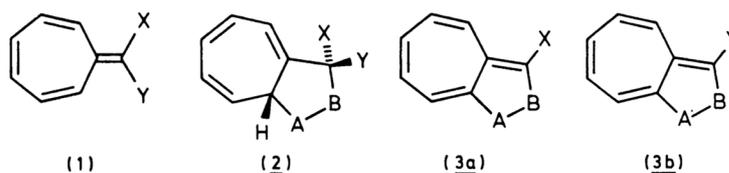


ELEKTRONENREICHE HEPTAFULVENE ALS BAUSTEINE VON AZULENEN.¹⁾
8-METHOXYHEPTAFULVEN

Adelheid HASENHÜNDL, Knut M. RAPP und Jörg DAUB*)
Institut für Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg, BRD

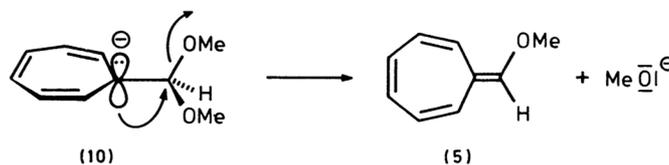
8-Methoxyheptafulvene (5), the first C-8 monosubstituted electron-rich heptafulvene is synthesized from 1,3,5-cycloheptatriene-7-carbaldehyde dimethyl acetal (4) and lithium diisopropylamide. (8+2) π cycloadditions of (5) are described. Dimethyl azulene-1,2-dicarboxylate (9) and dimethyl 3-methoxyazulene-1,2-dicarboxylate (8) are obtained from the cycloadduct of (5) and dimethyl acetylene-dicarboxylate.

Elektronenreiche Heptafulvene (1) (X,Y=OR,NR₂,SR) können bei geeigneter Substitution X,Y in (8 π +2 π)-Cycloadditionen zu den Azulenderivaten (2) reagieren²⁾. Mit den in Schema 1 beschrie-



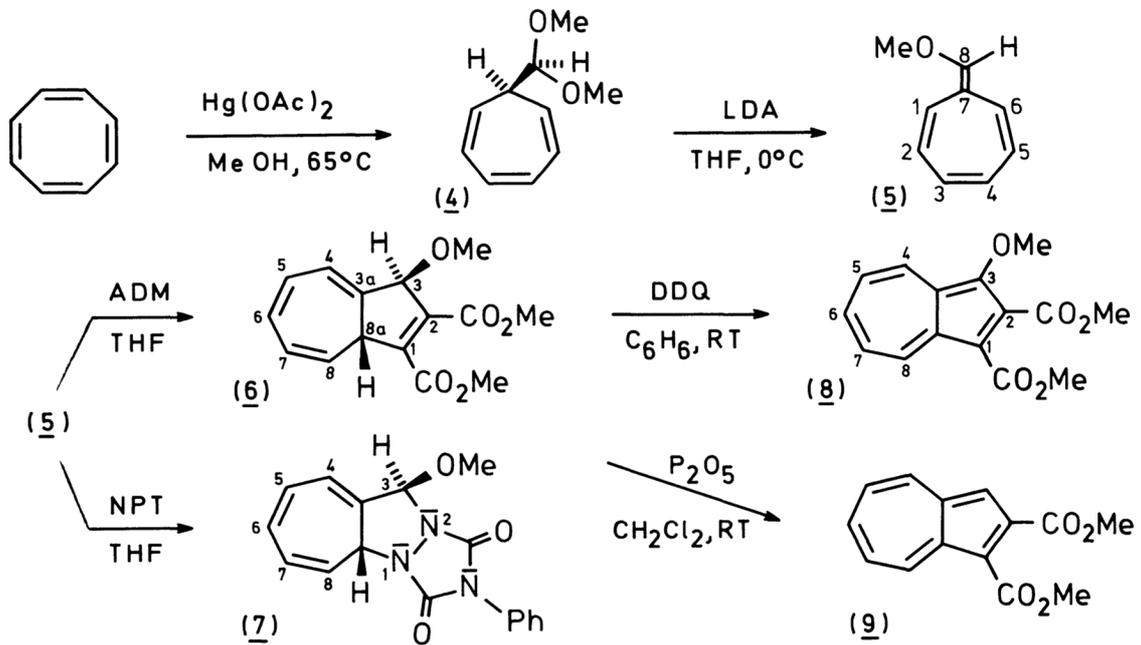
benen Reaktionen ist es möglich, über die bisher nicht bekannte C-8 monosubstituierte Verbindung (5) und die Azulenderivate (2), wahlweise die verschiedenen substituierten Azulene (3a) und (3b) zu synthetisieren.

