

CHRISTIAN JUTZ und HERMANN AMSCHLER

Substituierte Aminofulvene*)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 9. Juni 1964)

Aus Azacyaninperchloraten vom Typ I und aciden Kohlenwasserstoffen (Fluorenen, Indenen und Cyclopentadienen) entstehen in Pyridin beim Erhitzen mit Natriummethylat tieffarbige, substituierte Aminofulvene (Va-s). Auch verzweigte Typen VIII und IX wurden dargestellt. Die Spektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

Stabile Fulvene mit funktionellen Gruppen am exocyclischen Kohlenstoffatom sind noch nicht lange bekannt. 6-Dimethylamino-fulven haben MEERWEIN¹⁾ durch Umsetzung des von ihm entdeckten Dimethylformamid-diäthylacetals mit Cyclopentadien, Z. ARNOLD und J. ŽEMLIČKA²⁾ durch Kondensation von Dimethylformamidchlorid und HAFNER³⁾ analog aus dem mit Dimethylformamid und Dimethylsulfat sich bildenden Dimethylaminomethoxy-carbonium-methosulfat mit Cyclopentadien-natrium erhalten. Vinyloge Glieder desselben hatte HAFNER⁴⁾ schon vorher durch basische Kondensation von ω -Amino-polyenalen mit Cyclopentadien und Inden als Ausgangsstoffe zu seiner Azulensynthese hergestellt. Vom Fluoren waren, basierend auf einer Arbeit von WISLICENUS⁵⁾, 9-Piperidinomethylen- und 9-Methylanilinomethylen-fluoren^{6,7)} synthetisiert worden.

N,N-Disubstituierte Aminofulvene V sind echte Zwischenprodukte bei der Bildung der tieffarbigem Carbanionmethine VI aus kationischen Azacyaninen vom Typ I und den Alkalimetall-Verbindungen II der sauren Kohlenwasserstoffe Cyclopentadien, Inden und Fluoren⁸⁾. Bei dieser Reaktion, die in Tetrahydrofuran oder Glykoldimethyläther durchgeführt wird, konnten die Aminofulvene V im allgemeinen präparativ nicht gefaßt werden (Reaktionsschema S. 3332).

Wegen der Schwerlöslichkeit der Salze I in den obigen Medien laufen die Reaktionsschritte bis zum Aminofulven (V) in heterogener Phase, von da an jedoch homogen in Lösung ab. Da das gebildete Aminofulven leicht löslich ist, tritt es mit I in Konkurrenz um die gelösten Anionen II. Die geringe Stationärkonzentration an V konnte auch durch Anwendung eines großen Überschusses an I nicht so weit erhöht werden, daß eine Isolierung der Aminofulvene gelang.

*) Auszug aus der Dissertat. von H. AMSCHLER, Techn. Hochschule München, Juni 1964.

1) H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN und G. STOPP, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 [1961].

2) Collect. czechoslov. chem. Commun. **35**, 1302 [1960].

3) K. HAFNER, K. H. VÖPEL, G. PLOSS und C. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 [1963]; K. HAFNER, K. H. VÖPEL, C. KÖNIG, M. KREUDER, G. PLOSS, G. SCHULZ, E. STURM und K. H. VÖPEL, Angew. Chem. **75**, 35 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 123 [1963].

4) K. HAFNER, Liebigs Ann. Chem. **606**, 79 [1957]; Angew. Chem. **67**, 301 [1955]; K. HAFNER und K. D. ASMUS, Liebigs Ann. Chem. **671**, 31 [1964]; K. ZIEGLER und K. HAFNER, Dtsch. Bundes-Pat. 942 326 vom 8. 8. 1953, C. 1958, 1982.

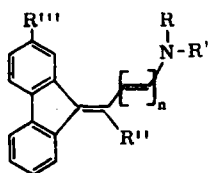
5) W. WISLICENUS und K. RUSS, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2719 [1910].

6) F. D. MILLER und E. C. WAGNER, J. org. Chemistry **16**, 279 [1951].

7) F. EIDEN und B. S. NAGAR, Arch. Pharmaz. **296**, 548 [1963].

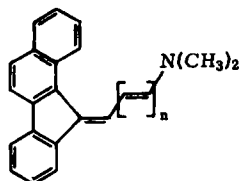
8) C. JUTZ und H. AMSCHLER, Angew. Chem. **73**, 806 [1961].

Tatsächlich reagiert das saure 2-Nitro-fluoren augenblicklich, 2-Cyan-fluoren und Tetraphenylcyclopentadien langsamer bereits in der Kälte, Fluoren merklich aber erst beim Erhitzen. Die im folgenden aufgeführten Aminofulvene der Fluorene, Benzo-fluorene, des 2.3-Diphenyl-indens, Tetraphenyl- und Diphenyl-cyclopentadiens wurden nach dem angegebenen Verfahren dargestellt. Sie sind alle tiefgefärbige, sehr stabile und wohlkristallisierte Substanzen, die in Wasser unlöslich, in fast allen organischen Solvenzien, jedoch abnehmend mit steigendem Molekulargewicht, löslich sind.

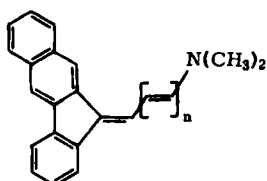


Va-i

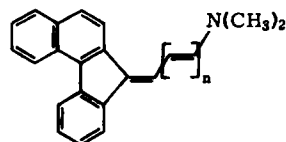
V	R	R'	R''	R'''	n
a	CH ₃	CH ₃	H	H	1, 2, 3
b		-[CH ₂] ₅ -	H	H	1, 2
c	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	1, 2
d	CH ₃	CH ₃	H	CN	0, 1, 2
e	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CN	0, 1, 2
f	CH ₃	CH ₃	H	NO ₂	0, 1, 2
g	CH ₃	C ₆ H ₅	H	NO ₂	1, 2
h	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2
i	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	2



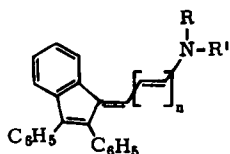
Vj (n = 1, 2)



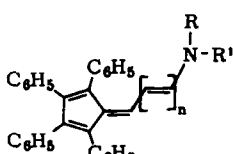
Vk (n = 1, 2)



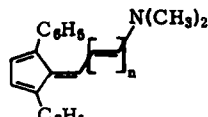
Vl (n = 1, 2)



Vm, n, o (n = 0, 1, 2)



Vp, q, r (n = 0, 1, 2)



Vs (n = 0, 1)

m, p: R = R' = CH₃

n, q: R, R' = -[CH₂]₅-

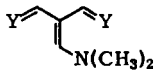
o, r: R = CH₃, R' = C₆H₅

Die benötigten Azacyanine Ia, b mit n = 0, 1, 2 konnten in praktisch quantitativen Ausbeuten aus den bereits bekannten Methylanilinverbindungen Ic (n = 0, 1, 2)⁹⁾ mit den starken Basen Dimethylamin und Piperidin in Äthanol in Form ihrer

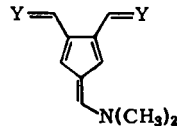
⁹⁾ TH. ZINCKE, Liebigs Ann. Chem. 333, 296 [1904]; 339, 139 [1905]; TH. ZINCKE und W. WÜRKER, Liebigs Ann. Chem. 341, 365 [1905]; W. KÖNIG, J. prakt. Chem. [2] 69, 105 [1904]; C. JUTZ und H. AMSCHLER, Chem. Ber. 96, 2100 [1963].

Perchlorate hergestellt werden. Diese „nucleophile Basenverdrängungs-Reaktion“ erfolgt ganz in Analogie zum Reaktionsschema S. 3332⁹⁻¹¹⁾.

