dichlormethan, rote Zone) und Kristallisation (Diethylether/Petrolether) erhält man rotes Kristallpulver, das noch eine Spur **1d** enthält und sich bei etwa 130°C vollständig in festes **1d** (Schmp. 172–173°C) umwandelt, ohne sichtbar zu schmelzen. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2880, 2220 (C \equiv N), 1635, 1530, 1505, 1345, 1255, 795, 700 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 215 nm (4.3), 479 (4.2).

1,8a-Dihydro-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,1-azulendicarbonitril (1e): Eingesetzt werden 2.7 g **5**, **6**, **7e** (Gemisch mit etwa 33 mol-% **4e**: ca. 5.4 mmol), 15 g P₄O₁₀ und 1 g Kaliumcarbonat in 100 ml Benzol. Zeit 15 h. Man erhält 1.03 g gelbes Öl. Nicht umgesetztes **5**, **6**, **7e** und eine fluoreszierende Verunreinigung (DC) können nicht chromatographisch abgetrennt werden. Noch vorhandenes **4e** kristallisiert aus Pentan und wird abfiltriert. Das Filtrat wird in Diethylether/Pentan gelöst, die Lösung unter Bestrahlung eingedunstet und der rote Rückstand sofort flash-chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan), wobei die langsamer als **5**, **6**, **7e** laufenden Fraktionen (**2e** und daraus thermisch bereits auf der Säule entstandenes **1e**) aufgefangen werden. Die Prozedur wird mit dem gesamten Vorlauf noch zweimal wiederholt. Die verunreinigten Eluate werden 2 d unter Lichtausschluß bei Raumtemp. aufbewahrt; nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.28 g (ca. 15%) reines **1e**. Umkristallisation aus Methanol liefert gelbe Kristalle vom Schmp. 136.5–137.5°C. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.78 (m_c; 1H, 8a-H), 3.91 (s; 3H, 4'-OCH₃), 3.93 (s; 6H, 3'- und 5'-OCH₃), 5.81 (dd, J = 10.2, 3.8 Hz; 1H, 8-H), 6.30 (ddd, J = 10.2, 5.9, 2.1 Hz; 1H, 7-H), darunter 6.32 (br d, J \approx 6 Hz; 1H, 4-H), 6.47 (dd, J = 11.2, 5.9 Hz; 1H, 6-H), 6.57 (dd, J = 11.2, 6.1 Hz; 1H,

5-H), 6.80 (s; 1H, 3-H), 6.95 (s; 2H, arom. H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3090, 3010, 2945, 2850, 2250 v_w (C \equiv N), 1590, 1570, 1510, 1460, 1415, 1350, 1330, 1250, 1125, 1000, 910, 830, 700 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 226 nm (4.4), 273 (4.0), 364 (4.3). — Nach Bestrahlung liegt **2e** vor: UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 213 nm (4.4), 250 sh (4.1), 472 (4.4).

C₂₁H₁₈N₂O₃ (346.4) Ber. C 72.82 H 5.24 N 8.09
Gef. C 72.55 H 5.43 N 8.01

1,8a-Dihydro-2-(1-naphthyl)-1,1-azulendicarbonitril (1f): Eingesetzt werden 0.38 g (1.12 mmol) **5f** und 5 g P₄O₁₀ in 50 ml Benzol. Zeit 4 h. Nach Chromatographie (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 2:1) erhält man 0.27 g (78%) **1f** (¹H-NMR: 95% rein). Wiederholung der Chromatographie (Laufmittel Dichlormethan), Kristallisation aus Diethylether und Umkristallisation aus Pentan ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 120–124°C. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.87 (m_c; 1H, 8a-H), 5.86 (dd, J = 10.1, 3.8 Hz; 1H, 8-H), 6.32–6.39 (m; 2H, 4-, 7-H), 6.52 (dd, J = 11.2, 5.8 Hz; 1H, 6-H), 6.62 (dd, J = 11.2, 6.0 Hz; 1H, 5-H), 6.68 (s; 1H, 3-H), 7.54 (m_c; 2H, 6', 7'-H), 7.57 (dd, J = 8.1, 7.2 Hz; 1H, 3'-H), 7.84 (dd, J = 7.2, 1.2 Hz; 1H, 2'-H), 7.88–8.00 (m; 2H, 5', 8'-H), darin 7.95 (d, J = 8.1 Hz; 1H, 4'-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070, 3040, 3020, 2245 v_w (C \equiv N), 1630, 1505, 1390, 1380, 1240, 1220, 910, 800, 775, 700 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 217 nm (4.7), 280 sh (3.8), 291 sh (3.9), 334 (4.0).

