

Erwin Haug und Baldur Föhlisch

Tropylium-Ionen und Tropilidene, III¹⁾

Die Reaktion von Chlortropylium- und Alkoxytropyliumsalzen mit Malodinitril²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 1. März 1971)

Alkoxytropylium-Ionen zeigen bei der Reaktion mit Malodinitril/Triäthylamin ambidentes Verhalten. Mit 1 Moläquivalent Methoxytropyliumtetrafluorborat (**2b**-BF₄) entsteht unterhalb 0° ein Gemisch von [2-, 3- und 4-Methoxy-cycloheptatrien-(2.4.6)-yl]-malodinitril (**1Ab** + **1Bb** + **1Cb**). Dieses Isomerengemisch setzt sich in siedendem 1,2-Dichlor-äthan in Gegenwart von Triäthylammoniumchlorid zum 8.8-Dicyan-heptafulven (**3**) um; in siedendem Dichloräthan bildet sich **3** auch direkt aus **2b**-BF₄ und Malodinitril/Triäthylamin. Mit 2 Moläquivalenten **2b**-BF₄ reagiert Malodinitril zu den stellungsisomeren Bis-[methoxycycloheptatrienyl]-malodinitrilen **4Ab** + **4Bb** + **4Cb**. Werden diese auf 140–150° erhitzt, so entsteht ein Gemisch von 2-, 3- und 4-Methoxy-8.8-dicyan-heptafulven (**7Ab** + **7Bb** + **7Cb**). — Äthoxytropyliumtetrafluorborat reagiert mit Malodinitril analog. — Bei der entsprechenden Umsetzung mit Chlortropyliumchlorid wurde neben wenig 8.8-Dicyan-heptafulven (**3**) Bis-[4-chlor-cycloheptatrien-(2.4.6)-yl]-malodinitril (**4Ca**) isoliert; dessen Thermolyse führt zu **3**.

Tropylium Ions and Tropilidenes, III¹⁾

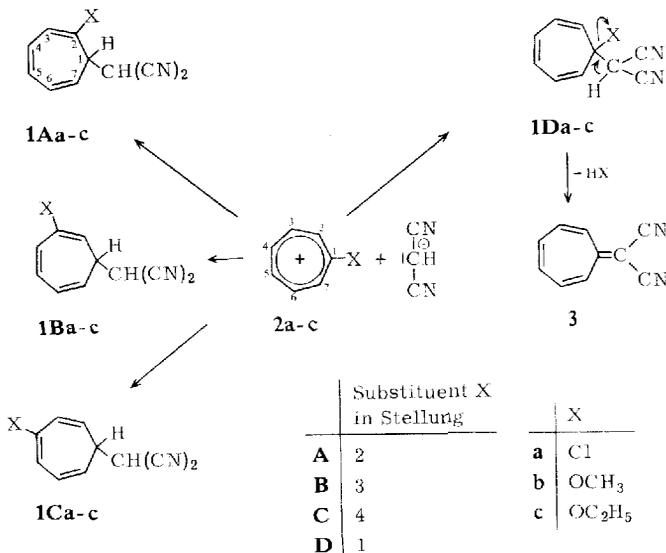
The Reaction of Chlorotropylium and Alkoxytropylium Salts with Malononitrile²⁾

Alkoxytropylium ions show ambident behaviour in the reaction with malononitrile/triethylamine. With 1 molar equivalent of methoxytropylium tetrafluorborate (**2b**-BF₄) below 0° a mixture of (2-, 3- and 4-methoxycyclohepta-2.4.6-trien-1-yl)malononitrile (**1Ab** + **1Bb** + **1Cb**) is formed. In boiling 1,2-dichloroethane in the presence of triethylammonium chloride this mixture of isomers is converted to 8.8-dicyanoheptafulvene (**3**); in boiling dichloroethane **3** is formed also directly from **2b**-BF₄ and malononitrile/triethylamine. With 2 molar equivalents of **2b**-BF₄ malononitrile forms the position isomeric bis(methoxycycloheptatrienyl)malononitriles **4Ab** + **4Bb** + **4Cb**. At 140–150° these are converted to a mixture of 2-, 3-, and 4-methoxy-8.8-dicyanoheptafulvenes (**7Ab** + **7Bb** + **7Cb**). — An analogous reaction is observed between ethoxytropylium tetrafluorborate (**2c**-BF₄) and malononitrile. — In the corresponding reaction with chlorotropylium chloride we could isolate bis(4-chlorocyclohepta-2.4.6-trien-1-yl)malononitrile (**4Ca**) apart from small amounts of **3**; thermolysis of **4Ca** yields **3**.