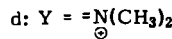
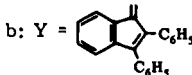
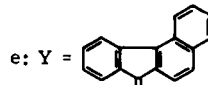
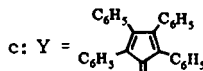
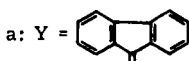
Die verzweigten Aminofulvene VIII a—c und IX a entsprechen in ihren Eigenschaften den Verbindungen Va—s und wurden aus den Imonium-Dikationen VIII d und IX d durch Umsetzung mit je zwei Äquiv. Kohlenwasserstoff und Natriummethylat erhalten.



VIIIa-e



IXa, d



ARNOLD¹²⁾ erhielt die starke Säure Triformylmethan durch Umsetzung von β -Dimethylamino-acrolein mit Dimethylformamidchlorid und alkalische Hydrolyse lyse des Ansatzes. Bei der elektrophilen Substitution des 1-Dimethylamino-3-dimethylimono- Δ^1 -propen-perchlorates (Ia, n = 1) mit Dimethylformamid-Phosphorochlorid entsteht als Primärprodukt das 1-Dimethylamino-2.2-bis-dimethylimonomethyl-äthylen-Dikation VIII d, das beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches, zur Vermeidung einer möglichen Hydrolyse, mit Perchlorsäure/Äthanol als schwerlösliches Diperchlorat in farblosen Kristallen ausgefällt wird.

Die Formylierung des Cyclopentadiens mit den gleichen Agenzien führt zum 6-Dimethylamino-2.3-bis-dimethylimonomethyl-fulven-Dikation^{13,14)} IX d, dessen in reinem Zustand farbloses Diperchlorat⁴⁾ bereits bekannt war.

Während die meisten Aminofulvene V mit hervorragenden Ausbeuten darstellbar waren, ließen sich vom wenig aciden, unsubstituierten Fluoren und den Benzofluorenen die Grundglieder Va, b, c, j, k, l mit n = 0 nicht rein isolieren. Das erhaltene Reaktionsprodukt enthielt unveränderten Ausgangskohlenwasserstoff und nur Spuren des Aminofulvens. Uns fiel weiter auf, daß bei der Umsetzung des Tetramethylformamidiniumperchlorats (Ia, n = 0) neben sehr wenig Dimethylamin Formaldehyd freigesetzt wurde. Wir deuten dessen Entstehung durch Zersetzung des primär mit Methylat gebildeten Bis-dimethylamino-methoxymethans (VII a) zu Bis-dimethylamino-methan und Formaldehyd, die der hier langsamen Umsetzung zu III und Va (geringe Konzentrationen an II!) den Rang abläuft.

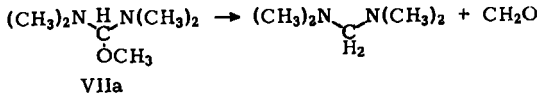
¹⁰⁾ S. S. MALHOTRA und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1960, 3812.

¹¹⁾ G. SCHEIBE, W. SEIFFERT, H. WENGENMAYR und C. JUTZ, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 560 [1963].

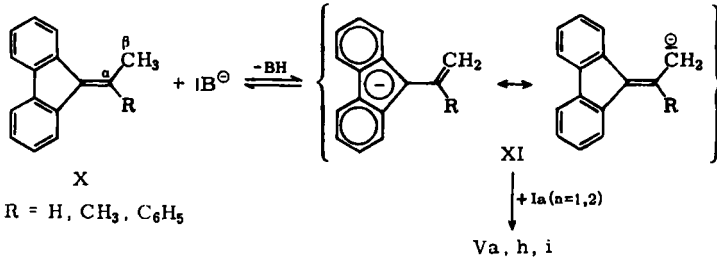
¹²⁾ Z. ARNOLD und F. ŠORM, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 452 [1958].

¹³⁾ Z. ARNOLD, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 1308 [1960].

¹⁴⁾ Die HMO-Berechnungen hat dankenswerterweise R. ZAHRADNÍK, Tschechoslov. Akademie der Wissenschaften Prag, Physikal.-Chem. Institut, durchgeführt.



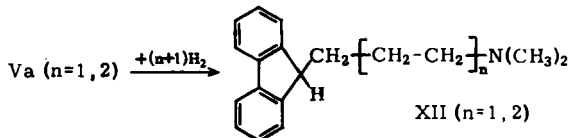
Aminofulvene mit sieben Methingruppen in der Kette, z. B. Va, $n = 3$, sowie in der Methinkette substituierte Derivate, z. B. Vh und Vi, können außer auf dem üblichen Weg auch durch Anwendung des Vinylogieprinzips aufgebaut werden.



Die Äthylidenfluorene X mit $\text{R} = \text{H, CH}_3$ und C_6H_5 bilden resonanzstabilisierte Anionen XI, die als ambidente Nucleophile mit I auch in 9-Stellung reagieren können. Nur aus dem Produkt der Verknüpfung am β -Kohlenstoffatom von XI kann aber Amin unter Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes, des Aminofulvens, eliminiert werden.

HYDRIERUNG

Am Beispiel der beiden Aminofulvene Va, $n = 1$ und $n = 2$ ließ sich zeigen, daß in schwach saurer Lösung glatt die berechnete Menge katalytisch erregter Wasserstoff unter Hydrierung der Polyenkette aufgenommen wird. Die tertiären Amine XII, $n = 1$ und $n = 2$ isolierten wir als farblose, kristalline Hydrochloride (in Wasser sehr leicht löslich). Im Tierversuch zeigten beide Substanzen neben ausgeprägt spasmolytischer Wirkung relativ hohe Toxizität (Leberschädigung).



ELEKTRONEN-DONATOR-AKZEPTOR-KOMPLEXE

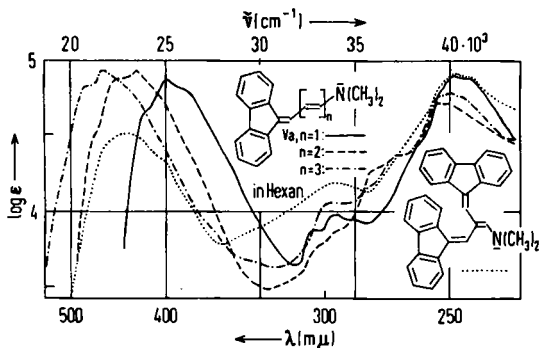
Die einfache HMO-Berechnung für die Aminofulvene Va, j, k und $l^{14)}$ ergibt eine ziemlich hohe π -Elektronendichte im Kohlenwasserstoffrest der Moleküle. In der Tat bilden Aminofulvene mit Akzeptoren, wie 1.3.5-Trinitro-benzol (TNB) und Tetracyanäthylen (TCN) in Lösung recht dunkelfarbene Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplexe). Die sehr schwer löslichen EDA-Komplexe des TNB mit Va, $n = 1, 2$ und 3 konnten wir als definierte, kristalline 1:1-Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten erhalten. TCN führte mit den gleichen Aminofulvenen ebenfalls zur Abscheidung fester EDA-Komplexe, die sich aber rasch unter Cyanwasserstoff-Entwicklung zersetzten. Vp, $n = 0$ zeigt in Lösung bei Zugabe von TNB gerade noch bemerkbare Farbvertiefung von Gelb nach Braungelb, bei Zugabe von

TCN nach Blaugrün. Ein kristalliner EDA-Komplex ließ sich aber nicht isolieren. Ebenso verhielten sich die Verbindungen der Reihe Vm. Die sperrigen Phenylreste scheinen die räumliche Orientierung der Partner zu einem stabilen Komplex zu behindern und eine starke Dissoziation des EDA-Komplexes zu bedingen. Beim weniger substituierten Vs, $n = 0$ beobachteten wir nach Zugabe von TCN die gleiche, hier sehr intensive blaugrüne Farbe des EDA-Komplexes, die unter Cyanwasserstoffabspaltung rasch in Violettrot umschlug. Die Isolierung des erwarteten Substitutionsproduktes gelang uns allerdings nicht.