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-(1-naphthyl)ethyliden]propandinitril (2f) durch Bestrahlung von **1f** in Diethylether/Pentan mit nachfolgender Chromatographie (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1; rote Zone). Kristallisation aus Diethylether unter fortwährender Bestrahlung und Waschen mit Pentan liefert dunkelrote Kristalle vom Schmp. 151–152°C. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.57 (dd, J = 12.2, 7.2 Hz; 1H, 5-H), 5.66 (br d, J \approx 12 Hz; 1H, 6-H), 6.15 (m_c; 1H, 2-H), 6.30–6.45 (m; 2H, 3-, 4-H), 6.60 (s; 1H, 8-H), 6.75 (br d, J \approx 11.5 Hz; 1H, 1-H), 7.37 (dd, J = 7.1, 1.2 Hz; 1H, 2'-H), 7.49–7.59 (m; 3H, 3', 6', 7'-H), 7.77 und 7.90 (jeweils m_c; je 1H, 5', 8'-H), 7.96 (d, J = 8.3 Hz; 1H, 4'-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070, 3030, 2200 s (C \equiv N), 1630, 1550, 1505, 1475, 1440, 1410, 1390, 1370, 1335, 1250, 1210, 1140, 880, 830, 820, 775, 750, 735, 700 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 222 nm (4.8), 269 (4.1), 277 (4.1), 475 (4.5). — MS (12 eV): m/z (%) = 306 (M⁺); (70 eV): 306 (100), 290 (7), 278 (44), 264 (9), 252 (9), 241 (20), 228 (25), 215 (6).

C₂₂H₁₄N₂ (Molekülpeak) Ber. 306.1157 Gef. 306.1143 (MS)
C₂₂H₁₃N₂ (M – 1) Ber. 305.1079 Gef. 305.1075 (MS)

1,8a-Dihydro-2-(2-naphthyl)-1,1-azulendicarbonitril (1g): Eingesetzt werden 0.87 g (2.57 mmol) **5**, **6g**, 1 g P₄O₁₀ und 1 g Kaliumcarbonat in 80 ml Benzol. Zeit 1 h. Man erhält 0.69 g (88%) gelben Feststoff (DC: reines **1g**), der zweimal aus Diethylether und einmal aus Methanol umkristallisiert wird: gelbe Kristalle vom Schmp. 128.5–130°C. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.83 (m_c; 1H, 8a-H), 5.86 (dd, J = 10.1, 3.8 Hz; 1H, 8-H), 6.32 (ddd, J = 10.1, 5.9, 2.2 Hz; 1H, 7-H), 6.36 (br d, J \approx 6 Hz; 1H, 4-H), 6.48 (dd, J = 11.1, 5.9 Hz; 1H, 6-H), 6.58 (dd, J = 11.1, 6.1 Hz; 1H, 5-H), 6.99 (s; 1H, 3-H), 7.54 (m_c; 2H, 6', 7'-H), 7.72 (dd, J = 8.7, 2.0 Hz; 1H, 3'-H), 7.80–7.85 (m; 1H, 5'-H), 7.88 (d, J = 8.7 Hz; 1H, 4'-H), 7.93–7.97 (m; 1H, 8'-H), 8.24 (d, J \approx 2.0 Hz; 1H, 1'-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080, 3030, 1605, 1510, 1390, 1380, 1290, 1245, 1230, 1220, 1205, 1135, 1120, 960, 910, 890, 860, 820, 760, 710 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 212 nm (4.5), 257 (4.6), 285 sh, 297 sh, 365 (4.4).

