

CHRISTIAN JUTZ

Über Carbonium-Ionen, V¹⁾

Heptafulven-Derivate

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 28. Februar 1964)

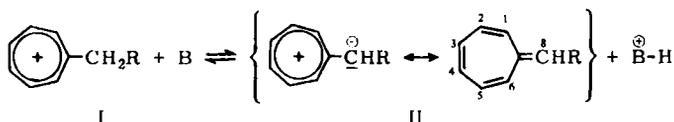
Heptafulvene und Benzoheptafulvene lassen sich in der exocyclischen 8-Stellung durch Amidchloride bzw. Phosphoroxychlorid-Komplexe von *N*-disubstituierten Formamiden elektrophil zu 8-Imonioalkenyl-Salzen (III, IV) substituieren. An Stelle der frei nicht darstellbaren Heptafulvene II werden Alkyltropylium-Salze (I) eingesetzt. III, IV und die verwandten Azulen-Salze V ergeben in einer basenkatalysierten, nucleophilen Verdrängungsreaktion mit Malodinitril 8.8-Dicyanheptafulven bzw. dessen Vinyloges (VII) sowie entsprechende Azulenderivate VIII.

Die Spektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

ELEKTROPHILE SUBSTITUTION VON HEPTAFULVENEN

Das Methyltropylium-Ion (I, R = H) ist als korrespondierende Säure des gekreuzt konjugierten, nichtalternierenden Kohlenwasserstoffs Heptafulven (II, R = H) aufzufassen. Mit einer geschätzten Acidität des I-Perchlorates von ca. $pK_s = 5$ — vergleichbar etwa der des Dimethylanilinium-Ions mit $pK_s = 5.06$ in Wasser — muß das thermisch instabile II, R = H, als der basischste aller bisher bekannten Kohlenwasserstoffe gelten. Die Isolierung des unsubstituierten Heptafulvens²⁾ in Substanz ist bisher noch nicht gelungen.

Die orangerote Lösung des freien II, R = H, beobachtet man aber, wenn man I-Perchlorat in Methylenchlorid bei -70° zu überschüssigem Triäthylamin in Methylenchlorid tropfen läßt.



Einführung von Acceptor-Substituenten in die exocyclische 8-Stellung stabilisiert die cyclische, aromatische π -Sextett-Konjugation von II durch Verteilung der negativen Ladung auf mehrere Zentren (polare Grenzformel^{*)}) und erlaubt die Darstellung isolierbarer Heptafulven-Derivate^{3,4)}. Ebenso sollten elektrophile Agenzien

*¹⁾ In den folgenden Konstitutionsformeln wird diese mesomere Grenzformel nicht mehr gesondert geschrieben.

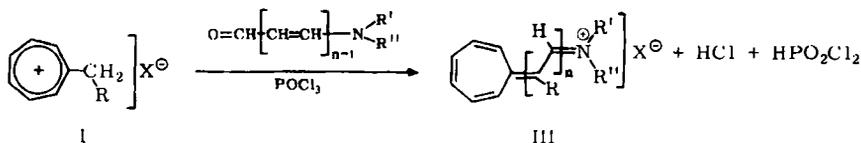
¹⁾ IV. Mitteil.: C. JUTZ und F. VOITHENLEITNER, Chem. Ber. 97, 1590 [1964].

²⁾ W. VON E. DOERING und D. W. WILEY, Tetrahedron [London] 11, 183 [1960].

³⁾ T. MUKAI, T. NOZOE, K. OSAKA und N. SHISHIDO, Bull. chem. Soc. Japan 34, 1384 [1961]; T. NOZOE in J. W. COOK und W. CARRUTHERS, Progress in Organic Chemistry, Bd. 5, S. 159, Butterworth, London 1961.

⁴⁾ K. HAFNER, H. W. RIEDEL und M. DANIELISZ, Angew. Chem. 75, 344 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 215 [1963]; auch in K. HAFNER, Angew. Chem. 75, 1041 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 [1964].

das Heptafulven in der 8-Stellung, die der 1- bzw. 3-Stellung des Azulens entspricht, substituieren. Reaktanten genügend großer Elektrophilie erfordern nicht einmal die Anwesenheit des freien Heptafulvens. Amidchloride und VILSMAYER-Komplexe der *N,N*-Dialkyl- und *N*-Alkyl-*N*-aryl-formamide substituieren Alkyltropylium-Salze (I, R = H, CH₃, C₆H₅) zu den farbigen 8-Imoniomethyl-heptafulven-Salzen (III, n = 1)⁵⁾. β -Methylanilino-propenal⁶⁾, das Vinyloge von Methylformanilid, reagiert mit I, R = H, in Gegenwart von Phosphoroxychlorid ebenfalls noch unter Substitution zu einem tiefvioletten Imonium-Salz III, n = 2, neben Zersetzungsprodukten, während *N,N*-Dimethyl-acetamid, *N,N*-Dimethyl-benzamid und β -Piperidino-propenal als Phosphoroxychlorid-Komplexe bzw. Amidchloride zur Reaktion nicht mehr fähig sind und evtl. Selbstkondensationen erleiden.



Die benötigten Alkyltropylium-Salze wurden mit Triphenylmethylperchlorat aus 7-Alkyl-tropilidenen⁷⁾ dargestellt.

Zu einer wesentlichen Vereinfachung und Erweiterung der Formylierungsreaktion führte die Erzeugung der Tropyliumsalze I aus den Tropilidenen während der Reaktion. 7-Alkyl-tropilidene wurden in Methylenchlorid mit überschüssigem Phosphor-pentachlorid⁸⁾ zu Suspensionen der komplexen Tropyliumhexachlorophosphate umgewandelt; beim Zutropfen des substituierten Formamids erfolgte sehr glatt Substitution zu den Imonium-Salzen III. 7-Benzyl-tropiliden und das Gemisch der durch Ringerweiterung von Indan mit Diazomethan gewonnenen Trimethylencycloheptatriene, die sich nach der DAUBENSCHEN Methode⁷⁾ nicht dehydrieren ließen, konnten einzig auf diese Weise zu entsprechenden Heptafulven-Derivaten — so zu dem spektroskopisch interessierenden 1-Dimethylimoniomethyl-2,3-dihydro-azulen-Salz IV — umgesetzt werden. 7-Pentamethylenimonio-tropilidenperchlorat, das niedrigste Glied der Reihe III mit n = 0, synthetisierten wir durch Bromierung von 7-Piperidino-tropiliden⁹⁾ in Äther und Austausch des Bromid-Ions gegen das Perchlorat-Ion.

Die Imonium-Salze V der Azulen-Reihe mit n = 0¹⁰⁾ und n = 1¹¹⁾ haben wir in bekannter Weise durch Formylierung bzw. vinyloge Formylierung von Azulen erhalten.

5) C. JUTZ, Chemiedozenten-Tagung Bonn, 25.—28. 4. 62, Angew. Chem. **74**, 502 [1962].

6) C. JUTZ, Chem. Ber. **91**, 850 [1958].

7) H. J. DAUBEN, F. A. GADECKI, K. M. HARMON und D. L. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4557 [1957].

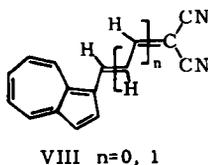
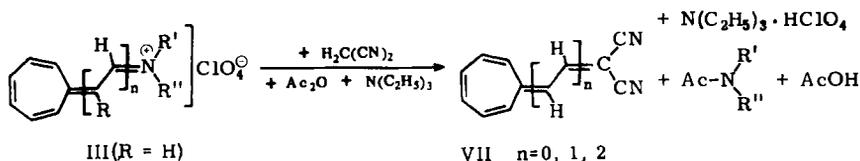
8) D. N. KURSANOV und M. E. VOL'PIN, Doklady Akad. Nauk SSR **113**, 339 [1957], C. A. **51**, 14572e [1957]; J. Amer. chem. Soc. **82**, 5847 [1960].

9) W. VON E. DOERING und H. L. KNOX, J. Amer. chem. Soc. **79**, 352 [1957].

10) K. HAFNER und C. BERNHARD, Angew. Chem. **69**, 104 [1957]; Liebigs Ann. Chem. **625**, 108 [1959]; W. TREIBS, A. HIEBSCH und H. J. NEUPERT, Naturwissenschaften **44**, 352 [1957].