SPEKTREN DER AMINOFULVENE

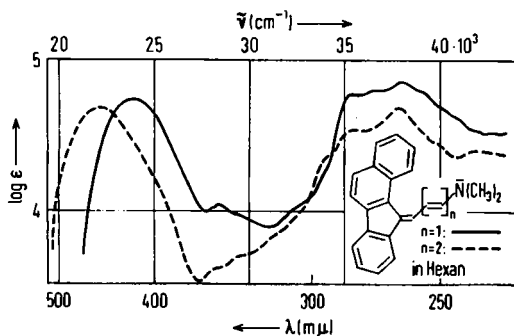
Beim Umkristallisieren von Aminofulvenen aus verschiedenen Lösungsmitteln beobachteten wir bereits wechselnde Farbnuancen der Lösungen. Die Spektren wurden deshalb in dem polaren Acetonitril (*DK* 38.8), das sich sehr gut eignete, und im unpolaren *n*-Hexan (*DK* 1.9) vermessen. Letzteres besitzt für zahlreiche Aminofulvene jedoch ein so geringes Lösevermögen, daß die Extinktionsangaben hierin nur indirekt und relativ ungenau durch Vergleich mit den Spektren in Acetonitril möglich waren. Zur Abbildung bringen wir aber wegen der ausgeprägten Strukturierung der Spektren die Messungen in *n*-Hexan.

Alle Aminofulven-Spektren (Abbild. 1–6) gliedern sich in zwei deutlich voneinander getrennte Absorptionsgebiete. Die langwellige Hauptbande, meist ein breites und intensives Maximum mit einigermaßen symmetrischem Anstieg und Abfall, zeigt bei Va und k, VIIIa und IXa beiderseits Bandenschultern. Innerhalb einer viny-



Abbild. 1

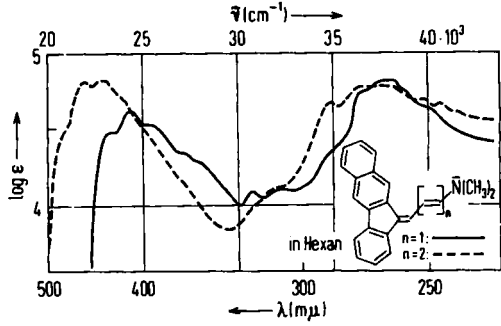
Absorptionsspektren der Dimethylaminofulvene des Fluorens in *n*-Hexan: 9-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]-fluoren (Va, $n = 1$); 9-[5-Dimethylamino-pentadien-(2.4)-yliden]-fluoren (Va, $n = 2$); 9-[7-Dimethylamino-heptatrien-(2.4.6)-yliden]-fluoren (Va, $n = 3$) und 1-Dimethylamino-2.2-bis-[fluorenyliden-(9)-methyl]-äthylen (VIIIa)



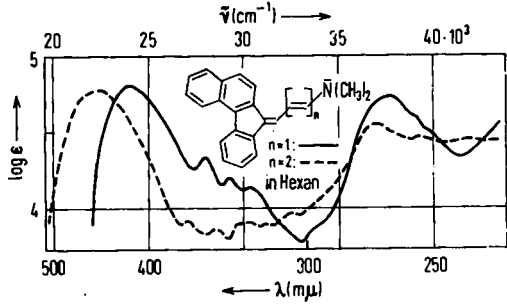
Abbild. 2

Absorptionsspektren der Dimethylaminofulvene Vj, $n = 1$ und 2 in *n*-Hexan

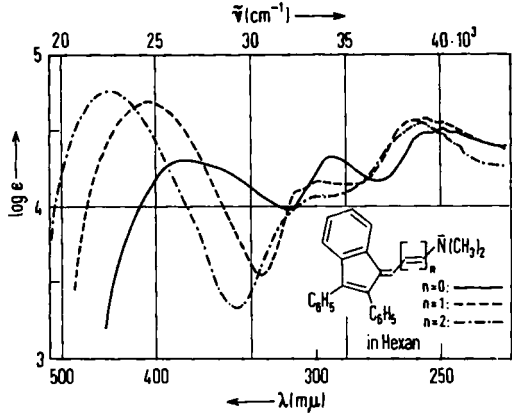
Abbild. 3
Absorptionsspektren der Dimethylaminofulvene V_k, n = 1 und 2 in n-Hexan



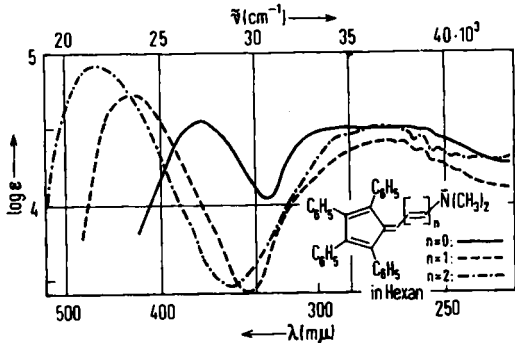
Abbild. 4
Absorptionsspektren der Dimethylaminofulvene V_l, n = 1 und 2 in n-Hexan



Abbild. 5
Absorptionsspektren der Dimethylaminofulvene V_m, n = 0, 1 und 2 in n-Hexan



Abbild. 6
Absorptionsspektren der Dimethylaminofulvene des Tetraphenylcyclopentadiens V_p, n = 0, 1 und 2 in n-Hexan



logen Reihe wird die Lage des Maximums durch die Zahl n der Vinylengruppen bestimmt. Die hierdurch bedingte langwellige Verschiebung verringert sich jedoch sukzessive mit jeder weiter hinzukommenden Vinylengruppe und ist ferner von der Art des Kohlenwasserstoffrestes abhängig.

Der Tetraphenylcyclopentadien-Rest in V_p bedingt größere Vinylensprünge als der Diphenylinden-Rest in V_m oder der Fluoren-Rest in V_a . Die Maxima von Aminofulvenen gleicher Kettenlänge verlagern sich in der Folge V_p , V_m und V_a nach kürzeren Wellenlängen, während der Ersatz von Fluoren durch Benzofluorene in der Folge V_a , V_j , V_k und V_l wiederum eine bathochrome Veränderung der Maxima bewirkt. Mit Ausnahme von V_p , $n = 0$ zeigen die langwelligen Maxima aller Aminofulvene beim Wechsel vom unpolaren zum polaren Solvens eine positive Solvatochromie, die bei Verlängerung des Chromophors deutlich zunimmt und ebenfalls von der Art des Kohlenwasserstoffrestes abhängig ist. Für das Dimethylaminofulven hat HAFNER³⁾ ein Dipolmoment von 4.48 D ermittelt. Auch die hier aufgeführten Aminofulvene dürften Momente in dieser Größenordnung besitzen, die jedoch den Schluß nicht zulassen, daß am Grundzustand polare Grenzformeln mit cyclischem Elektronensextett des Kohlenstoff-Fünfringes beteiligt seien. Die hohe Intensität des ersten Maximums mit einem Elektronentransfer vom Aminostickstoff zur aromatischen Endgruppe spricht für ein erhebliches Übergangsmoment. Verlängerung des Chromophors bedingt ein Anwachsen der Polarisierbarkeit des Systems und hat, neben der bathochromen Verlagerung des Maximums und der Vergrößerung der Solvatochromie eine deutliche Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit zur Folge. Die Sonderstellung von V_p , $n = 0$ muß auf den sterischen Einfluß der sperrigen Phenylgruppen zurückgeführt werden, die das Herausdrängen der beteiligten Atome aus der gemeinsamen Molekülebene und damit eine Verdrillung der exocyclischen Fulven-Doppelbindung bewirken. Daher ist hier das erste Maximum relativ kurzweilig, breit und unstrukturiert mit verminderter Extinktion und fehlender Solvatochromie.