¹⁾ II. Mitteil.: E. Haug und B. Föhlisch, Chem. Ber. 104, 2338 (1971).

²⁾ Aus der Dissertation E. Haug, Univ. Stuttgart 1970, und der Habilitationsschrift B. Föhlisch, Univ. Stuttgart 1968; E. Haug, Versuche 1970/71; teilweise vorgetragen auf den Chemiedozenten-Tagungen in Hamburg (4. 4. 68) und Köln (7. 4. 70).

Hafner, Riedel und Danielisz³⁾ haben aus Äthoxytropyliumtetrafluorborat (**2c**-BF₄) und Malodinitril in Gegenwart von Triäthylamin das 8.8-Dicyan-heptafulven (**3**) erhalten. Bei dieser Reaktion muß das Anion des Malodinitrils am Kohlenstoff C-1 des Äthoxytropylium-Kations (**2c**) nucleophil angreifen; aus dem Addukt **1Dc** wird anschließend Äthanol eliminiert.



Bei Untersuchungen zur Reaktivität des Chlortropylium-Kations (**2a**) haben wir gefunden, daß der Angriff eines Nucleophils auf die 1-Stellung des Chlortropylium-Kations nur unter Gleichgewichtsbedingungen mit relativ schwachen Nucleophilen eintritt, da die Verdrängung des Chlors thermodynamisch gesteuert ist⁴⁾. Die Frage war, ob auch das Chlortropylium-Kation mit dem Anion des Malodinitrils zum Dicyanheptafulven **3** reagieren würde, oder ob sich in Analogie zu anderen starken Nucleophilen⁴⁾ Chlorcycloheptatriene **1Aa**, **1Ba** bzw. **1Ca** bilden würden.

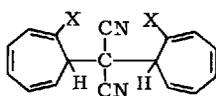
Ließ man Chlortropyliumchlorid in Dichlormethan mit der äquimolaren Menge Malodinitril in Gegenwart von Triäthylamin unter Eiskühlung reagieren, so erhielt man ein dunkles Öl. Durch Chromatographie ließen sich daraus mit 2% Ausbeute orangerote Nadeln von **3** isolieren. Daneben erhielten wir mit 9% Ausbeute eine chlorhaltige Substanz, bei welcher es sich nach der Elementaranalyse um eines der Bis-[chlorcycloheptatrienyl]-malodinitrile **4Aa**, **4Ba** oder **4Ca** handeln mußte⁵⁾.

Das ¹H-NMR-Spektrum entschied zu Gunsten von **4Ca**. Das verbreiterte Triplett bei τ 7.43 ($J = 6$ Hz, 2H), welches den Methinprotonen am C-1 der beiden Cyclo-

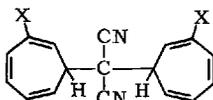
³⁾ K. Hafner, H. W. Riedel und M. Danielisz, *Angew. Chem.* **75**, 344 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 215 (1963). Wir danken Herrn Prof. Hafner für die Vorschrift zur Synthese von **3** aus **2c**-BF₄.

⁴⁾ B. Föhlisch und E. Haug, *Chem. Ber.* **104**, 2324 (1971).

⁵⁾ Auch das unsubstituierte Tropylium-Ion kann mit Malodinitril zum Cycloheptatrien-(2.4.6)-yl-malodinitril und zum Di-[cycloheptatrien-(2.4.6)-yl]-malodinitril reagieren; T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka und N. Shishido, *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 1384 (1961).

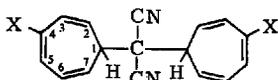


4Aa-c

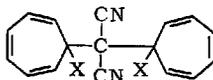


4Ba-c

	X
a	Cl
b	OCH ₃
c	OC ₂ H ₅



4Ca-c



4Da-c

	Stellung von X
A	2
B	3
C	4
D	1

heptatrienringe zugeordnet werden muß⁶⁾, schließt **4Aa** aus, welches für 1-H ein Dublett fordert. Das Feinstruktur zeigende, nach relativ tiefer Feldstärke abgesetzte Dublett bei τ 3.00 ($J = 6.5$ Hz, 2H) ist charakteristisch für die beiden 5-H von **4Ca**⁷⁾. Zwei weitere Signalgruppen bei τ 3.60 („Triplet“, 4H) und 4.56 („Quartett“, 4H) sind 3-H und 6-H bzw. 2-H und 7-H von **4Ca** zuzuordnen. Die Zuordnungen wurden durch Doppelresonanz-Experimente gestützt.