11) C. JUTZ, Angew. Chem. **70**, 270 [1958]; Dtsch. Bundes-Pat. 1 079 629 v. 22. 6. 58, C. A. **55**, 19883f [1961].

In III, IV und V läßt sich in analoger Weise der Aminrest durch das Malodinitril- bzw. Cyanessigester-Anion ersetzen. III-Kationen werden durch Alkali irreversibel zersetzt, so daß die Arbeitsweise von STRELL¹⁸⁾ mit alkoholischer Kaliumhydroxyd-Lösung nicht durchführbar war. Unter milden Bedingungen erhielten wir die gesuchten Malotropocyanine VII aus den Imoniumperchloraten III und Malodinitril in Methylenchlorid in Gegenwart von Acetanhydrid und Triäthylamin⁵⁾. In gleicher Weise waren Dicyanvinyl- und Dicyanbutadienylazulen (VIII, $n = 0, 1$) aus den Azulenimonium-Salzen V bequem zugänglich.



Das 8.8-Dicyan-heptafulven (VII, $n = 0$), die Muttersubstanz der Malotropocyanine, bereits von NOZOE³⁾ auf anderem Wege synthetisiert, gewannen wir aus 7-Pentamethylenimonio-tropilidenperchlorat (III, $n = 0$, R' , $\text{R}'' = -[\text{CH}_2]_5-$) ebenfalls durch nucleophile Substitution⁵⁾, ähnlich wie später HAFNER und Mitarbb.⁴⁾ aus Äthoxytropyliumfluorborat, dem entsprechenden Carboxonium-Salz, mit Malodinitril durch Baseneinwirkung.

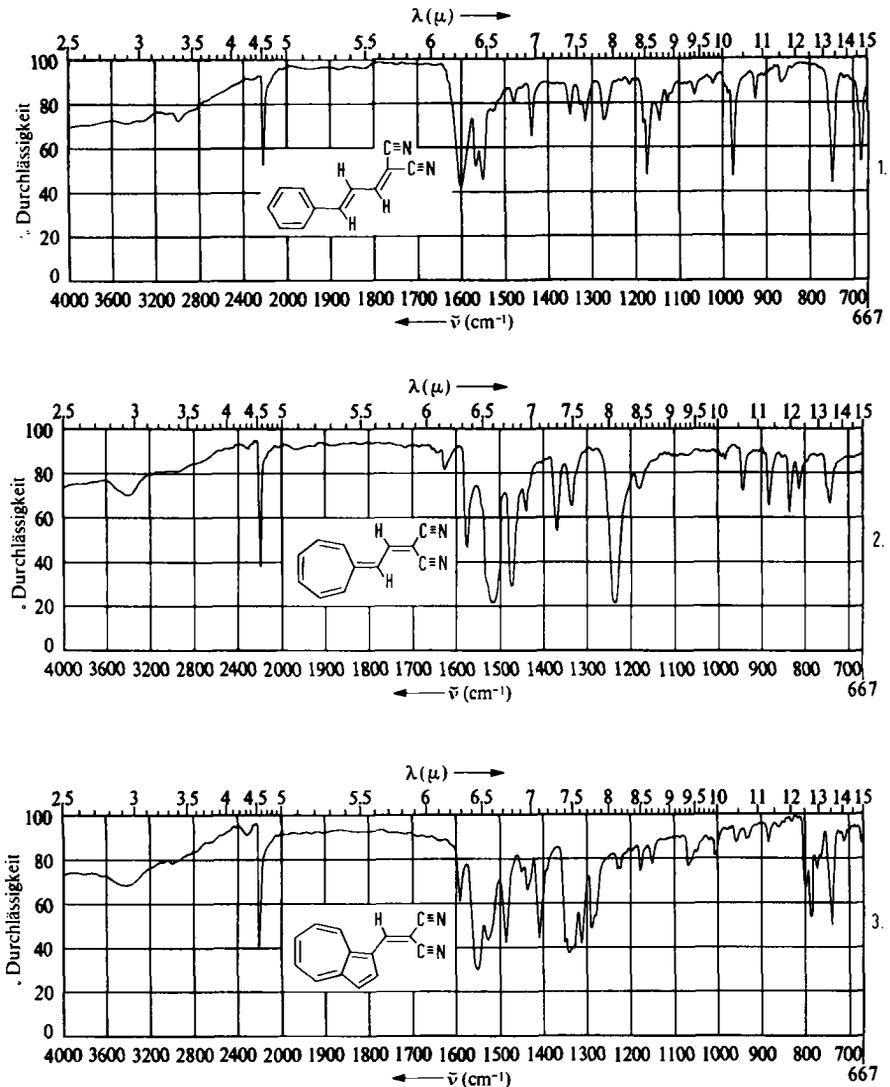
Die Malotropocyanine VII sind thermisch und gegenüber Säuren stabile, tieffarbige Substanzen. Durch Alkali werden sie rasch zerstört. Eine Ringkontraktion zum Benzol-Derivat, von VII, $n = 1$, zum Cinnamylidenmalodinitril, wie sie für das 8.8-Dicyan-heptafulven (VII, $n = 0$) zum Benzylidenmalodinitril beschrieben wurde³⁾, konnten wir jedoch nicht nachweisen.

IR-SPEKTREN

Zu Vergleichszwecken wurden die IR-Spektren von Cinnamylidenmalodinitril (Abbild. 1) und 8-[2.2-Dicyan-vinyl]-heptafulven (Abbild. 2) und 1-[2.2-Dicyan-vinyl]-azulen (Abbild. 3) aufgenommen (KBr-Preßlinge).

Allen Verbindungen ist die kräftige $\nu_{\text{C-N}}$ -Schwingung bei ca. 2200/cm gemeinsam. Im Bereich der typischen $\delta'_{\text{C-H}}$ -Schwingungen monosubstituierter Aromaten bei 685 und 750/cm im Cinnamyliden-Derivat zeigt auch das Azulen-Derivat mit 674 und 744/cm verwandte Absorptionen, die schwächer bei 745/cm auch beim Heptafulven-Derivat zu finden sind und den $\delta'_{\text{cis-C-H}}$ -Vibrationen der Ringprotonen entsprechen dürften. Die $\delta, \nu_{\text{trans-C-H}}$ -Schwingungen mit 926 beim Cinnamyliden- und 943/cm beim Heptafulven-Derivat fehlen erwartungsgemäß im Azulen-Derivat. Dort findet sich dafür mit 787 und 799/cm die $\delta'_{\text{C-H}}$ -Vibration trisubstituierter Olefine. Bei beiden

Quasiaromaten sind die $\nu_{C=C}$ -Vibrationen der konjugierten Ringkohlenstoffatome mit 1527, 1550 und 1590 bzw. 1600/cm ausgeprägt.



Abbild. 1—3. IR-Spektren (KBr) von 1. Cinnamylidenmalodinitril, 2. 8-[2.2-Dicyan-vinyl]-heptafulven (VII, n = 1) und 3. 1-[2.2-Dicyan-vinyl]-azulen (VIII, n = 0)

Das Heptafulven-Derivat zeichnet sich überdies durch zwei besonders intensive Banden bei 1235 und 1475/cm aus, die auch nicht andeutungsweise bei den übrigen beiden Verbindungen zu finden sind. Letztere Schwingung fanden wir auch im Tropylium- und Phenyltropylium-Kation bei gleicher Frequenz.