C₂₂H₁₄N₂ (306.4) Ber. C 86.25 H 4.61 N 9.14
Gef. C 85.92 H 4.73 N 9.12

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-(2-naphthyl)ethyliden]propandinitril (**2g**) durch Bestrahlung von **1g** in Diethylether oder *n*-Hexan. Umkristallisation aus Diethylether unter fortwährender Bestrahlung liefert dunkelrote Kristalle vom Schmp. 104–105°C. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.73 (dd, *J* = 12.1, 7.5 Hz; 1H, 5-H), 5.87 (br d, *J* ≈ 12 Hz; 1H, 6-H), 6.17–6.26 (m; 1H, 2-H), 6.36–6.45 (m; 2H, 3-, 4-H), darunter 6.40 (s; 1H, 8-H), 6.69–6.77 (m; 1H, 1-H), 7.41 (dd, *J* = 8.6, 1.7 Hz; 1H, arom. H), 7.51–7.63 (m; 2H, arom. H), 7.87–7.95 (m; 4H, arom. H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070, 3030, 2200 s (C≡N), 1625, 1560, 1505, 1475, 1460, 1430, 1370, 1350, 1320, 1250, 1240, 1210, 830, 750, 700 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 221 nm (4.6), 273 sh, 314 (3.8), 474 (4.5).

8b, 13a, 14, 14a-Tetrahydroazuleno[1,2-a]aceanthrylen-14,14-dicarbonitril (9): Eine Lösung von 2.42 g **5a** (im Gemisch mit 15 mol-% **4a**; 5.6 mmol) und 2.65 g (18.7 mmol) Et₂O–BF₃ in 100 ml absol. Benzol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser zu der abgekühlten Lösung werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird viermal mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Ein Teil von **9** fällt als farblosere Feststoff aus; mitenstandenes **1a** sowie **4a** bleiben in der Mutterlauge. Diese wird im Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand in Dichlormethan gelöst, zur Umwandlung von **1a** in **2a** 1 h bestrahlt (500-Watt-Lampe) und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:2). Es wird alles bis zur gelben Zone (**4a**) aufgefangen; **4a** und **2a** bleiben auf der Säule. Das im Rotationsverdampfer eingeeengte Eluat wird mit dem ausgefallenen **9** vereinigt, dann wird aus Chloroform/Pentan (1:5) umkristallisiert. Man erhält 0.66 g (33%) **9** als farbloses Pulver. Zweimalige langsame Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan (1:5) liefert leichte, cremefarbene Blättchen von Schmp. 205–206°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040, 2930, 2880, 2250 w (C≡N), 1615, 1525, 1455, 1425, 1375, 1330, 1320, 1215, 870, 835, 785, 750, 725, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.87 (br d, *J* = 5.1 Hz; 1H, 13a-H), 5.18 (br d, *J* = 7.6 Hz; 1H, 8b-H), 5.42 (d, *J* = 7.6 Hz; 1H, 14a-H), 5.76 (dd, *J* = 9.2, 5.1 Hz; 1H, 13-H), 6.45 (br dd, *J* ≈ 9, ≈ 6 Hz; 1H, 12-H), 6.78 (dd, *J* = 11.0, 5.7 Hz; 1H, 11-H), darunter 6.82 (br d, *J* ≈ 6 Hz; 1H, 9-H), 6.94 (dd, *J* = 11.0, 5.6 Hz; 1H, 10-H), 7.54 (m_c; 2H, 6-, 8-H), darunter 7.55 (m_c; 1H, 3-H), 7.67 (ddd, *J* = 8.0, 6.6, 1.2 Hz; 1H, 2-H), 7.87–7.93 (m; 1H, 7-H), 8.14 (br d, *J* = 8.4 Hz; 1H, 4-H), 8.40 (br d, *J* = 8.0 Hz; 1H, 1-H), 8.44 (s; 1H, 5-H). — Selektive Entkopplung bei δ = 8.40: ddd bei 7.67 wird zu dd (*J* = 6.6, 1.2 Hz), br d bei 8.14 wird zu dd (*J* = 8.4, 1.2 Hz), Linien des m_c bei 7.55 werden scharf. Entkopplung bei δ = 8.14: br d bei 8.40 wird schärfer, ddd bei 7.67 wird zu dd (*J* = 8.0, 6.6 Hz), große Kopplung des m_c bei 7.55 verschwindet. Entkopplung bei δ = 7.90: m_c bei 7.54 wird zum Singulett (Kopplungsmuster des Signals bei 7.55 wird dadurch erkennbar: br dd, *J* = 8.4, 6.6 Hz; 1H, 3-H), keine weiteren Änderungen des Spektrums. Entkopplung bei δ = 5.76: br dd bei 6.45 wird zum br d (*J* ≈ 6 Hz), br d bei 2.87 wird zum Singulett. — COSY-Spektrum (250 MHz, CDCl₃, Mischzeit 3 μs): Kreuzpeaks (Hydroazulenstrukturteil) für (8b-/14a-H), (13a-/13-H), (13-/12-H), (12-/11-H), (11-/10-H) und (von letzterem überdeckt) (10-/9-H). Keine Auswertung des Anthracenteils (von t₁-Rauschen überlagert). — COSY-Spektrum (250 MHz, CDCl₃, Mischzeit 125 ms): zusätzlicher Kreuzpeak für (8b-/9-H). — UV/VIS (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 252 nm (5.0), 314 sh (3.3), 330 (3.8), 348 (4.0), 368 (4.1), 389 (4.1). — MS (10 eV): 356 (90), 202 (100). — MS (12 eV): *m/z* (%) 356 (79), 202 (100); (70 eV): 356 (32, M⁺), 202 (100, Aceanthrylen), 154 (15, M – Aceanthrylen).