Da im übrigen nur ein dunkler Teer isoliert wurde, nahmen wir an, daß die entstandenen Chlorcycloheptatrienylmalodinitrile **1Aa**, **1Ba** und **1Ca** polymerisiert waren, und sich nur das Isomere **1Ca** mit weiterem **2a** zum disubstituierten Malodinitril-Derivat **4Ca** umgesetzt hatte. Um die Polymerisation möglichst zu unterdrücken, setzten wir Malodinitril mit zwei Moläquivalenten Chlortropyliumchlorid um und erhielten nunmehr **4Ca** mit 42% Ausbeute neben 5% **3**⁸⁾. Dicyanheptafulven tritt also bei der Reaktion des Chlortropylium-Kations mit dem Anion des Malodinitrils nur untergeordnet auf.

Dieses Ergebnis steht in merkwürdigem Gegensatz zu *Hafners* Befund mit dem Äthoxytropylium-Kation³⁾. Allerdings wurden hier etwas andere Reaktionsbedingungen gewählt: *Hafner* und Mitarbb.³⁾ verwendeten als Reaktionsmedium 1,2-Dichlor-äthan und führten die beim Zusammengeben der Komponenten auftretende Reaktionswärme *nicht* durch Kühlung ab, sondern erhitzen anschließend noch 30 Min. auf 60°.

Wir haben daher die Reaktion von Äthoxytropyliumtetrafluorborat mit Malodinitril erneut untersucht und auch das Methoxytropylium-Kation (**2b**) in die Versuche mit einbezogen.

Die Bildung von 8.8-Dicyan-heptafulven (**3**) aus **2c**-BF₄ und Malodinitril/Triäthylamin unter den von *Hafner* gewählten Reaktionsbedingungen³⁾ konnten wir bestätigen. Ebenso entstand aus Methoxytropyliumtetrafluorborat in siedendem Dichlor-äthan **3**.

⁶⁾ Di-[cycloheptatrien-(2.4.6)-yl]-malodinitril⁵⁾ zeigt 1-H bei τ 7.75 (t, $J = 6$ Hz).

⁷⁾ Beim 3-Chlor-cycloheptatrien-(1.3.5) gibt 4-H bei τ 3.25 ein doppeltes Dublett ($J = 6$ und 1.5 Hz); l. c.⁴⁾, dort Zitat²⁸⁾.

⁸⁾ In Anbetracht der nur 42% Ausbeute soll nicht ausgeschlossen werden, daß auch die Isomeren **4Aa** und **4Ba** oder „gemischte“ Isomere bei der Reaktion entstehen, eine Isolierung ist uns jedoch nicht gelungen.

Völlig anders wird jedoch das Bild, wenn man bei tieferen Temperaturen arbeitet. Setzte man **2b**-BF₄ mit der äquimolaren Menge Malodinitril und Triäthylamin in 1,2-Dichlor-äthan oder Dichlormethan unterhalb 0° um, so ließ sich nach Auswaschen des Triäthylammoniumtetrafluorborats ein orangerotes zähes Öl isolieren. Nach chromatographischer Reinigung wies die Elementaranalyse des Öls auf ein 1:1-Addukt des Methoxytropylium-Kations an das Malodinitril-Anion, für das die Strukturen **1Ab**, **1Bb**, **1Cb** und **1Db** zu diskutieren sind. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt drei Signalgruppen (Multipletts) bei τ 3.4–3.9, 4.1–5.0 und 6.15–6.6; in der letzten Signalgruppe dominiert ein intensives Singulett bei τ 6.30, das Methoxyprotonen zugeordnet werden muß. Die chemische Verschiebung dieses Singuletts spricht für eine an einer C=C-Doppelbindung sitzende Methoxygruppe⁹⁾ und schließt somit **1Db** als Hauptprodukt aus. Das Integralverhältnis von sp²-gebundenen (τ 3.4–3.9 und 4.1–5.0) zu sp³-gebundenen (τ 6.15–6.6) Protonen beträgt 5 : 5 und schließt damit ebenfalls **1Db** (Verhältnis 6 : 4) aus. Dagegen stehen die Multipletts bei τ 3.4–3.9 und 4.1–5.0 nicht in geradzahligem Integralverhältnis zueinander, so daß ein Gemisch aus **1Ab**, **1Bb** und **1Cb** vorliegen muß. Nach der Integration müssen also die Signale von 1-H und des Protons an der Dicyanmethylgruppe vom Methoxysignal (τ 6.30) verdeckt sein. Daß die chemischen Verschiebungen jener beiden Protonen der Erwartung entsprechen, zeigt der Vergleich mit Cycloheptatrien-(2.4.6)-yl-malodinitril („Tropylmalodinitril“)⁵⁾, bei dem 1-H bei τ 6.83 als doppeltes Triplett ($J = 7$ und 9 Hz) und das Proton an der Dicyanmethylgruppe bei τ 6.28 als Dublett ($J = 9$ Hz) zur Resonanz kommt.