Das im nahen UV gelegene Absorptionsgebiet, besonders der Verbindungen V_a , j , k , l und m , weist eine Folge von Banden wechselnder Intensität auf, die lokalen Anregungen der π -Elektronen, des gekreuzten Fulvensystems und der Aromatensysteme ($1A-1L_B$ -Übergänge) zuzuschreiben ist. Relativ starre, planare Systeme (Fluoren, Benzofluorene) bedingen eine deutlichere Differenzierung einzelner Übergänge im Spektrum, die mit Verlängerung der beweglichen Methinkette und durch Substitution (Überlagerung von Rotations- und Schwingungszuständen) vermindert wird.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Azacyaninperchlorate Ia und Ib aus Ic, allgemeine Vorschrift: Zu ca. 50 mMol I_c ($n = 0, 1, 2$) in 30 ccm Äthanol fügt man in der Kälte 8 ccm Dimethylamin bzw. 10 ccm Piperidin und erwärmt bis zur vollkommenen Lösung kurz auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen und Zugabe von Äther kristallisiert das gewünschte Salz praktisch quantitativ aus. Es wird noch 2mal aus Äthanol, evtl. unter Ätherzusatz, umkristallisiert.

Tab. 1. Spektren der Aminofulvene in Acetonitril und n-Hexan sowie solvatochrome Verschiebungen

Aminofulven	CH ₃ CN		log ε	n-Hexan		Δν̄ (cm ⁻¹)
	λ _{max} (mμ)	(ν̄ cm ⁻¹)		λ _{max} (mμ)	(ν̄ cm ⁻¹)	
Va, n = 1	415	(24 100)	4.79	417 (23 980) s		960
				399 (25 060)		
				385 (25 970)		
	304	(32 900)	3.91	304 (32 900)		
	292	(34 240)	4.02	294 (34 010)		
Va, n = 2	249	(40 160)	4.82	249 (40 160)		1170
	246	(40 650)	4.82	245 (40 820) s		
	463	(21 600)	4.82	443 (22 570) s		
				425 (23 530)		
	278	(35 970) s	4.18	277 (36 100) s		
Va, n = 3	254	(39 370)	4.72	268 (37 310) s		1330
	251	(39 840) s	4.71	253 (39 530) s		
				268 (37 310) s		
				253 (39 530) s		
				250 (40 000)		
Vj, n = 1	490	(20 410)	4.84	460 (21 740)		1550
				440 (22 730) s		
	365	(27 400) s	3.84	360 (27 780) s		
	341	(29 330)	3.68	338 (29 590) s		
	300	(33 330)	4.00	297 (33 670)		
Vj, n = 2				280 (35 710) s		1880
				268 (37 310) s		
	255	(39 220)	4.70	254 (39 370) s		
				250 (40 000)		
				452 (22 120)		
Vk, n = 1	465	(21 510) s	4.68	350 (28 570) s		970
	448	(22 320)	4.73	335 (29 850) s		
	353	(28 330)	3.93	293 (34 130) s		
	310	(32 260) s	4.04	281 (35 590)		
	285	(35 090) s	4.66	264 (37 880)		
Vk, n = 1	275	(36 360) s	4.71	252 (39 680) s		970
	263	(38 020)	4.86	238 (42 020)		
	494	(20 240)	4.70	430 (23 260) s		
				410 (24 390)		
				393 (25 440) s		
Vk, n = 1				365 (27 400) s		970
				325 (30 770)		
				311 (32 150)		
				272 (36 760) s		
				264 (37 880)		
Vk, n = 1	445	(22 470) s	4.71	256 (39 060) s		970
	427	(23 420)	4.77			
	365	(27 400) s	4.21			
	325	(30 770)	4.10			
Vk, n = 1	311	(32 150) s	4.22			970
	266	(37 590)	4.93			

Tab. 1 (Fortsetzung)

Aminofulven	CH ₃ CN		log ε	n-Hexan		Δν̄ (cm ⁻¹)
	λ _{max} (mμ)	(ν̄ cm ⁻¹)		λ _{max} (mμ)	(ν̄ cm ⁻¹)	
Vk, n = 2	473	(21 140)	4.87	456	(21 930)	1320
				435	(22 990)	
	310	(32 260) s	4.25	310	(32 260) s	
	288	(34 720) s	4.73	287	(34 840)	
	274	(36 500)	4.86	273	(36 630)	
VI, n = 1	256	(39 060) s	4.70	265	(37 740)	1420
				253	(39 530) s	
	455	(21 980) s	4.81	415	(24 100)	
	441	(22 680)	4.84	357.5	(27 970)	
	369	(27 100) s	4.17	342	(29 240)	
VI, n = 2	334.5	(29 900)	4.12	330	(30 300)	2060
				309	(32 360)	
	268	(37 310)	4.67	265	(37 740)	
				257	(38 910) s	
Vm, n = 0	490	(20 410)	4.79	445	(22 470)	960
				370	(27 030)	
				350	(28 570)	
	337	(29 670)	3.93	336	(29 760) s	
	322.5	(31 010)	3.89	332	(30 120)	
Vm, n = 1	275	(36 360)	4.52	308	(32 470)	1900
	255	(39 220)	4.48	270	(37 040)	
	240	(41 670)	4.48	255	(39 220)	
				238	(42 020)	
Vm, n = 2	389	(25 710)	4.40	375	(26 670)	1940
	289	(34 600)	4.36	291	(34 360)	
	354	(39 370) s	4.41	254	(39 370)	
				249	(40 160)	
	243	(41 150)	4.45	244	(40 980)	
Vp, n = 0	440	(22 730)	4.70	406	(24 630)	0
	306	(32 680) s	4.15	307	(32 570) s	
	298	(33 560)	4.17	297	(33 670)	
				260	(38 460) s	
	255	(39 220)	4.52	255	(39 220)	
Vq, n = 1				250	(40 000) s	1310
	487	(20 530)	4.69	445	(22 470)	
	300	(33 330) s	3.95	298	(33 560) s	
				260	(38 460) s	
	259	(38 610)	4.45	256	(39 060)	
Vp, n = 0				250	(40 000) s	0
	368	(27 170)	4.50	368	(27 170)	
	290	(34 480)	4.46	290	(34 480) s	
				262.5	(38 100)	
				256	(39 060) s	
Vq, n = 1				250	(40 000) s	1310
	450	(22 220)	4.81	425	(23 530)	
	276	(36 230)	4.38	269	(37 170)	
	270	(37 040) s	4.37	264	(37 880)	
	257	(39 910) s	4.21	258	(38 760)	
			254	(39 370)		

Tab. 1 (Fortsetzung)

Aminofulven	CH ₃ CN		log ε	n-Hexan		Δν̄ (cm ⁻¹)
	λ _{max} (mμ)	(ν̄ cm ⁻¹)		λ _{max} (mμ)	(ν̄ cm ⁻¹)	
Vp, n = 2	510	(19610)	4.88	463	(21600)	1990
	276	(36230)	4.42	270	(37040)	
	256	(39060) s	4.30	258	(38760)	
	250	(40000) s	4.25	252	(39680) s	
VIIIa	457	(21880)	4.62	433	(23090)	1210
	303	(33000) s	4.28			
	294	(34010)	4.30	294	(34010)	
	251	(39840)	5.00	248	(40320)	
	247	(40490) s	4.98	245	(40820) s	
VIIIe	486	(20580)	4.65	453	(22080)	1500
	332	(30120)	4.44	330	(30300)	
	320	(31250) s	4.42	320	(31250) s	
	259	(38610)	4.89	258	(38760)	
	239	(41840)	4.81	240	(41670)	
VIIIb	495	(20200)	4.57	470	(21280)	1080
	290	(34480) s	4.47	287	(34840) s	
				265	(37740)	
				263.5	(37950)	
	257	(38910)	4.66	258	(38760)	
				252.5	(39600)	
				247	(40490)	
				241	(41490)	
	235	(42550) s	4.61	235	(42550)	
VIIIc	522	(19160)	4.76	489	(20450)	1290
	470	(21280) s	4.60			
	279	(35840)	4.73	276	(36230)	
				265	(37740) s	
				259	(38610)	
				251	(39840)	
				246	(40650)	
				240	(41670)	
				235	(42550)	
IXa	453	(22080)	4.64	445	(22470) s	790
	413	(24210)	4.63	400	(25000)	
	288	(34720) s	4.35	286	(34970) s	
				263	(38020)	
				258	(38760)	
				252	(39680)	
	249	(40160)	4.92	246	(40650)	
				241	(41490)	
			236	(42370)		

N.N'.N'.N'-Tetramethyl-formamidiniumperchlorat (*Ia*, $n = 0$): Aus *Ic* ($n = 0$)⁹⁾ mit 99.5% d. Th. Ausb. (nach 2maliger Kristallisation aus Äthanol/Äther), Schmp. 124.5° (Lit.¹⁰⁾: 136°).