UV-SPEKTREN

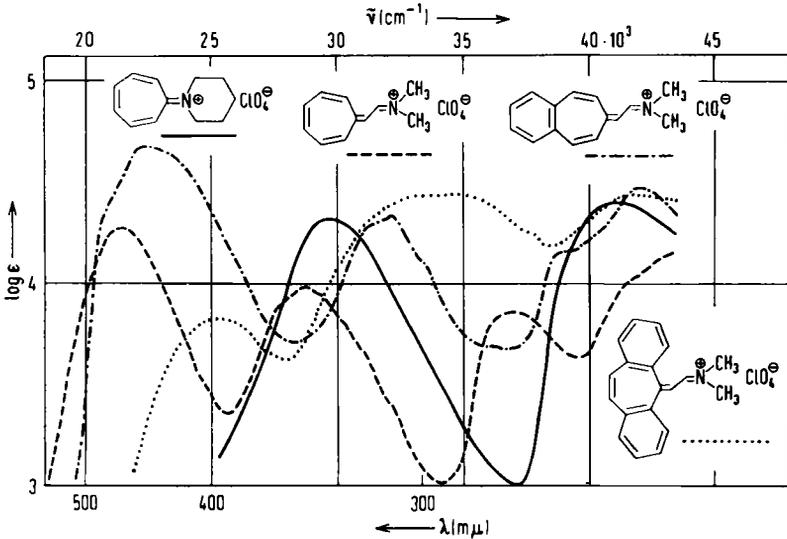
Die Absorptionen der Imonium-Salze III–VI sowie der dargestellten 3.4-Benzo- und 1.2;5.6-Dibenzo-Derivate von III sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Absorptionsmaxima der Imoniumperchlorate III–VI in Acetonitril

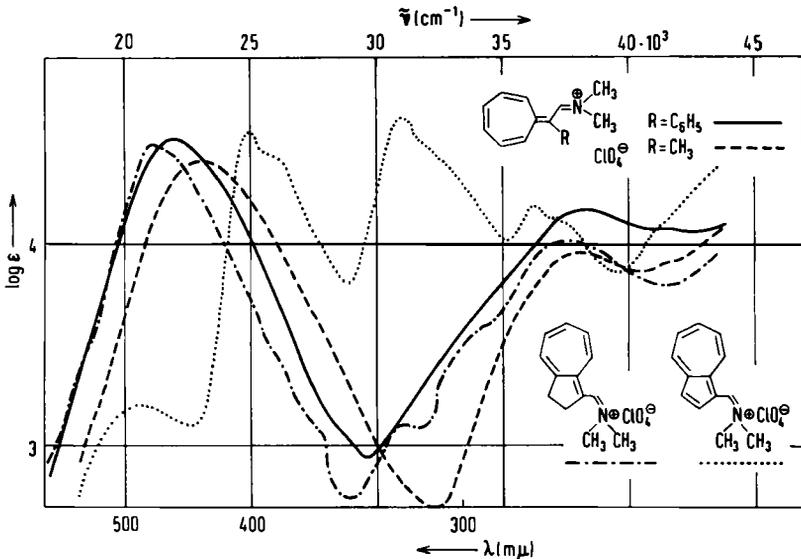
Imoniumperchlorat	λ_{\max} m μ	(log ϵ)	Imoniumperchlorat	λ_{\max} m μ	(log ϵ)
III, n = 0, R', R'' = -[CH ₂] ₅ -	336.5	(4.32)			
	242.5	(4.40)			
III, n = 1, R = H, R' = R'' = CH ₃	465	(4.27)	III, n = 1, R = H	466	(4.58)
	348	(3.97)	R' = CH ₃ , R'' = C ₆ H ₅	259	(4.03)
	270	(3.86)		235	(3.89)
	227	(4.17)			
III, n = 1, R = R' = R'' = CH ₃	434	(4.41)	III, n = 1, R = R' =	475	(4.49)
	263	(3.96)	CH ₃ , R'' = C ₆ H ₅	266	(3.98)
	241 sh	(3.90)			
III, n = 1, R = C ₆ H ₅ , R' = R'' = CH ₃	455	(4.51)	III, n = 1, R = R'' =	486	(4.55)
	261	(4.17)	C ₆ H ₅ , R' = CH ₃	259	(4.18)
	241 sh	(4.07)			
IV	473	(4.48)	V, n = 0, R = R' = CH ₃	485	(3.16)* ¹
	322	(3.10)		402	(4.55)
	265	(4.01)		323	(4.62)
				276	(4.19)
3.4-Benzo-III, n = 1, R = H, R' = R'' = CH ₃	444	(4.67)	V, n = 0, R = CH ₃ ,	485	(3.50)* ¹
	318 sh	(4.30)	R' = C ₆ H ₅	409	(4.52)
	310.5	(4.34)		327	(4.38)
	256 sh	(4.15)		278	(4.07)
	237.5	(4.47)			
1-Methyl-3.4-benzo-III, n = 1, R = H, R' = R'' = CH ₃	450	(4.68)	VI	383	(4.51)
	317	(4.38)		256 sh	(3.71)
	239	(4.49)		242.5	(3.90)
1.2;5.6-Dibenzo-III, n = 1, R = H, R' = R'' = CH ₃	395	(3.83)			
	290	(4.45)			
	239	(4.45)			

*¹ Vorbande.

Bei den Dialkylimonium-Salzen III rückt die erste Hauptbande bei Verlängerung des Chromophors um eine Vinylengruppe von III (n = 0) zu III (n = 1) um 121.5 m μ (8210/cm) nach längeren Wellen (siehe auch Abbild. 4). Das symmetrische Troponimonium-Ion zeigt ein Spektrum mit 2, das asymmetrische Kation III (n = 1) mit 3 ausgeprägten Maxima. Die Anellierung von Benzol in III (n = 1) vermindert die Anzahl der beweglichen, leicht anregbaren π -Elektronen und bewirkt im 3.4-Benzo-Derivat eine geringe, kurzweilige Verschiebung bei gleichzeitiger Erhöhung, im 1.2;5.6-Dibenzo-Derivat einen kräftigen hypsochromen Effekt bei gleichzeitiger Verminderung der Extinktion der ersten Hauptbande. Auch das Spektrum hat in letzterem Fall ein verändertes Aussehen. Die Wirkung zusätzlicher Substituenten im Dimethylimonium-Kation III (n = 1) ist den Spektren der Abbild. 5 und der Tab. 1 zu entnehmen. Ein Phenylkern, ausgeprägter eine Methylgruppe in 8-Stellung hat eine hypsochrome Wirkung (10 bzw. 31 m μ) auf die Lage der ersten Bande. Mit der Substitution verschwindet außerdem die zweite Absorptionsbande des unsubstituierten Kations bei



Abbild. 4. Spektren von ——— 7-Pentamethylenimonio-tropiliden- (III, $n = 0$, $R', R'' = -[CH_2]_5-$), - - - 8-Dimethylimonomethyl-heptafulven- (III, $n = 1$, $R = H$, $R' = R'' = CH_3$), - · - · 8-Dimethylimonomethyl-3,4-benzo-heptafulven- und · · · · · 8-Dimethylimonomethyl-1,2,5,6-dibenzo-heptafulvenperchlorat in Acetonitril

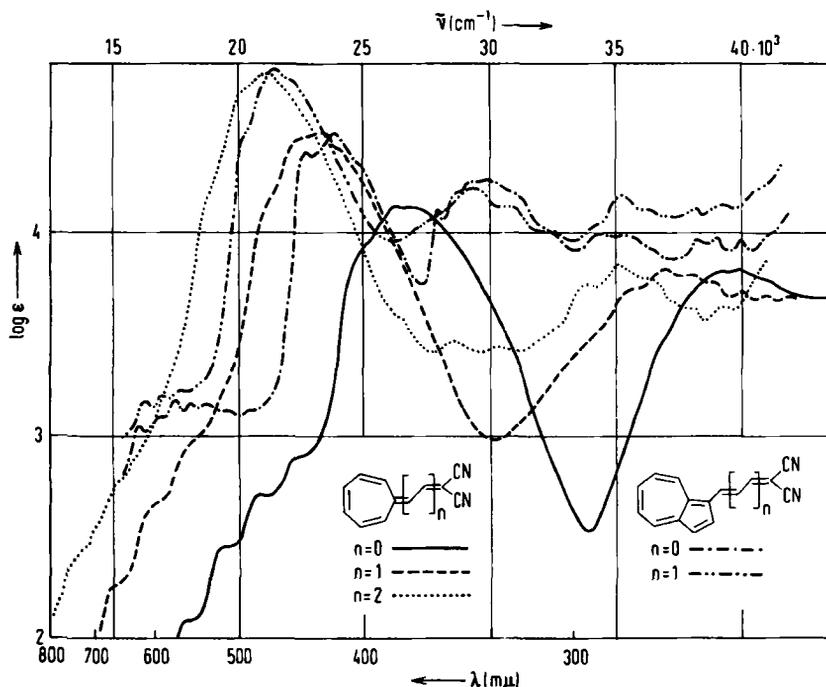


Abbild. 5. Spektren von - - - 8-Dimethylimonomethyl-8-methyl-heptafulven- (III, $n = 1$, $R = R' = R'' = CH_3$), ——— 8-Dimethylimonomethyl-8-phenyl-heptafulven- (III, $n = 1$, $R = C_6H_5$, $R' = R'' = CH_3$), - · - · 1-Dimethylimonomethyl-2,3-dihydro-azulen- (IV) und · · · · · 1-Dimethylimonomethyl-azulenperchlorat (V, $n = 0$) in Acetonitril

348 $m\mu$. Zusätzliche Alkylsubstitution in der 1-Position des 7-Ringes hat auch beim 3.4-Benzo-Derivat, ausgeprägt aber im Dihydroazulen-Derivat IV (8 $m\mu$) einen bathochromen Effekt zur Folge.