C₂₆H₁₆N₂ (356.4) Ber. C 87.62 H 4.52 N 7.86
Gef. C 87.37 H 4.78 N 7.82

5,14-Dihydro-5-oxoazuleno[1,2-a]aceanthrylen-14,14-dicarbonitril (11): Eine Lösung von 114 mg (0.32 mmol) **9** und 246 mg (1.00 mmol) *o*-Chloranil in 5 ml Benzol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan). Die erste, rote Fraktion wandelt sich an der Luft teilweise in **11** um und wird verworfen; die zweite, dunkelrote liefert 63 mg (55%) **11** als roten Feststoff, der noch einmal chromatographiert und aus Chloroform/Pentan umkristallisiert wird. Man erhält 20 mg (15%) purpurrote Kristalle, die nach einer weiteren Chromatographie und Kristallisation (Diethylether/Pentan) noch 0.6 Moläquivalente Dichlormethan enthalten und bis 330°C nicht schmelzen.

Die analoge Umsetzung mit DDQ statt *o*-Chloranil lieferte ausschließlich die **11** enthaltende dunkelrote Fraktion. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2260 vw (C≡N), 1645, 1600, 1525, 1470, 1440, 1420, 1300, 1220, 1215, 880, 790, 700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.27 (m_c; 2H, 11-, 12-H), 6.38 (dm, *J* = 11.3 Hz; 1H, 10-H), 6.64 (m_c; 1H, 13-H), 7.00 (d, *J* = 11.3 Hz; 1H, 9-H), 7.52 (t, *J* = 7.7 Hz; 1H, 7-H), 7.62 und 7.82 (jeweils br t; *J* ≈ 7.5 Hz; je 1H, 2-, 3-H), 7.84 und 8.02 (jeweils br d, *J* ≈ 7.5 Hz; je 1H, 4-, 8-H), 8.22 (dd, *J* = 7.8, 0.8 Hz; 1H, 6-H), 8.53 (br d, *J* = 8.0 Hz; 1H, 1-H), CH₂Cl₂-Signal bei 5.30 (Integral: 1.2 H). — UV/VIS (Acetonitril, rote Lösung): λ_{\max} (lg ϵ) = 229 nm (4.5), 264 (4.4), 330 sh (4.0), 345 (4.0), 480 sh (4.3), 502 (4.4), 545 sh, Ausläufer bis 780. *n*-Hexan (rötliche Lösung): 435 nm (460 sh). Chloroform (rote Lösung): 475 nm (500 sh). Chloroform + 1 Tropfen CF₃CO₂H (purpurrote Lösung): (490 sh), 515 nm. Halbkonz. H₂SO₄ (grüne Lösung): 672 nm. Acetonitril + wäbr. KOH (blaue Lösung): 575, 635 nm.