C₅H₁₃N₂ClO₄ (200.6) Ber. C 29.93 H 6.53 N 13.97 Gef. C 30.39 H 6.51 N 13.78

N.N'-Bis-pentamethylen-formamidiniumperchlorat (*Ib*, $n = 0$): Aus *Ic* ($n = 0$) nach 2maliger Kristallisation aus Äthanol/Äther, Schmp. 231°, Ausb. 98% d. Th.

C₁₁H₂₁N₂ClO₄ (280.8) Ber. C 47.06 H 7.54 N 9.98 Gef. C 46.93 H 7.46 N 9.76

1-[Methylanilino]-3-[methyl-phenyl-imonio]- Δ^1 -propen-perchlorat (*Ic*, $n = 1$): 16 g *3-Methylanilino-acrolein*¹⁵⁾ und 15 g *Methylanilin* werden in 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbad unter kurzem Erwärmen gelöst, dann 150 ccm 2 *n* HCl und 20 g *Natriumperchlorat* zugegeben. *Ic* schied sich sofort in blaßgelben, feinen Nadeln ab, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und noch 2mal aus Methanol umkristallisiert. Hellgelbe, feine Nadeln, Ausb. fast quantit., Schmp. 166°.

$C_{17}H_{19}N_2ClO_4$ (350.8) Ber. C 58.20 H 5.46 N 7.99 Gef. C 58.20 H 5.62 N 7.74

1-Dimethylamino-3-dimethylimonio- Δ^1 -propen-perchlorat (*Ia*, $n = 1$): Aus *Ic*, $n = 1$ mit *Dimethylamin* in quantit. Ausb.; aus Äthanol/Äther farblose Nadeln vom Schmp. 119–120° (Lit.¹⁰⁾; 120°).

$C_7H_{15}N_2ClO_4$ (226.7) Ber. C 37.10 H 6.67 N 12.36 Gef. C 37.33 H 6.68 N 12.84

1-Piperidino-3-pentamethylenimonio- Δ^1 -propen-perchlorat (*Ib*, $n = 1$): In 98.5-proz. Ausb. aus *Ic*, $n = 1$ mit *Piperidin*. Aus Äthanol/Äther farblose, lange Nadeln vom Schmp. 130–131°.

$C_{13}H_{23}N_2ClO_4$ (306.8) Ber. C 50.89 H 7.56 N 9.13 Gef. C 51.02 H 7.49 N 9.05

1-Dimethylamino-5-dimethylimonio- $\Delta^{1,3}$ -pentadien-perchlorat (*Ia*, $n = 2$): Aus 50.0 g des roten *Ic*, $n = 2$ in Äthanol wurden mit 20 ccm *Dimethylamin* 33.1 g (98.5% d. Th.) *Ia*, $n = 2$ in gelben Nadeln erhalten. Aus Äthanol/Äther Schmp. 164–165° (Lit.¹⁰⁾; 167°).

$C_9H_{17}N_2ClO_4$ (252.7) Ber. C 42.78 H 6.78 N 11.09 Gef. C 43.14 H 6.88 N 11.05

1-Piperidino-5-pentamethylenimonio- $\Delta^{1,3}$ -pentadien-perchlorat (*Ib*, $n = 2$): Wie vorstehend in 96-proz. Ausb. gewonnen, bildet *Ib*, $n = 2$ hellgelbe, breite Prismen vom Schmp. 110.5 bis 111.5° (kristallisiert zunächst mit Kristallalkohol).

$C_{15}H_{25}N_2ClO_4$ (332.8) Ber. C 54.13 H 7.57 N 8.42 Gef. C 54.06 H 7.61 N 8.31

1-Dimethylamino-2.2-bis-dimethylmoniomethyl-äthylen-diperchlorat (*VIII d-Perchlorat*): In das gekühlte Gemisch von 40 g *Dimethylformamid* und 12.0 g *Phosphoroxychlorid* werden 17.1 g *Ia*, $n = 1$ eingetragen. Man erhitzt 30 Min. auf 70–80°, schüttelt nach Abkühlen den orangefarbenen Sirup zur Entfernung von überschüss. Phosphoroxychlorid 2mal mit Äther durch und löst den Rückstand in reichlich Methanol. Nach Zusatz von 10 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* und Äther schieden sich 24.7 g (86% d. Th.) des *Salzes* in farblosen, feinen Kristallen aus. Aus Acetonitril/Essigester (Heißextraktion aus der Hülse) Kristalldrusen vom Schmp. 220–221° (*Zers.*).

$C_{10}H_{21}N_3] 2ClO_4$ (382.2) Ber. C 31.42 H 5.54 N 11.00 Gef. C 31.64 H 5.57 N 10.52

6-Dimethylamino-2.3-bis-dimethylmoniomethyl-fulven-diperchlorat (*IX d-Perchlorat*)⁴⁾: Zur Mischung von 52 g *Dimethylformamid* und 38 g *Phosphoroxychlorid* werden bei –10° 7.0 g frisch dest. *Cyclopentadien* in 15 ccm Äther getropft. Die zunächst nur blaßgelbe Lösung läßt man unter Rühren auf Raumtemperatur kommen, wobei unter Dunkelfärbung und kräftiger Selbsterwärmung die Reaktion einsetzt, die durch gelegentliches Eintauchen des Reaktionsgefäßes in Eiswasser unter Kontrolle gehalten wird. Man hält die Innentemperatur noch 15 Min. auf ca. 60°, kühlt und fügt 100 ccm Äthanol hinzu. Beim Eintropfen von 20 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* scheidet sich das *Perchlorat* sofort in klumpigen, hellgelben Massen ab. Nach Absaugen und Waschen mit Äthanol/Äther Rohausb. 31.7 g leuchtend gelbe, feine Kristalle. Nach 4maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester farblose Nadeln vom Schmp. 238–239° (*Zers.*).

$C_{14}H_{23}N_3] 2ClO_4$ (432.3) Ber. C 38.90 H 5.36 N 9.72 Gef. C 39.19 H 5.40 N 9.30

¹⁵⁾ F. WILLE und L. SAFFER, Liebigs Ann. Chem. 568, 36 [1950].