Mit Einführung der Doppelbindung in die 2.3-Stellung von IV zum Azulenderivat V wird der Spektrcharakter weitgehend geändert. Die Stabilisierung des Grundzustandes in V durch das Azulensystem verschiebt die jetzt relativ schmale, erste Hauptbande um 71 $m\mu$ (3740/cm) nach 402 $m\mu$ kurzwellig. Ihr vorgelagert findet sich — ebenso auch im Methyl-phenyl-imonium-Salz — noch eine schwache Bande bei 485 $m\mu$, die der lokalen Anregung des Azulensystems, einem $1A \rightarrow 1Lb$ -Übergang, zugeordnet werden muß.

Im wesentlichen zeigen die Methyl-phenyl- den Dimethyl-imonium-Salzen recht ähnliche Spektren. Die Wirkung von Substituenten in 8-Stellung der III ($n = 1$)-Kationen auf die Lage der ersten Hauptbande hat sich allerdings umgekehrt und ist nun bathochrom. Erstaunlich kurzwellig mit 383 $m\mu$ gegenüber dem vergleichbaren Methyl-phenyl-imonium-Salz von III ($n = 1$) mit 466 $m\mu$ liegt die erste Hauptbande beim Heptafulven-3H-indoleninium-Salz VI.



Abbild. 6. Spektren von — 8.8-Dicyan-heptafulven (VII, $n = 0$), - - - 8-[2.2-Dicyan-vinyl]-heptafulven (VII, $n = 1$), ····· 8-[4.4-Dicyan- $\Delta^{1,3}$ -butadienyl]-heptafulven (VII, $n = 2$), - · - · 1-[2.2-Dicyan-vinyl]-azulen und - · - - 1-[4.4-Dicyan- $\Delta^{1,3}$ -butadienyl]-azulen in *n*-Hexan

Die Spektren der Malotropocyanine VII und der entsprechenden Azulenverbindungen VIII lassen aufgrund ihrer partiellen dipolaren Struktur (Grenzformeln) und der

Tab. 2. Absorptionsmaxima der Cyan-Verbindungen VII und VIII
 in Lösungsmitteln verschiedener Polarität

λ_{\max} (m μ)	$\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$)	log ϵ	λ_{\max} (m μ)	$\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$)	log ϵ	λ_{\max} (m μ)	$\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$)	log ϵ
<i>8.8-Dicyan-heptafulven (VII, n = 0)</i>								
in n-Hexan						in Äthanol		
555 sh	18020	2.07	}	Vorbanden		405 sh	24690	4.39
515 sh	19420	2.44			389	25710	4.48	
480 sh	20830	2.71						
445 sh	22470	2.89			253	39530	4.20	
400 sh	25000	3.94						
381	26250	4.25	in Äthanol/Wasser (1 : 1)					
374	26740	4.25			405 sh	24690	4.47	
368	27170	4.23			394	25380	4.50	
255	39220	3.87			254	39370	4.19	
250	40000	3.91						
<i>8-[2.2-Dicyan-vinyl]-heptafulven (VII, n = 1)</i>								
in n-Hexan			in Benzol			in Äthanol		
660–550	} 3 Vorbanden							
443 sh	22570	4.47	464	21550	4.55	465	21510	4.61
430	23260	4.49						
280 sh	35710	3.72	283 sh	35340	3.86	280 sh	35710	3.90
270	37040	3.83	273	36630	3.95	270	37040	3.94
262	38170	3.79	in Äthanol/Wasser (1 : 1)			259.5	38540	3.78
256 sh	39060	3.76	494 sh	20240	4.96			
250	40000	3.71	477	20960	4.97	252	39680	3.73
244	40980	3.69	278 sh	35970	4.32	246.5	40570	3.72
239	41840	3.69	272	36760	4.32			
			255 sh	39220	4.20			
<i>1-Methyl-8-[2.2-dicyan-vinyl]-heptafulven</i>								
in Benzol			in Äthanol			in Äthanol/Wasser (1 : 1)		
464	21550	4.57	465	21510	4.62	489	20450	5.05
360	27780	3.24	352	28410	3.21	350	28570	3.73
340 sh	29410	3.09				328	30490	3.68
						323	30960	3.70
287 sh	34840	4.01	283 sh	35340	4.07	280	35710	4.51
273	36630	4.08	276	36230	4.07	258	38760	4.38
			258 sh	38760	3.94			
<i>1-Methyl-8-[2-äthoxycarbonyl-2-cyan-vinyl]-heptafulven</i>								
			in Benzol					
			454	22030	4.56			
			360 sh	27780	3.37			
			272 sh	36760	4.06			
<i>8-[4.4-Dicyan-$\Delta^{1,3}$-butadienyl]-heptafulven (VII, n = 2)</i>								
in n-Hexan			in Äthanol			in Äthanol/Wasser (1 : 1)		
493 sh	20280	4.71	505	19800	4.82	530	18870	—
472	21190	4.79						
380 sh	26320	3.58	371	26950	3.40	365	27400	—
350	28570	3.45	345	28990	3.45	340 sh	29410	—
330	30300	3.42	330 sh	30300	3.47	327 sh	30580	—
295 sh	33900	3.74	305 sh	32790	3.80	306	32680	—
284	35210	3.84	295	33900	3.92	295	33900	—

Tabelle 2 (Fortsetzung)

λ_{\max} (m μ)	$\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$)	log ϵ	λ_{\max} (m μ)	$\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$)	log ϵ	λ_{\max} (m μ)	$\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$)	log ϵ
275 sh	36360	3.78	286	34970	3.89	286 sh	34970	—
255	39220	3.63	256	39060	3.64			
248 sh	40320	3.79	251 sh	39840	3.81			
			236	42370	4.24			

Vorbanden bei
750—640 m μ .

*1-[2.2-Dicyan-vinyl]-azulen (VIII, n = 0) **

in n-Hexan			in Benzol			in Äthanol		
440	22730	4.39	449	22270	4.50	445	22470	4.53
420	23810	4.45	430	23260	4.52	430	23260	4.52
358	27930	4.07	356	28090	4.19	351	28490	
342	29240	4.21	340	29410	4.22	335	29850	4.22
334	29940	4.22						
310 sh	32260	3.98	310	32260	3.99			
290	34480	3.95	292	34250	4.06	289	34600	4.04
261	38310	3.93	in Äthanol/Wasser (1 : 1)			260	38460	3.90
256	39060	3.93	450	22220	5.07			
250	40000	3.92	435 sh	22990	5.02			
242 sh	41320	3.96	350	28570	4.69	232	43100	4.14
Vorbanden zwischen 630 und 490 m μ			335	29850	4.66			
			300 sh	33330	4.44			
			288	34720	4.52			
			259	38610	4.31			

*1-[4.4-Dicyan- $\Delta^{1,3}$ -butadienyl]-azulen (VIII, n = 1) **

in n-Hexan			in Benzol			in Äthanol		
468	21370	4.81	483	20700	4.79	483	20700	4.79
340	29410	4.23	345	28990	4.15	343	29150	4.13
324 sh	30860	4.14	326 sh	30670	4.07	323	30960	4.02
308 sh	32470	4.03				305	32790	3.94
285	35090	4.19	285	35090	4.21	285	35090	4.19
275 sh	36360	4.12	272	36760	4.22	275 sh	36360	3.75
262	38170	4.12						
255	39220	4.14						
Vorbanden bei 640—550 m μ			in Äthanol/Wasser (1 : 1)					
			501	19960	—			
			347	28820	—			
			320 sh	31250	—			
			302	33110	—			
			285	35090	—			
			273 sh	36630	—			