C₂₆H₁₂N₂O · 0.6 CH₂Cl₂ (419.4) Ber. C 76.19 H 3.17 N 6.68
Gef. C 76.52 H 3.38 N 6.58

Durch eine weitere Chromatographie (Laufmittel Diethylether/Aceton) kann das Dichlormethan entfernt werden. Kristallisation aus wasserfreiem Diethylether ergibt reines **11**: rote Kristalle, Schmp. >330°C. — MS (12 eV): *m/z* = 368 (M⁺); (70 eV): *m/z* (%) = 368 (100, M), 342 (23, M – CN), 340 (30, M – CO), 339 (38, M – HCO), 312 (17), 184 (M²⁺).

C₂₆H₁₂N₂O Ber. 368.0950 Gef. 368.0945 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1a: 122409-36-3 / **1b**: 94111-20-3 / **1c**: 102780-16-5 / **1d**: 122409-37-4 / **1e**: 122409-38-5 / **1f**: 122409-39-6 / **1g**: 122409-40-9 / **2a**: 122409-41-0 / **2b**: 94111-22-5 / **2c**: 102780-26-7 / **2d**: 122409-42-1 / **2e**: 122424-05-9 / **2f**: 122409-43-2 / **2g**: 122409-44-3 / **3**: 71133-64-7 / **4a**: 55490-87-4 / **4e**: 5688-82-4 / **5a**: 122409-45-4 / **5d**: 122409-47-6 / **5e**: 122409-50-1 / **5f**: 122409-53-4 / **5g**: 122409-54-5 / **6d**: 122409-48-7 / **6e**: 122409-51-2 / **6g**: 122409-55-6 / **7d**: 122409-49-8 / **7e**: 122409-52-3 / **9**: 122409-46-5 / **11**: 122409-56-7

^{1) 1a)} M. Zander in *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (A. Bjørseth, Ed.), Bd. 1, S. 1, Marcel Dekker, New York 1983. — ^{1b)} Vgl. N. K. Wilson, J. B. Stothers, *Top. Stereochem.* **8** (1973) 1. — ^{1c)} R. J. W. Le Fèvre, L. Radom, G. L. D. Ritchie, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 775. — ^{1d)} P. J. Cox, G. A. Sim, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 404. — ^{1e)} J. Hine, M. J. Skoglund, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 4758.

²⁾ Bisherige Untersuchungen über dieses photochrome System: ^{2a)} T. Knöchel, P. Kölbl, J. Daub: Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Osaka (Japan) 1985, Abstract S. 391. — ^{2b)} J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem.* **96** (1984) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 960. — ^{2c)} J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2631. — ^{2d)} S. Gierisch, J. Daub, *Chem. Ber.* **122** (1989) 69.

^{3) 3a)} Ausschnitte aus: S. Gierisch, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1989. — ^{3b)} T. Knöchel, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1985.