Synthese der Aminofulvene

Unter Erwärmen werden gemeinsam 10 mMol Kohlenwasserstoff und 10 mMol *I* in der eben ausreichenden Menge absol. Pyridin gelöst — 3 ccm bei Einsatz von Fluoren, 2-Cyanfluoren¹⁶⁾, 9-Äthyliden-fluoren¹⁷⁾ und 9-Isopropyliden-fluoren¹⁸⁾; 5–7 ccm bei 1.2- und 3.4-Benzofluoren¹⁹⁾, 9-[α -Phenyl-äthyliden]-fluoren und 1.4-Diphenyl-cyclopentadien²⁰⁾; 7–12 ccm bei 2.3-Benzofluoren²¹⁾, 2.3-Diphenyl-inden²²⁾, Tetraphenylcyclopentadien²³⁾ und 2-Nitrofluoren²⁴⁾. Unter Rühren und Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad läßt man 5.1 ccm 2*n* methanol. NaOCH₃ zutropfen und erhitzt noch 20 Min. Nach Abkühlen wird mit 20 ccm Methanol versetzt und, falls zur Abscheidung erforderlich, Wasser zugegeben. Bei allen Umsetzungen mit 2-Nitro-fluoren wurde nur bis 40° erwärmt. Zur Reinigung extrahierten wir die Aminofulvene, je nach Löslichkeit, heiß aus der Hülse mit Methanol, Äthanol/Benzol, Aceton oder Benzol bis zur Schmelzpunktskonstanz (2–3mal). In einigen Fällen wurde aus benzol. Lösung an Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-St. II) chromatographiert. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 2, die Absorptionsspektren in Tab. 1 und 3 zusammengestellt.

5-[Dimethylaminomethylen]-2.3-bis-[fluorenyliden-(9)-methyl]-cyclopentadien (*IXa*): 8.7 g (20 mMol) *IXd*-Diperchlorat und 6.7 g Fluoren in 20 ccm absol. Pyridin werden unter Zutropfen von 20 ccm 2*n* methanol. NaOCH₃ auf dem siedenden Wasserbad 30 Min. erhitzt. Die dunkel-orangerote Reaktionsmischung wird dann in 200 ccm Wasser gegossen, wobei sich bald erstarrende, zähe Klumpen abscheiden. Das getrocknete, rotbraune und amorphe Rohprodukt (10.0 g) löst sich in Benzol, konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden. Eine kleinere Menge wurde aus der benzol. Lösung an Aluminiumoxyd 3mal chromatographiert und kristallisierte dann in seidenglänzenden, ziegelroten Nadeln aus Aceton, Schmp. 220–221°.

C₃₆H₂₇N (473.6) Ber. C 91.30 H 5.75 N 2.95 Gef. C 91.35 H 5.81 N 2.90

Katalytische Hydrierung der Aminofulvene *Va*, *n* = 1 und *n* = 2

1-Dimethylamino-3-[fluorenyl-(9)]-propan-hydrochlorid (*XII*, *n* = 1): 2.47 g *Va*, *n* = 1, in 150 ccm Essigester und 5 ccm Eisessig gelöst, nahmen bei Raumtemperatur in Gegenwart von Platindioxid innerhalb von 2 Stdn. 500 ccm H₂ auf. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 2*n* NaOH alkalisch gemacht und das ölig ausgeschiedene *Amin* in Äther aufgenommen. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung schieden sich 2.5 g (87% d. Th.) kristallines Hydrochlorid ab. Aus Äthanol/Äther farblose Nadeln vom Schmp. 193–194°.

C₁₈H₂₂N]Cl (287.8) Ber. C 75.11 H 7.70 N 4.87 Gef. C 75.14 H 7.57 N 4.86

1-Dimethylamino-5-[fluorenyl-(9)]-pentan-hydrochlorid (*XII*, *n* = 2): 2.06 g *Va*, *n* = 2 (7.5 mMol) wurden wie vorstehend hydriert (Entfärbung) und lieferten 1.6 g (64% d. Th.) des farblosen Hydrochlorids in Blättchen vom Schmp. 152–153°.

C₂₀H₂₆N]Cl (315.9) Ber. C 76.05 H 8.30 N 4.43 Gef. C 75.99 H 8.26 N 4.42

16) J. v. BRAUN und H. ENGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 192 [1924].

17) F. ULLMANN und R. v. WURSTEMBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 4105 [1905].

18) J. L. KICE, J. Amer. chem. Soc. **80**, 348 [1958].

19) E. BAMBERGER und I. KRANZFELD, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1933 [1885]; L. F. FIESER und L. M. JOSHEL, J. Amer. chem. Soc. **62**, 957 [1940]; M. ORCHIN und A. R. FRIEDEL, ebenda **71**, 3002 [1949].

20) N. L. DRAKE und I. R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1326 [1939].

21) A. LATIF und G. SOLIMAN, J. chem. Soc. [London] **1944**, 57.

22) E. BERGMANN und A. BONDI, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1158 [1930].

23) K. ZIEGLER und B. SCHNELL, Liebigs Ann. Chem. **445**, 266 [1925].

24) W. E. KUHN in Org. Syntheses, Coll. Vol. *II*, 447 [1943].