* VIII, n = 0 und n = 1 sind in Hexan schwer löslich, so daß die Extinktionswerte indirekt aus dem Spektrum in Benzol errechnet wurden, ebenso ist VIII, n = 1 in Äthanol/Wasser sehr wenig löslich, so daß auf log ϵ verzichtet wurde.

damit verknüpften Coulomb-Kräfte eine deutliche Abhängigkeit der Absorptionen von der Dielektrizitätskonstante und Solvationsfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels erwarten. Wir haben daher Spektren in n-Hexan, Benzol, Äthanol und Äthanol/Wasser (1 : 1) aufgenommen und, soweit es die Löslichkeit der Substanzen zuließ, die Extinktionen ermittelt (Tab. 2). Die beobachtete, positive Solvatochromie der längstwelligsten Hauptbande nimmt dabei mit wachsender Länge des Chromophors zu und

ist bei den Heptafulven-Derivaten VII ausgeprägter als bei den Azulenverbindungen VIII. Die differenzierte Strukturierung der Absorptionsbanden in n-Hexan geht beim Wechsel zu polarerer Lösungsmitteln (Benzol, Äthanol) weitgehend verloren. Dabei verschwinden auch die schwachen, langwelligen Vorbanden, den 1A \rightarrow 1Lb-Übergängen des lokal angeregten Heptafulven- bzw. Azulensystems entsprechend, vollständig im Extinktionsanstieg der ersten, intensiven Hauptbande. Abbild. 6 gibt daher die in n-Hexan aufgenommenen Spektren wieder. Die Hauptbande setzt sich — nicht immer deutlich erkennbar — aus drei Komponenten zusammen, welche die solvatochromen Verschiebungen nicht im gleichen Maße mitmachen, wodurch das erste Maximum in den verschiedenen Lösungsmitteln jeweils eine ganz spezifische Form erhält. Einige Absorptionsbanden der Spektren zeigen auch eine schwach negative Solvatochromie, ähnlich der bei den von uns beschriebenen Tropylium-Kationen und weisen darauf hin, daß neben Coulomb-Wechselwirkung auch Charge-Transfer-Übergänge bei der Anregung von Bedeutung sind.

Mein Mitarbeiter, Herr Dipl.-Chem. F. VOITHENLEITNER, hat dankenswerterweise die sorgfältige Vermessung der Spektren vorgenommen. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

7-Methyl-tropiliden¹⁹⁾, Sdp.₄₈ 52°, n_D^{20} 1.5042, 7-Äthyl-tropiliden, Sdp.₁₁ 47°, und 7-Benzyl-tropiliden, Sdp.₁₁ 135°, wurden durch Umsetzung von überschüss. Methyl- und Äthylmagnesiumbromid bzw. Benzylmagnesiumchlorid in Äther mit Tropyliumperchlorat in Ausbeuten von 90—96% d. Th. erhalten. Methyl- und Äthyltropyliumperchlorat stellten wir aus den Tropilidenen mittels Triphenylmethylperchlorats in Acetonitril⁷⁾ dar.

Methode a)

Beispiel 8-[Methyl-phenyl-imoniomethyl]-heptafulvenperchlorat (III, $n=1$, $R=H$, $R'=CH_3$, $R''=C_6H_5$, $X=ClO_4$): Zur Lösung von 3.0 g N-Methyl-formanilid in 50 ccm Methylenchlorid fügten wir unter Rühren und Kühlen 1.2 ccm Oxalylchlorid. Nach Beendigung der kräftigen Gasentwicklung (CO, CO₂) wurden 2.1 g Methyltropyliumperchlorat, in 20 ccm Methylenchlorid gelöst, eingetropft, wobei sofort die intensiv orangefarbene Farbe des Imoniumkations auftritt. Nach 1/4 Stde. bei Raumtemperatur verjagten wir i. Vak. die Hauptmenge des Lösungsmittels, fügten zum Farbstoffsirup 15 ccm Äthanol und evakuierten erneut. Das kristallin gewordene Farbsalz wurde nach Zugabe von Äther abgesaugt und aus Chloroform/Äther oder Äthanol/Äther mehrmals umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (81% d. Th.) braunrote Kristalle mit blauvioletter Oberflächenschimmer, Schmp. 130.5°.

C₁₆H₁₆N]ClO₄ (321.8) Ber. C 59.73 H 5.01 N 4.35 Gef. C 59.93 H 5.04 N 4.12

Analog bereitet wurde 8-[Methyl-phenyl-imoniomethyl]-1-methyl-heptafulvenperchlorat aus 4.2 g 1,2-Dimethyl-tropyliumperchlorat (Schmp. 102°, erhalten durch Ringerweiterung von o-Xylol), 6.0 g N-Methyl-formanilid und 2.2 ccm Oxalylchlorid in 50 ccm Methylenchlorid nach 2stdg. Reaktion bei 30° und Aufarbeiten wie oben. Ausb. 6.1 g (91% d. Th.) rotbraune, metallisch schimmernde Nadeln (aus Chloroform/Äther), Zers.-P. >150°.

C₁₇H₁₈N]ClO₄ (335.8) Ber. C 60.81 H 5.40 N 4.17 Gef. C 61.02 H 5.49 N 4.43

¹⁹⁾ K. CONROW, J. Amer. chem. Soc. 83, 2343 [1961].

Methode b)

Beispiel wie oben (III, n = 1, R = H, R' = CH₃, R'' = C₆H₅, X = ClO₄): Zur Suspension von 11 g *Phosphorpentachlorid* (50 mMol) in 20 ccm Methylenchlorid ließen wir unter Rühren 2.7 g *7-Methyl-tropiliden* (25 mMol) in 10 ccm Methylenchlorid tropfen. Unter schwacher Gelbfärbung setzte bald eine kräftige Chlorwasserstoffentwicklung ein, gleichzeitig entstand ein farbloser Brei des Tropylium-hexachlorophosphats. Nach 1/2 Stde. wurde kurz evakuiert, um gelösten Chlorwasserstoff mit Methylenchlorid-Dämpfen zu verjagen, dann unter Rühren langsam 3.6 g *N-Methyl-formanilid* (30 mMol) in 20 ccm Methylenchlorid zugefügt. Mit fortschreitender Reaktion ging alles Komplexsalz in Lösung, und die Farbintensität der Lösung nahm zu. Beim Einengen i. Vak. schied sich Farbsalz (Chlorid) bereits kristallin ab, wir fügten aber noch 50 ccm Benzol zum halbfesten Rückstand und dampften unter schwacher Wärmezufuhr (35°) erneut i. Vak. ein, um Phosphorhalogenide wenigstens zum größten Teil zu verjagen. Zuletzt wurde der feste Rückstand 3 mal mit Äther gewaschen, in 30 ccm 2*n* HCl gelöst und die Lösung filtriert. Beim Versetzen des Filtrats mit überschüss. *Natriumperchlorat* kristallisierten sofort 5.9 g (74% d. Th.) des bereits sehr reinen *Imoniumperchlorates* aus. Schmp. 130.5°, identisch mit der nach Methode a) gewonnenen Verbindung.

Nach Methode b) wurden weiter bereitet:

8-[Methyl-phenyl-imoniomethyl]-8-methyl-heptafulvenperchlorat (III, n = 1, R = R' = CH₃, R'' = C₆H₅, X = ClO₄): Aus einem Ansatz von 18 g *Phosphorpentachlorid*, 7.2 g *7-Äthyl-tropiliden* und 11 g *N-Methyl-formanilid* in 80 ccm Methylenchlorid wurden 14.7 g rohes, nach Kristallisation aus Chloroform/Äther 12.5 g (63% d. Th.) reines *Farbperchlorat* gewonnen. Da das zunächst isolierte, feste Chlorid durch Wasser rasch zu teerartigen Produkten zersetzt wird, wurde das Chlorid unmittelbar mit einer eiskalten Lösung von 40 g *Natriumperchlorat* in 10 ccm Wasser und 60 ccm Methanol digeriert. Aus Chloroform/Äther graphitartig schwarze Nadelchen mit grünblauem Reflex, Schmp. 144–145°.