Ausgehend von 7-Cycloheptatrienaldehyddimethylacetal (4), das aus Cyclooctatetraen dargestellt wurde³⁾, gelang mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) die Synthese von 8-Methoxyheptafulven (5) in quantitativer Ausbeute. (5), ein rotes Öl, wurde durch Kurzwegdestillation [Sdp(0.01 Torr)~100°C] gereinigt, die Strukturzuordnung folgt aus den spektroskopischen und chemischen Eigenschaften (Tabelle 1).



Bei der Reaktion (4) \rightarrow (5) handelt es sich um eine neuartige β -Eliminierung mit OMe[⊖] als ungewöhnlicher Abgangsgruppe⁴⁾. Die Bildung von Enolethern aus Acetalen in basischem Reaktionsmedium wurde kürzlich am Beispiel einer "Retro-Michael-Addition" beschrieben⁵⁾. Wir nehmen an,

Schema 1: 8-Methoxyheptafulven, Synthese und Reaktionen.



daß es sich im vorliegenden Fall um einen Mechanismus mit E1cB-Charakter handelt. Danach entsteht im ersten Reaktionsschritt das "antiaromatische" Cycloheptatrienid (10). Die hohe Reaktivität⁶⁾ von (10) ist offensichtlich verantwortlich für die Spaltung der C-OR-Bindung zu dem, nur in basischem Medium stabilen, Heptafulven (5). In (5) hat der Siebenring die Funktion des Elektronenakzeptors, der Methoxymethylen-Strukturteil wirkt als Elektronendonator. Dies kann über die ¹³C-NMR-Spektroskopie gezeigt werden. In Schema 2 sind die chemischen Verschiebungen der C-Atome an der exocyclischen Doppelbindung von (5) mit entsprechenden Werten des unsubstituierten Heptafulvens (11)⁷⁾ und der C-8 disubstituierten Verbindung (12)⁸⁾ verglichen. Die C-8 monosubstituierte Verbindung (5) muß somit wie die Verbindung (1) den Heptafulvenen mit "inverser" Elektronenverteilung zugeordnet werden^{1,2,8)}.

Schema 2: ¹³C-chemische Verschiebungen von C-7 und C-8 in Abhängigkeit der Substituenten an C-8.

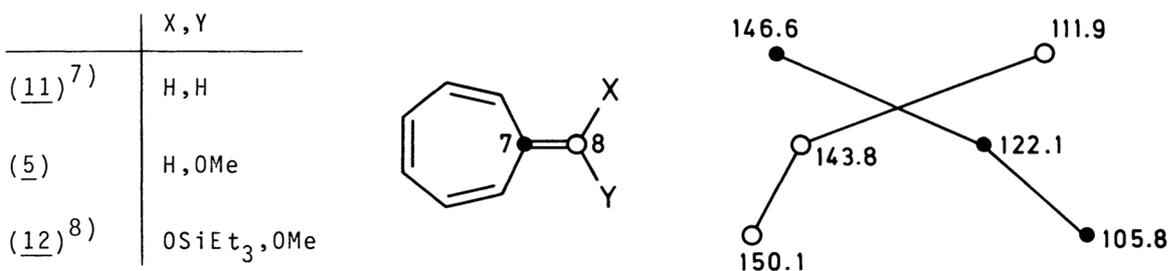


Tabelle 1: Spektroskopische Daten von (4) - (8)