Tab. 2. Dargestellte Aminofulvene

Name	Aussehen	Schmp. (Ausb. [% d. Th.])	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Analyse
9-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]-fluoren (Va, n = 1)	Gelborange Blättchen (wäBr. Methanol)	144° (85)	C ₁₈ H ₁₇ N (247.3)	Ber. 87.41 Gef. 87.73	6.93 6.94	5.66 5.60	
9-[5-Dimethylamino-pentadien-(2.4)-yliden]-fluoren (Va, n = 2)	Metallglänzende, rotviolette Nadeln (Äthanol)	157.5° (90)	C ₂₀ H ₁₉ N (273.4)	Ber. 87.87 Gef. 88.09	7.01 7.11	5.12 5.08	
9-[7-Dimethylamino-heptatrien-(2.4.6)-yliden]-fluoren (Va, n = 3)	Grünglänzende Nadeln (Äthanol)	139—141° (90)	C ₂₂ H ₂₁ N (299.4)	Ber. 88.26 Gef. 88.41	7.07 7.00	4.78 4.68	
9-[3-Piperidino-propen-(2)-yliden]-fluoren (Vb, n = 1)	Gelbe Nadeln (Methanol)	154—156.5° (80)	C ₂₁ H ₂₁ N (287.4)	Ber. 87.76 Gef. 88.05	7.37 7.33	4.87 4.77	
9-[5-Piperidino-pentadien-(2.4)-yliden]-fluoren (Vb, n = 2)	Metallglänzende, dunkelrote Nadeln (Äthanol)	127—128° (90)	C ₂₃ H ₂₃ N (313.4)	Ber. 88.13 Gef. 88.15	7.40 7.56	4.47 4.40	
9-[3-Methylamino-propen-(2)-yliden]-fluoren (Vc, n = 1)	Goldgelbe Nadeln (Äthanol)	134—135° (88.5)	C ₂₃ H ₁₉ N (309.4)	Ber. 89.28 Gef. 89.10	6.19 6.20	4.53 4.63	
9-[5-Methylamino-pentadien-(2.4)-yliden]-fluoren (Vc, n = 2)	Rotviolette Kristalle (Äthanol/Benzol)	149—150° (37)	C ₂₅ H ₂₁ N (335.4)	Ber. 89.51 Gef. 89.57	6.31 6.38	4.18 4.14	
9-Dimethylaminomethylen-2-cyan-fluoren (Vd, n = 0)	Hellgelbe Nadeln (Aceton)	167—168° (81)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ (246.3)	Ber. 82.90 Gef. 82.95	5.73 5.63	11.37 11.39	
9-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]-2-cyan-fluoren (Vd, n = 1)	Orangefarbene Nadeln (Äthanol/Benzol)	178—179.5° (90)	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ (272.4)	Ber. 83.79 Gef. 83.74	5.92 6.05	10.29 9.96	
9-[5-Dimethylamino-pentadien-(2.4)-yliden]-2-cyan-fluoren (Vd, n = 2)	Messingglänzende, violettbraune Rauten (Äthanol/Benzol)	138—140° (87)	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ (298.4)	Ber. 84.53 Gef. 84.89	6.08 6.19	9.39 9.08	
9-Methylaminomethylen-2-cyan-fluoren (Ve, n = 0)	Ockerfarbene Nadeln (Aceton)	164° (68)	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ (308.4)	Ber. 85.69 Gef. 85.63	5.23 5.13	9.08 9.09	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	Aussehen	Schmp. (Ausb. [% d. Th.])	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
9-[3-Methylanilino-propen-(2)-yliden]- 2-cyan-fluoren (V e, n = 1)	Orangefarbene Nadeln (Äthanol)	168—169° (94)	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ (334.4)	Ber. 86.19 5.43 8.38 Gef. 86.23 5.51 8.32
9-[5-Methylanilino-pentadien-(2.4)-yliden]- 2-cyan-fluoren (V e, n = 2)	Violette Nadeln (Aceton)	211—212° (91)	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ (360.5)	Ber. 86.63 5.59 7.77 Gef. 86.68 5.58 7.70
2-Nitro-9-dimethylaminomethylen-fluoren (V f, n = 0)	Dunkelrote Nadeln (Aceton)	175—176° (87)	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ (266.3)	Ber. 72.17 5.30 10.52 Gef. 72.55 5.51 10.29
2-Nitro-9-[3-dimethylamino-propen-(2)-yliden]- fluoren (V f, n = 1)	Metallisch glänzende, violett- rote Nadeln (Aceton)	224° (97)	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ (292.3)	Ber. 73.95 5.52 9.58 Gef. 74.46 5.53 9.67
2-Nitro-9-[5-dimethylamino-pentadien-(2.4)- yliden]-fluoren (V f, n = 2)	Stahlblau glänzende Nadeln (Äthanol/Benzol)	180° (98)	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ (318.4)	Ber. 75.45 5.70 8.80 Gef. 75.41 5.76 8.71
2-Nitro-9-[3-methylanilino-propen-(2)-yliden]- fluoren (V g, n = 1)	Rubinrote Nadeln (Aceton)	179—181° (87)	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ (354.4)	Ber. 77.94 5.12 7.91 Gef. 77.85 5.23 8.01
2-Nitro-9-[5-methylanilino-pentadien-(2.4)- yliden]-fluoren (V g, n = 2)	Blauviolette Nadeln (Aceton)	215—216° (92)	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O ₂ (380.5)	Ber. 78.93 5.30 7.36 Gef. 79.08 5.36 7.46
9-[5-Dimethylamino-1-methyl-pentadien-(2.4)- yliden]-fluoren (V h, n = 2)	Stahlblau glänzende, rote Nadeln (Äthanol)	125—127° (90.5)	C ₂₁ H ₂₁ N (287.4)	Ber. 87.76 7.37 4.87 Gef. 87.59 7.52 4.93
9-[5-Dimethylamino-1-phenyl-pentadien-(2.4)- yliden]-fluoren (V i, n = 2)	Goldglänzende, rotbraune Nadeln (Aceton)	202—203.5° (86)	C ₂₆ H ₂₃ N (349.5)	Ber. 89.36 6.63 4.01 Gef. 88.91 6.80 3.84
9-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]- 1.2-benzo-fluoren (V j, n = 1)	Ziegelrote, kleine Nadeln (Äthanol/Benzol)	195.5—196.5° (95)	C ₂₂ H ₁₉ N (297.4)	Ber. 88.85 6.44 4.71 Gef. 88.91 6.27 4.57
9-[5-Dimethylamino-pentadien-(2.4)-yliden]- 1.2-benzo-fluoren (V j, n = 2)	Blauviolette Nadeln (Äthanol/Benzol)	152° (98)	C ₂₄ H ₂₁ N (323.4)	Ber. 89.12 6.55 4.33 Gef. 88.98 6.85 4.08
9-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]- 2.3-benzo-fluoren (V k, n = 1)	Hellrote Nadelchen (Äthanol/Benzol)	192—193° (70)	C ₂₂ H ₁₉ N (297.4)	Ber. 88.85 6.44 4.71 Gef. 88.82 6.67 4.60
9-[5-Dimethylamino-pentadien-(2.4)-yliden]- 2.3-benzo-fluoren (V k, n = 2)	Messingglänzende, weinrote Nadeln (Äthanol/Benzol)	159° (93)	C ₂₄ H ₂₁ N (323.4)	Ber. 89.12 6.55 4.33 Gef. 89.17 6.12 4.22

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	Aussehen	Schmp. (Ausb. [% d. Th.])	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
9-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]-3,4-benzo-fluoren (VI, n = 1)	Orangefarbene Kristalle (Äthanol/Benzol)	169°/175° (96)	C ₂₂ H ₁₉ N (297.4)	Ber. 88.85 6.44 4.71 Gef. 89.13 5.87 4.68
9-[5-Dimethylamino-pentadien-(2,4)-yliden]-3,4-benzo-fluoren (VI, n = 2)	Rotviolette Nadelchen (Äthanol/Benzol)	155—158° (99)	C ₂₂ H ₂₁ N (323.4)	Ber. 89.12 6.55 4.33 Gef. 88.78 6.30 4.25
1-Dimethylaminomethylen-2,3-diphenyl-inden (Vm, n = 0)	Hellgelbe Nadeln (Äthanol)	180.5° (68)	C ₂₄ H ₂₁ N (323.4)	Ber. 89.12 6.55 4.33 Gef. 89.09 6.61 4.29
1-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]-2,3-diphenyl-inden (Vm, n = 1)	Orangefarbene Blättchen (Aceton)	253° (97)	C ₂₈ H ₂₃ N (349.5)	Ber. 89.36 6.63 4.01 Gef. 89.13 6.55 4.08
1-[5-Dimethylamino-pentadien-(2,4)-yliden]-2,3-diphenyl-inden (Vm, n = 2)	Metallisch glänzende, dunkelrote Nadeln (Aceton)	233° (97)	C ₂₈ H ₂₅ N (375.5)	Ber. 89.56 6.71 3.37 Gef. 89.73 6.88 3.66
1-[3-Piperidino-propen-(2)-yliden]-2,3-diphenyl-inden (Vn, n = 1)	Leuchtend rotgelbe Nadeln (Aceton)	180° (80)	C ₂₉ H ₂₇ N (389.5)	Ber. 89.42 6.99 3.59 Gef. 89.26 6.66 3.53
1-[5-Piperidino-pentadien-(2,4)-yliden]-2,3-diphenyl-inden (Vn, n = 2)	Metallisch glänzende, violette Nadeln (Aceton)	180—182° (94)	C ₃₁ H ₂₉ N (415.6)	Ber. 89.60 7.03 3.37 Gef. 89.45 6.91 3.32
1-Methylaminomethylen-2,3-diphenyl-inden (Vo, n = 0)	Ockerfarbene Nadeln (Aceton/Methanol)	189° (53)	C ₂₉ H ₂₃ N (385.5)	Ber. 90.36 6.01 3.63 Gef. 90.35 6.14 3.58
1-[3-Methylaminomethylen-(2)-yliden]-2,3-diphenyl-inden (Vo, n = 1)	Orangerote Nadeln (Aceton)	178—179° (95)	C ₃₁ H ₂₅ N (411.5)	Ber. 90.48 6.12 3.40 Gef. 90.73 6.12 3.38
1-[5-Methylaminomethylen-(2,4)-yliden]-2,3-diphenyl-inden (Vo, n = 2)	Grünglänzende, dunkle Nadeln (Äthanol)	171—172° (91)	C ₃₃ H ₂₇ N (437.6)	Ber. 90.58 6.22 3.20 Gef. 89.86 6.32 3.20
5-Dimethylaminomethylen-1,2,3,4-tetra-phenyl-cyclopentadien (Vp, n = 0)	Orangegelbe Nadeln (Äthanol/Benzol)	235° (76)	C ₃₃ H ₂₇ N (425.6)	Ber. 90.32 6.40 3.29 Gef. 90.24 6.26 3.22
5-[5-Dimethylamino-pentadien-(2,4)-yliden]-1,2,3,4-tetra-phenyl-cyclopentadien (Vp, n = 2)	Metallisch grünglänzende, dunkelrote Nadeln (Methyläthylketon)*	228° (97)	C ₃₆ H ₃₁ N (477.7)	Ber. 90.53 6.54 2.93 Gef. 90.47 6.59 2.89

* In Benzol und Aceton nur spurenweise löslich.