- ⁴⁾ ^{4a)} J. Daub, S. Gierisch, T. Knöchel, E. Salbeck, G. Maas, Z. *Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1151. — ^{4b)} A. Bäuml, J. Daub, W. Pickl, W. Rieger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1857.
- ⁵⁾ ^{5a)} P. Laszlo, *Progr. NMR Spectroscopy* **3** (1967) 231. — ^{5b)} C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, S. 214–223, Verlag Chemie, Weinheim und New York 1979.
- ⁶⁾ A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, Oxford 1987.
- ⁷⁾ Vgl. auch M. Ōki, *Top. Stereochem.* **14** (1983) 1.
- ⁸⁾ Über die Stereochemie der [8 + 2]-Cycloaddition: ^{8a)} A. Hasenhündl, K. M. Rapp, J. Daub, *Chem. Lett.* **1979**, 597. — ^{8b)} C.-Y. Liu, J. Mareda, K. N. Houk, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6714. — ^{8c)} J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1838. — ^{8d)} Lit. ^{4a)}.
- ⁹⁾ H.-D. Becker, L. Hansen, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 277.
- ¹⁰⁾ Intramolekulare S_E-Reaktion einer rotationsbehinderten Verbindung: K. Yonemoto, Y. Nakai, G. Yamamoto, M. Ōki, *Chem. Lett.* **1985**, 1739.
- ¹¹⁾ E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuss, R. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1195; H. A. Staab, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **104** (1971) 1170.
- ¹²⁾ ^{12a)} Vgl. A. Mirlach, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 1989. — ^{12b)} A. Mirlach, J. Salbeck, J. Daub, *Dechema Monographien* **117** (1989). — ^{12c)} J. Daub, J. Salbeck, A. Mirlach: Bayreuther Polymer Symposium 1989 (BPS '89), Bayreuth 1989, Abstrakt S. 109.
- ¹³⁾ A. B. Turner in *Synthetic Reagents* (J. Pizey, Ed.), Bd. 3, S. 193, Halstead Press, Wiley, New York 1977.
- ¹⁴⁾ Bei **11** handelt es sich um ein Heptafulven mit normaler Ringpolarisation: J. Daub, *Chimia* **41** (1987) 52, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁵⁾ R. Gompper, R. R. Schmid, E. Kutter, *Liebigs Ann. Chem.* **684** (1965) 37.
- ¹⁶⁾ Vgl. Lit. ^{5b)}, S. 189.
- ¹⁷⁾ B. Föhlich, P. Bürgle, D. Krockenberger, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2717.
- ¹⁸⁾ Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um das Radikalkation von **11**: J. Salbeck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} H.-D. Becker in *The Chemistry of the Quinonoid Compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 1, S. 335, Wiley, New York 1974. — ^{19b)} P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **78** (1978) 317. — ^{19c)} Y. Oikawa, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1213. — ^{19d)} H. Lee, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 749 und **53** (1988) 4587.
- ²⁰⁾ Über die kinetischen Untersuchungen von **2** \rightarrow **1** wird noch berichtet; siehe Lit. ^{3a)}.
- ²¹⁾ *Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds* (W. Karcher, Ed.), D. Reidel, Dordrecht 1985.
- ²²⁾ ^{22a)} Übersicht Photochromie: Photochromism (G. H. Brown, Ed.) in der Reihe *Techniques of Chemistry* (A. Weissberger, Ed.), Bd. 3, Wiley Interscience, New York 1971. — ^{22b)} Zur Definition siehe IUPAC Commission on Photochemistry (S. E. Braslavsky, K. N. Houk), Glossary of Terms Used in Photochemistry (Recommendations 1988), *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 1055. — ^{22c)} R. S. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 42. — ^{22d)} H. Dürr, *Angew. Chem.* **101** (1989) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 413.
- ²³⁾ J. Daub, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **36** (1988) 896.
- ²⁴⁾ W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1154.
- ²⁵⁾ Kalle AG (W. Neugebauer, O. Süss, M. Tomanek, K. W. Klüpfel, H. Behmenberg, Erf.), D.B.P. 1 105 713 (Cl. 57b) (8. April 1959) [*Chem. Abstr.* **56** (1962) P 8215e].
- ²⁶⁾ Lit. ^{3a)}, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[164/89]