C₁₇H₁₈N]ClO₄ (335.8) Ber. C 60.81 H 5.40 N 4.17 Gef. C 60.79 H 5.24 N 3.93

8-[Methyl-phenyl-imoniomethyl]-8-phenyl-heptafulvenperchlorat (III, n = 1, R = R'' = C₆H₅, R' = CH₃, X = ClO₄): Ein Ansatz mit 3.6 g *7-Benzyl-tropiliden*, 8.4 g *Phosphorpentachlorid* und 3.4 g *N-Methyl-formanilid* lieferte 5.0 g (63% d. Th.) kristallisiertes *Imoniumperchlorat*. Aus Chloroform/Äther oder Äthanol/Äther dunkelbraunrote Nadeln mit grünlichem Reflex, Schmp. 135–136°.

C₂₂H₂₀N]ClO₄ (397.9) Ber. C 66.42 H 5.07 N 3.52 Gef. C 66.18 H 5.04 N 3.85

Nach Methode b) ergaben 20-mMol-Ansätze der *7-Methyl-, 7-Äthyl- und 7-Benzyl-tropilidene* in Methylenchlorid mit 8.5 g *Phosphorpentachlorid* und 4.5 g *Dimethylformamid* bzw. 5.0 g *N-Formyl-piperidin*:

8-Dimethylimoniomethyl-heptafulvenperchlorat (III, n = 1, R = H, R', R'' = CH₃, X = ClO₄), dunkelorange-farbene Nadeln aus Acetonitril/Essigester, Ausb. 96% d. Th., Schmp. 197–198°.

C₁₁H₁₄N]ClO₄ (259.7) Ber. C 50.88 H 5.43 N 5.39 Gef. C 50.64 H 5.60 N 5.52

8-Dimethylimoniomethyl-8-methyl-heptafulvenperchlorat (III, n = 1, R = R' = R'' = CH₃, X = ClO₄), dunkelorange-rote, glänzende Blättchen aus Acetonitril/Essigester, Ausb. 93% d. Th., Schmp. 152°.

C₁₂H₁₆N]ClO₄ (273.7) Ber. C 52.66 H 5.89 N 5.12 Gef. C 52.47 H 5.89 N 4.82

8-Dimethylimoniomethyl-8-phenyl-heptafulvenperchlorat (III, n = 1, R = C₆H₅, R' = R'' = CH₃, X = ClO₄), schwarzrote Nadeln mit metallischgrünem Reflex aus Acetonitril/Essigester, Schmp. 161°, Ausb. 62% d. Th.

C₁₇H₁₈N]ClO₄ (335.8) Ber. C 60.81 H 5.40 N 4.17 Gef. C 61.01 H 5.19 N 4.09

8-Pentamethylenimonomethyl-8-methyl-heptafulvenperchlorat (III, $n = 1$, $R = CH_3$, $R', R'' = -[CH_2]_5-$, $X = ClO_4$) in 95-proz. Ausb., dunkelbraunrote, glitzernde Nadeln aus Acetonitril/Essigester vom Schmp. 108–109°.

$C_{15}H_{20}N]ClO_4$ (313.8) Ber. C 57.42 H 6.43 N 4.46 Gef. C 57.74 H 6.58 N 4.41

8-Pentamethylenimonomethyl-8-phenyl-heptafulvenperchlorat (III, $n = 1$, $R = C_6H_5$, $R', R'' = -[CH_2]_5-$, $X = ClO_4$) in 53-proz. Ausb., schwarzbraune Kristalle mit metallblauem Reflex aus Acetonitril/Essigester vom Schmp. 167°.

$C_{20}H_{22}N]ClO_4$ (375.9) Ber. C 63.91 H 5.90 N 3.73 Gef. C 63.91 H 6.11 N 3.79

1-Dimethylimonomethyl-2.3-dihydro-azulenperchlorat (IV): In 500 ccm Indan und 150 ccm 40-proz. Kalilauge wurden 60 g Nitrosomethylharnstoff eingetragen. Durch Zutropfenlassen der über festem Ätzkali getrockneten *Diazomethan-Indan-Lösung* zur Suspension von 1 g *Kupfer(I)-bromid* und 1 g *Naturkupfer C* in etwas Indan bei ca. 100° erfolgte unter lebhafter Stickstoffentwicklung Ringerweiterung zu *Trimethylencycloheptatrienen*. Die Lösung fraktionierten wir nach Filtrieren unter Zugabe einer Spur Hydrochinon an einer hochwirksamen 80-cm-Füllkörperkolonne bei 40 Torr. Die Temperatur am Kolonnenkopf begann zu steigen, nachdem etwa 480 ccm Indan (Sdp.₄₀ 87°) überdestilliert waren. Dann wurde die Destillation abgebrochen, der Kolonneninhalt mit 80 ccm Äther in die Blase gespült und zur groben Reinigung i. Vak. destilliert. Eine weitere Anreicherung der Trimethylencycloheptatriene erzielten wir durch Fraktionierung an einer kleinen Vigreux-Kolonne. Das oberhalb von 65°/11 Torr übergende Destillat — etwa 5 g — war durch Spuren von gebildetem Azulen schwach blau gefärbt. 3.5 g dieses Destillats wurden mit 8.5 g *Phosphorpentachlorid* in 50 ccm Methylenchlorid und 8.0 g *Dimethylformamid* nach Methode b) zur tiefroten Lösung des Imonium-Kations umgesetzt, das sich beim Eindampfen als kristallines Chlorid abschied. Nach Überführen in das *Perchlorat* wurden 4.6 g violettrote Kriställchen isoliert. Aus Acetonitril/Essigester oder Eisessig schwarze, glänzende Nadeln vom Schmp. 204–205°.

$C_{13}H_{16}N]ClO_4$ (285.7) Ber. C 54.65 H 5.64 N 4.90 Gef. C 54.93 H 5.45 N 5.01

8-(3-(Methyl-phenyl-imonio)- Δ^1 -propenyl)-heptafulvenperchlorat (III, $n = 2$, $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$, $X = ClO_4$), das nächst höhere Vinyloge von III, $n = 1$ ($R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$), konnte nur in ca. 60-proz. Reinheit (spektroskopische Prüfung) isoliert werden. Immer erhielten wir ein isomorph kristallisierendes Gemisch des Heptafulvenimonium-Salzes mit *1-Methylanilino-3-(methyl-phenyl-imonio)- Δ^1 -propenperchlorat*. Letzteres Salz bildete sich jeweils durch Zersetzung unter den Reaktionsbedingungen. Es wurde gesondert dargestellt aus 3-Methylanilino-propenal, Methylanilin und Perchlorsäure¹⁶⁾, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 166°, λ_{max} 360 m μ ($\log \epsilon$ 4.4) (Äthanol).

$C_{17}H_{19}N_2]ClO_4$ (350.8) Ber. C 58.20 H 5.46 N 7.99 Gef. C 58.20 H 5.62 N 7.74

Die besten Ergebnisse für das Heptafulvenimonium-Salz erzielten wir durch folgenden Ansatz nach Methode b): Aus 8 g *Phosphorpentachlorid*, 7.5 g *Phosphoroxychlorid* und 3.2 g *7-Methyl-tropiliden* in 50 ccm Methylenchlorid bereitetes Tropyliumsalz wurde unter Kühlung und Rühren mit 4.9 g *3-Methylanilino-propenal* in 50 ccm Methylenchlorid durch Zutropfen innerhalb von 30 Min. umgesetzt. Den rotvioletten Farbsirup, der beim Verdampfen des Lösungsmittels nach 1stdg. Reaktion hinterblieb, lösten wir in einer Mischung von 100 ccm Methanol und 5 ccm 2n HCl unter Kühlung und filtrierten. Nach Zusatz von 200 ccm Wasser und überschüss. *Natriumperchlorat* wurden 7.6 g blauschwarze, feine Nadeln ausgefällt, aus Chloroform/Äther Schmp. 161–162°. λ_{max} 560 m μ ($\log \epsilon$ ca. 4.1–4.3) (Acetonitril).