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	Aussehen	Schmp. (Ausb. [% d. Th.])	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
5-[3-Piperidino-propen-(2)-yliden]-1.2.3.4-tetra-phenyl-cyclopentadien (Vq, n = 1)	Braunrote Nadeln (Aceton)	268—269° (81)	C ₃₇ H ₃₃ N (491.7)	Ber. 90.39 6.77 2.85 Gef. 90.59 6.88 2.70
5-[5-Piperidino-pentadien-(2.4)-yliden]-1.2.3.4-tetra-phenyl-cyclopentadien (Vq, n = 2)	Stahlblau glänzende Nadeln (Aceton)	225—226° (85)	C ₃₉ H ₃₅ N (517.7)	Ber. 90.48 6.82 2.70 Gef. 90.25 6.89 2.54
5-Methylanilinomethylen-1.2.3.4-tetra-phenyl-cyclopentadien (Vr, n = 0)	Ziegelrote Nadeln (Äthanol/Benzol)	274—275° (57)	C ₃₇ H ₂₉ N (487.6)	Ber. 91.13 6.00 2.87 Gef. 91.15 5.98 2.75
5-[3-Methylamino-propen-(2)-yliden]-1.2.3.4-tetra-phenyl-cyclopentadien (Vr, n = 1)	Bordeauxrote Nadeln (Äthanol/Benzol)	247—248° (70)	C ₃₀ H ₃₁ N (513.6)	Ber. 91.19 6.08 2.73 Gef. 90.97 6.23 2.77
5-[5-Methylanilino-pentadien-(2.4)-yliden]-1.2.3.4-tetra-phenyl-cyclopentadien (Vr, n = 2)	Blauglänzende, braunviolette Nadeln (Chromatographie) (Äthanol/Benzol)	179—180° (92)	C ₄₁ H ₃₇ N (539.7)	Ber. 91.24 6.16 2.60 Gef. 91.09 6.31 2.64
5-Dimethylaminomethylen-1.4-diphenyl-cyclopentadien (Vs, n = 0)	Leuchtend gelbe Nadeln (Äthanol)	178° (98)	C ₂₀ H ₁₉ N (273.4)	Ber. 87.87 7.01 5.12 Gef. 87.68 7.12 5.09
5-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]-1.4-diphenyl-cyclopentadien (Vs, n = 1)	Blauglänzende, braunviolette Nadeln (Äthanol)	168° (98)	C ₂₂ H ₂₁ N (299.4)	Ber. 88.26 7.07 4.78 Gef. 88.01 7.02 4.54
1-Dimethylamino-2.2-bis-[fluorenyliden-(9)-methyl]-äthylen (VIIIa)	Orangerote Kristalle (Äthanol/Benzol)	220—221° (87)	C ₃₂ H ₂₅ N (423.6)	Ber. 90.74 5.95 3.31 Gef. 90.93 5.73 3.31
1-Dimethylamino-2.2-bis-[2.3-diphenyl-inden-yliden-(1)-methyl]-äthylen (VIIIb)	Leuchtend rote Nadeln mit grünem Reflex (Aceton)	245—246° (98)	C ₄₈ H ₃₇ N (627.8)	Ber. 91.84 5.94 2.22 Gef. 91.65 5.98 2.15
1-Dimethylamino-2.2-bis-[1.2.3.4-tetra-phenyl-cyclopentadienyliden-(5)-methyl]-äthylen (VIIIc)	Violettrote Nadeln mit Messingglanz (Aceton)	211—213°/262—263° (89)	C ₆₄ H ₄₉ N (832.1)	Ber. 92.38 5.94 1.68 Gef. 92.37 5.99 1.68
1-Dimethylamino-2.2-bis-[3.4-benzo-fluoren-yliden-(9)-methyl]-äthylen (VIIIe)	Dunkelrote, kleine Nadeln (Äthanol)	168° (81)	C ₄₀ H ₂₉ N (523.7)	Ber. 91.75 5.58 2.67 Gef. 91.75 5.68 2.42

Tab. 3. Absorptionsspektren in Acetonitril

Verbindung	λ_{\max} in $m\mu$ (log ϵ)
Vc, n = 1	419 (4.84), 303 (3.79), 251 (4.76), 245 s (4.73)
Vc, n = 2	457 (4.88), 291 (4.09), 249 (4.71)
Vd, n = 0	405 (4.24), 366 (4.34), 304 (4.29), 279 (4.44), 255 (4.67), 251 s (4.65)
Vd, n = 1	453 (4.73), 435 (4.69), 315 (4.25), 300 (4.22), 287 (4.20), 257 (4.82)
Vd, n = 2	496 (4.80), 317 (4.15), 306 (4.18), 264 (4.77)
Ve, n = 0	411 (4.50), 312 (4.24), 301 (4.20), 251 (4.77)
Ve, n = 1	445 (4.84), 314 (4.25), 303 (4.22), 258 (4.83)
Ve, n = 2	483 (4.86), 317 (4.13), 306 (4.24), 259 (4.75)
Vf, n = 0	445 (3.76), 364 (4.56), 284 (4.32), 230 (4.65)
Vf, n = 1	475 (4.34), 422 (4.74), 320 (4.25), 281 (4.32), 243 (4.69)
Vf, n = 2	497 (4.64), 341 (4.13), 277 (4.24), 250 (4.42)
Vg, n = 1	428 (4.63), 272 (4.22), 245 (4.51)
Vg, n = 2	488 (4.75), 345 (4.24), 280 (4.32), 246 (4.53)
Vh, n = 2	463 (4.69), 256 (4.67)
Vi, n = 2	471 (4.72), 295 (4.14), 256 (4.70)
Vo, n = 0	404 (4.50), 294 (3.30), 251 (4.60)
Vo, n = 1	438 (4.72), 289 (3.79), 255 (4.47)
Vo, n = 2	475 (4.87), 305 (4.16), 259 (4.53)
Vr, n = 0	399 (4.50), 265 (4.43)
Vr, n = 1	451 (4.81), 273 (4.52)
Vr, n = 2	498 (4.94), 271 (4.52)
Vs, n = 0	361 (4.43), 307 (4.42), 240 (4.22)
Vs, n = 1	450 (4.81), 278 (4.54)

Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe von Va mit 1.3.5-Trinitro-benzol: Äquimol. Lösungen von Va und 1.3.5-Trinitro-benzol (TNB) in Benzol wurden zusammengegeben und die abgeschiedenen Kristalle mit n-Hexan gewaschen.

Va, n = 1 + TNB: Violettglänzende, fast schwarze Nadeln, Schmp. 200–201°.

$C_{24}H_{20}N_4O_6$ (460.5) Ber. C 62.60 H 4.38 N 12.17 Gef. C 62.63 H 4.26 N 12.16

Va, n = 2 + TNB: Schwarze Nadeln mit grünem Reflex, Schmp. 200°.

$C_{26}H_{22}N_4O_6$ (486.5) Ber. C 64.19 H 4.56 N 11.52 Gef. C 64.50 H 4.62 N 11.62

Va, n = 3 + TNB: Grünglänzende, derbe Nadeln, Schmp. 175°.

$C_{28}H_{44}N_4O_6$ (512.5) Ber. C 65.62 H 4.72 N 10.93 Gef. C 65.88 H 4.51 N 10.98

Bei Va, n = 1 + TNB schwache CT-Bande bei 562 $m\mu$ (Benzol); im Spektrum der übrigen EDA-Komplexe ist die CT-Bande durch die Eigenabsorption der Komponenten verdeckt.