(4)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.6 (m, 3-H, 4-H), 6.1 (m, 2-H, 5-H), 5.3 (d,d, 1-H, 6-H, $J=9, 5.5$ Hz), 4.58 (d, 8-H, $J=8$ Hz), 3.30 (s, OCH_3), 2.0 (m, 7-H) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 130.8, 125.2, 122.0, 104.7 (C-8), 52.8 (OCH_3), 42.1 (C-7)
(5)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.80, 5.43 (d,m, 1-H, 6-H, $J=12$ Hz), 5.58 (s, 8-H), 5.36-4.90 (m, 4H), 3.59 (s, OCH_3) $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 143.8 (C-8), 135.8, 131.0, 130.1, 129.4, 125.9, 124.2 (C-1 - C-6) 122.2 (C-7), 59.7 (OCH_3)
(6)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.62, 6.41 (m, 4-H, 5-H, 6-H), 6.14 (d,m, 7-H, $J=9.6$ Hz), 5.42 (t, 3-H, $J=1.6$ Hz), 5.18 (d,d, 8-H, $J=9.6, 4.1$ Hz), 3.87, 3.84 (s, COOCH_3), 3.49 (m, 8a-H), 3.33 (s, OCH_3) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 165.0, 164.3 (C=O), 141.4, 141.2 (C-1, C-2) 134.7 (C-3a), 131.4, 130.2, 126.1, 123.0, 122.2 (C-4 - C-8), 83.3 (C-3), 53.6, 52.3 (OCH_3), 48.7 (C-8a) IR (KBr): 3030, 2990, 2960, 2940, 2900, 2860, 1720, 1650, 1630, 1430, 1330, 1260, 1220, 1095
(7)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.59-7.34 (m, Phenyl), 6.72, 6.53 (m, 4-H, 5-H, 6-H), 6.25 (d,m, 7-H, $J=9.8$ Hz), 5.78 (t, 3-H), 5.56 (d,d, 8-H, $J=9.8, 3.5$ Hz), 4.43 (m, 8a-H), 3.64 (s, OCH_3) IR (KBr): 3065, 3030, 3010, 2970, 2930, 1770, 1720, 1505, 1430, 1095
(8)	$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 9.32 (d,d, 8-H, $J=10, 1.2$ Hz), 8.35 (d,d, 4-H, $J=10, 1.2$ Hz), 7.69 (t,t, 6-H, $J=9.7, 1.2$ Hz), 7.44-7.10 (m, 5-H, 7-H), 3.97, 3.88, 3.83 (s, OCH_3) IR (fl. Kap.): 2980, 2940, 1720, 1680, 1570, 1505, 1440, 1410, 1380, 1255, 1215, 1200, 1175, 1030

(5) addiert Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) bzw. 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) unter Bildung der Azulenabkömmlinge (6) (Schmp. 86°C) bzw. (7) (Schmp. 143°C). Nach den NMR-Spektren (Tabelle 1) wird jeweils ein Diastereomeres in großem

Überschuß (>95%) gebildet. Die in Schema 1 angegebene Stereochemie von (6) wurde aus der Komplexierung mit dem Shiftreagenz $\text{Eu}(\text{fod})_3$ abgeleitet. Die beiden Enantiomeren von (6) konnten mit dem chiralen D-Camphoratokomplex $\text{Eu}(\text{tbc})_3$ getrennt beobachtet werden. 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-chinon (DDQ) dehydriert (6) zu dem bisher unbekanntem trisubstituierten Azulen (8) andererseits wird aus (6) mit P_2O_5 unter Methanolabspaltung der bereits beschriebene Azulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (9)⁹⁾ gebildet.

Diese Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. T. Burgemeister danken wir für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Literatur:

- 1) Vorhergehende Mitteilung in dieser Reihe:
K.M. Rapp, T. Burgemeister und J. Daub, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2685.
- 2) K.M. Rapp und J. Daub, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2011.
- 3) A.C. Cope, C.A. Nelson und D.S. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1100 (1954).
- 4) J. March, *Adv. Org. Chem.*, 2. Aufl., S. 895, McGraw-Hill Book Company, New York 1977.
- 5) Vgl. S. Antus, F. Boross und M. Nögrádi, *Liebigs Ann. Chem.*, 1978, 107.
- 6) Vgl. W. Bauer, Zulassungsarbeit Universität Regensburg, 1978.
- 7) R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W.v. Philipsborn, *Angew. Chem.*, 86, 595 (1974); *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 13, 551 (1974).
- 8) K.M. Rapp und J. Daub, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 227.
- 9) W.v.E. Doering und D.H. Wiley, *Tetrahedron*, 11, 183 (1960);
W.K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, *Helv. Chimica Acta*, 58, 1099 (1975).

(Eingegangen am 27. Februar 1979)