$C_{18}H_{18}N]ClO_4$ (347.8) Ber. C 62.16 H 5.22 N 4.03 Gef. C 60.21 H 5.38 N 6.30

8-Dimethylimonomethyl-3.4-benzo-heptafulvenperchlorat (3.4-Benzo-III, $n = 1$, $R = H$, $R' = R'' = CH_3$, $X = ClO_4$): Zur Grignard-Lösung aus 1 g Mg-Spänen und 4.5 g Methyljodid in 50 ccm Äther ließ man 3.2 g 4.5-Benzotropen¹⁵⁾ in 20 ccm Äther tropfen und hielt die Reaktionsmischung noch 30 Min. unter Rückfluß. Nach Zersetzen des Ansatzes mit 1 n HCl hinterblieb beim Eindampfen der getrockneten Ätherschicht ein gelblicher, zäher Sirup, nach Verreiben mit 15 ccm Methanol 3.4 g hellgelbe, amorphe Masse. 1.8 g dieses Rohcarbinols, in 10 ccm Methylenchlorid gelöst, fügten wir unter Rühren zur Mischung von 8.0 g Dimethylformamid, 2.0 g Phosphorpentachlorid und 3.8 g Phosphoroxychlorid in 15 ccm Methylenchlorid. Die zuerst gelborange gefärbte Lösung verwandelte sich nach wenigen Min. in einen Brei des kristallinen Imoniumchlorides. Nach kurzem Erwärmen auf 40° wurde i. Vak. eingengt, der Rückstand 3 mal mit Äther gewaschen und unter Kühlung in 50 ccm Methanol gelöst bzw. digeriert. Nach Zugabe von wäbr. Natriumperchlorat-Lösung isolierten wir 1.8 g des Imoniumperchlorates in orangefarbenen, feinen Nadeln, Schmp. 279–280° (aus Acetonitril/Essigester).

$C_{15}H_{16}N]ClO_4$ (309.8) Ber. C 58.16 H 5.21 N 4.52 Gef. C 58.07 H 5.21 N 4.11

1-Methyl-8-dimethylimonomethyl-3.4-benzo-heptafulvenperchlorat: Wie vorstehend beschrieben, wurde aus 2-Methyl-4.5-benzotropen¹⁵⁾ und Methylmagnesiumjodid das Carbinol gewonnen und weiter umgesetzt. Aus Acetonitril/Essigester orangefarbene Nadeln vom Schmp. 250–251°.

$C_{16}H_{18}N]ClO_4$ (323.8) Ber. C 59.15 H 5.58 N 4.31 Gef. C 59.02 H 5.53 N 4.06

8-Dimethylimonomethyl-1.2;5.6-dibenzo-heptafulvenperchlorat (1.2;5.6-Dibenzo-III, $n = 1$, $R = H$, $R' = R'' = CH_3$, $X = ClO_4$): In das Gemisch aus 2.5 g Phosphorpentachlorid und 4 g Dimethylformamid in 25 ccm Methylenchlorid wurden 1.4 g 1.2;5.6-Dibenzo-heptafulven (Methylen-dibenz-suberen)¹³⁾ eingetragen, und die gelbe Reaktionsmischung wurde 30 Min. auf 40° erwärmt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. lösten wir den 3 mal mit Äther gewaschenen Rückstand in 25 ccm Methanol unter Eiskühlung. Bei Zusatz von wäbr. Natriumperchlorat-Lösung fielen 2.35 g (96% d. Th.) des kanariengelben Imoniumperchlorates aus, Schmp. 255–256° (aus Chloroform/Äther).

$C_{19}H_{19}N]ClO_4$ (359.8) Ber. C 63.43 H 5.04 N 3.89 Gef. C 63.53 H 5.14 N 3.90

7-Pentamethylenimono-tropilidenperchlorat (III, $n = 0$, $R', R'' = -[CH_2]_5-$, $X = ClO_4$): In eine Mischung von 25 g Piperidin und 20 ccm Wasser wurden unter Rühren und Außenkühlung nach und nach 19 g Tropyliumperchlorat eingetragen, wobei eine klare Lösung mit einer obenauf schwimmenden öligen Schicht des gebildeten 7-Piperidino-tropilidens resultierte. Das abgetrennte Tropiliden und die durch 4 maliges Ausschütteln der wäbr. Phase gewonnenen Ätherextrakte wurden gemeinsam über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das gelbliche Rohtropiliden destillierte nach einem Vorlauf von wenigen Tropfen Piperidin bei 90°/10⁻² Torr als farbloses, beim Abkühlen kristallin erstarrendes Öl, Ausb. 15 g (86% d. Th.).

Zu 7 g des 7-Piperidino-tropilidens in 120 ccm Äther ließen wir unter Rühren bei –15° rasch 6.4 g Brom, in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, tropfen. Sofort schied sich ein orange-gelber, zum Teil schmieriger Niederschlag ab, der abgenutscht und mit Äther gewaschen wurde. Wir lösten ihn in 20 ccm heißem Äthanol (Geruch nach Benzaldehyd) und fügten zum abgekühlten Filtrat 3 ccm 70-proz. Perchlorsäure. Nach Zugabe von Äther wurde das hellgelbe, noch mit Tropyliumperchlorat verunreinigte Imoniumsalz abgesaugt und mehrmals aus Äthanol/Äther bis zur Schmelzpunkts-Konstanz umkristallisiert; Ausb. 3.5 g zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 130–131°.

$C_{12}H_{16}N]ClO_4$ (273.7) Ber. C 52.66 H 5.89 N 5.12 Gef. C 52.44 H 5.92 N 5.91

1-Dimethylimonomethyl-azulenperchlorat ($V, n = 0, R = R' = CH_3$): Bei Reaktion von 8 g *Dimethylformamid* mit 4.6 g *Phosphoroxchlorid* und 2.0 g *Azulen* in 15 ccm Methylenchlorid schied sich sofort kristallines Imoniumchlorid ab, das 4.3 g (98–99% d. Th.) *Imoniumperchlorat* in hellroten Nadeln vom Schmp. 212–213° (aus Acetonitril/Essigester) lieferte.

$C_{13}H_{14}N]ClO_4$ (283.7) Ber. C 55.02 H 4.98 Gef. C 55.17 H 4.86

1-[Methyl-phenyl-imoniomethyl]-azulenperchlorat ($V, n = 0, R = CH_3, R' = C_6H_5$): Durch Umsetzung von 0.8 g *Azulen* in 10 ccm Benzol mit dem Komplex aus 3 g *N-Methylformanilid* und 3 g *Phosphoroxchlorid* in 5 ccm Benzol erhielten wir über das Chlorid 1.7 g (80% d. Th.) des *Imoniumperchlorates* in ziegelroten Nadeln vom Schmp. 158–159° (aus Chloroform/Äther).

$C_{18}H_{16}N]ClO_4$ (345.8) Ber. C 62.52 H 4.67 N 4.05 Gef. C 62.52 H 4.63 N 3.95

1-[3-(Methyl-phenyl-imonio)- Δ^1 -propenyl]-azulenperchlorat ($V, n = 1, R = CH_3, R' = C_6H_5$): Zur Lösung von 1.3 g *Azulen* und 1.6 g *3-Methylanilino-propenal* in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man 3 ccm *Phosphoroxchlorid* in 5 ccm Benzol tropfen. Die blutrote Lösung wurde nach 2stdg. Rühren mit 100 ccm Petroläther versetzt und die Ligroinschicht vom abgeschiedenen Farbsirup dekantiert. Bei Zusatz einer wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung zur Lösung des Sirups in 20 ccm Methanol fielen 3.7 g (98% d. Th.) des *Imoniumperchlorates* in schwarzen, feinen Nadeln aus. Aus Chloroform/Äther schwarze, glänzende Nadeln vom Schmp. 211.5–212° (Zers.).

$C_{20}H_{18}N]ClO_4$ (371.8) Ber. C 64.60 H 4.88 N 3.77 Gef. C 64.42 H 4.93 N 3.61

1.3.3-Trimethyl-2-[($\Delta^{1.3.5}$ -cycloheptatrienyl-(7)-methylen]-indolin: 10.5 g *1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin* und 7.4 g *7-Methoxy-tropiliden* in 30 ccm Methanol wurden nach Zugabe von 5 Tropfen Eisessig auf dem Wasserbad kurz erwärmt. Unter schwacher Verfärbung und plötzlichem Aufsieden setzte die Reaktion ein, und das Substitutionsprodukt schied sich in Kristallnadeln aus. Nach dem Kühlen saugten wir ab und wuschen mit 10 ccm Methanol, dem etwas Ammoniak zugefügt war. Ausb. 15.9 g (99% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 97–98.5°, die sich an der Luft bald braun färben.

$C_{19}H_{21}N$ (263.4) Ber. C 86.64 H 8.04 N 5.32 Gef. C 86.53 H 8.06 N 5.37

1.3.3-Trimethyl-2-[heptafulvenyl-(8)]-3H-indoleniniumperchlorat (VI): 2.7 g des vorstehenden Tropiliden-Derivates, in 10 ccm Eisessig gelöst, erwärmten wir mit 5 g *Chloranil* 15 Min. auf dem Wasserbad, fügten dann 20 ccm 2*n* HCl hinzu und hielten weitere 10 Min. auf 50°. Dann wurde von überschüss. Chloranil abgesaugt, der Filterkuchen noch mit einigen ccm Methanol gewaschen und die vereinigten Filtrate nach Verdünnen mit 200 ccm Wasser mit 2 g Tierkohle geschüttelt. Das *Imoniumsalz* schied sich nach Zugabe von 10 g *Natriumperchlorat* zum klaren Filtrat in orangefelben Nadeln aus, Ausb. 3.1 g (84% d. Th.), Schmp. 210.5–211.5° (aus Acetonitril/Essigester).

$C_{19}H_{20}N]ClO_4$ (361.8) Ber. C 63.07 H 5.57 N 3.87 Gef. C 63.35 H 5.58 N 3.96

Darstellung der Cyanderivate des Heptafulvens und Azulens

Allgemeine Methode: Zur Lösung von 1 Mol des *Imoniumperchlorates* und 2–3 Mol *Malodinitril* in Methylenchlorid fügte man 5 Mol *Acetanhydrid* und ließ dann unter Umrühren und evtl. Kühlen 3 Mol *Triäthylamin* hinzutropfen. Wir ließen 24 Stdn. stehen und hydrolysierten dann mit 2*n* HCl überschüss. Acetanhydrid. Die abgetrennte Methylenchloridlösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Benzollösung des Rückstandes chromatographierten wir 3 mal an Silikagel (Merck, Korngröße 0.05 bis 0.20 mm).

8.8-Dicyan-heptafulven (*VII*, $n = 0$): Aus 0.70 g 7-Pentamethylenimonio-tropilidenperchlorat, 0.35 g Malodinitril, 1.5 ccm Acetanhydrid und 0.85 ccm Triäthylamin in 20 ccm Methylenchlorid erhielten wir 150 mg *VII*, $n = 0$; aus Hexan orangefarbene, feine Nadeln vom Schmp. 199.5 bis 200° (Zers.) (Lit. Schmp. 198–199³⁾, 200°⁴⁾).

8-[2.2-Dicyan-vinyl]-heptafulven (*VII*, $n = 1$): 3.2 g (10 mMol) 8-[Methyl-phenyl-imonio-methyl]-heptafulvenperchlorat, in 100 ccm Methylenchlorid mit 2.0 g Malodinitril, 6 ccm Acetanhydrid und 4.2 ccm Triäthylamin umgesetzt, lieferten nach Chromatographieren 1.1 g (62% d. Th.) braunviolette, glänzende Nadeln, aus Äthanol Schmp. 178° (Zers.). IR-Spektrum: 2299, 2198, 1626, 1575, 1515, 1475, 1439, 1372, 1337, 1235, 1182, 990, 983, 943, 881, 836, 813, 752, 745/cm (KBr).

$C_{12}H_8N_2$ (180.2) Ber. C 79.98 H 4.48 N 15.54 Gef. C 80.17 H 4.64 N 15.44

1-Methyl-8-[2.2-dicyan-vinyl]-heptafulven: Aus einem 10-mMol-Ansatz des 1-Methyl-8-[methyl-phenyl-imoniomethyl]-heptafulvenperchlorates (3.4 g) entsprechend vorstehendem Beispiel isolierten wir 1.2 g reine Cyanverbindung (62% d. Th.) in metallisch blauglänzenden Nadeln vom Schmp. 182–183° (Äthanol).

$C_{13}H_{10}N_2$ (194.2) Ber. C 80.38 H 5.19 N 14.42 Gef. C 80.49 H 5.33 N 14.53

1-Methyl-8-[2-äthoxycarbonyl-2-cyan-vinyl]-heptafulven: 3.0 g des vorstehenden Imonium-perchlorates, 3.0 g Cyanessigsäure-äthylester in 50 ccm Methylenchlorid, 5 ccm Acetanhydrid und 3 ccm Triäthylamin ergaben 1.0 g eines noch unreinen, nach Kristallisation aus Methanol 0.6 g reinen Produktes in braunvioletten Nadeln vom Schmp. 93.5–94.5°.

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241.3) Ber. C 74.66 H 6.27 N 5.81 Gef. C 75.01 H 6.50 N 6.03

8-[4.4-Dicyan- $\Delta^{1,3}$ -butadienyl]-heptafulven (*VII*, $n = 2$): 2.0 g des 8-[3-(Methyl-phenyl-imonio)- Δ^1 -propenyl]-heptafulvenperchlorat enthaltenden Imonium-Salzgemisches wurden mit 1.0 g Malodinitril, 5 ccm Acetanhydrid und 2 ccm Triäthylamin in 75 ccm Methylenchlorid umgesetzt. Beim Chromatographieren der Benzol. Lösung ergab sich eine rascher laufende gelbe und eine langsamer wandernde violette Zone. Das gelbe Eluat lieferte aus Äthanol/Hexan die zitronengelben Nadeln des 1-Methylanilino-4.4-dicyan-butadiens-(1.3) vom Schmp. 152°, identisch mit einem authent. Präparat.

$C_{13}H_{11}N_3$ (209.3) Ber. C 74.62 H 5.29 N 20.08 Gef. C 74.29 H 5.20 N 20.19

Das violette Eluat ergab nach weiterer Chromatographie 250 mg feine, metallischblaue Nadeln, aus Äthanol Schmp. 158° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_2$ (206.2) Ber. C 81.53 H 4.89 N 13.58 Gef. C 81.82 H 4.79 N 13.78

1-[2.2-Dicyan-vinyl]-azulen (*VIII*, $n = 0$) wurde aus 1-[Methyl-phenyl-imoniomethyl]-azulenperchlorat nach der allgemeinen Arbeitsweise nahezu quantitativ gewonnen. Es schied sich in violettroten Nadeln sofort aus dem Reaktionsansatz aus und wurde 1 mal mit heißem Benzol an einer Silikagel-Säule chromatographiert. Aus Aceton violettrote Nadeln vom Schmp. 250–251° (Zers.). IR-Spektrum: 2299, 2198, 1587, 1550, 1527, 1490, 1451, 1439, 1408, 1342, 1330, 1312, 1290, 1230, 1225, 1178, 1152, 1070, 1007, 957, 935, 885, 799, 787, 775, 766, 744, 713, 674/cm (KBr).

$C_{14}H_8N_2$ (204.2) Ber. C 82.33 H 3.95 N 13.72 Gef. C 82.55 H 4.17 N 13.71

1-[4.4-Dicyan- $\Delta^{1,3}$ -butadienyl]-azulen (*VIII*, $n = 1$): 2.0 g 1-[3-(Methyl-phenyl-imonio)- Δ^1 -propenyl]-azulenperchlorat, 1.0 g Malodinitril, 5 ccm Acetanhydrid und 2 ccm Triäthylamin in 50 ccm Methylenchlorid umgesetzt, schieden bereits einen Teil der Verbindung in Nadeln ab. Nach Aufarbeiten und Chromatographieren aus heißem Benzol erhielten wir 1.7 g (98% d. Th.) *VIII*, $n = 1$, in metallischblauen Nadeln vom Schmp. 235–236° (aus Benzol/Äthanol).

$C_{10}H_{10}N_2$ (230.3) Ber. C 83.45 H 4.38 N 12.17 Gef. C 83.33 H 4.54 N 12.05