Cycloheptatrienylmalodinitril läßt sich mit Chloranil zum 8.8-Dicyan-heptafulven (**3**) dehydrieren⁵⁾. Um die Struktur des **2b**-Malodinitril-Adduktes völlig zu sichern, haben wir es daher mit dem aktiveren 2.3-Dichlor-5.6-dicyan-benzochinon-(1.4) in Toluol dehydriert; wir erhielten zu 50% ein Gemisch der Methoxy-8.8-dicyan-heptafulvene **7Ab** (36%), **7Bb** (20%) und **7Cb** (44%) (s. S. 2676), die sich chromatographisch trennen ließen. Die Methoxycycloheptatrienylmalodinitrile **1Ab**, **1Bb** und **1Cb** dürften daher etwa im selben Verhältnis vorgelegen haben.

Als wir Methoxytropyliumtetrafluorborat oder -perchlorat im Molverhältnis 2:1 mit Malodinitril/Triäthylamin unterhalb 0° umsetzten, erhielten wir mit 85% Ausbeute kristallines Bis-[methoxycycloheptatrienyl]-malodinitril.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß ein Gemisch verschiedener Stellungsisomere **4Ab**, **4Bb**, **4Cb** vorliegen muß, wobei jedoch die beiden Cycloheptatrienylringe den Methoxy-Substituenten auch an verschiedenen Positionen tragen können. Das Multiplett bei $\tau \approx 7.5$ (2H), das den beiden 1-H zugeordnet werden muß⁶⁾ (vgl. auch **4Ca**, wo 1-H bei τ 7.43 zur Resonanz kommt) und das Integralverhältnis von olefinischen zu Methoxyprotonen (5 : 3) schließt Formel **4Db** aus.

Auch vom Methoxycycloheptatrienylmalodinitril-Gemisch ausgehend wurde mit **2b**-BF₄ in Gegenwart von Triäthylamin dasselbe kristalline Gemisch der Bis-[methoxycycloheptatrienyl]-malodinitrile erhalten, was ein weiterer Beweis für die Struktur der **2b**-Malodinitril-Addukte ist.

⁹⁾ Die Methoxyresonanzen der Methoxycycloheptatriene **8Ab**, **8Bb** und **8Cb** liegen bei τ 6.50, 6.58 bzw. 6.43, von 7-Methoxy-cycloheptatrien-(1.3.5) bei τ 6.65^{12a)}.

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktionen von **2b** mit Malodinitril/Triäthylamin zeigt zwar, daß neben den Methoxycycloheptatrienyl- bzw. Bis-[methoxycycloheptatrienyl]-malodinitrilen noch einige gelbe bis rote Substanzen auftreten, worunter durch DC-Vergleich auch **3** festgestellt wurde; es handelte sich jedoch um untergeordnete Mengen.

Vollkommen analog reagiert das Äthoxytropyliumtetrafluoroborat mit Malodinitril/Triäthylamin: bei -20° im Molverhältnis 1:1 entsteht ein Stellungsisomeren-Gemisch der Äthoxycycloheptatrienylmalodinitrile **1Ac**, **1Bc** und **1Cc**, im Molverhältnis 2:1 das Gemisch der Bis-[äthoxycycloheptatrienyl]-malodinitrile **4Ac**, **4Bc** und **4Cc**, wobei im letzteren Fall wiederum nicht auszuschließen ist, daß die Äthoxylgruppen an den beiden Cycloheptatrienylringen an verschiedenen Stellen sitzen.

Wir haben die oben beschriebenen Reaktionen auch in den Lösungsmitteln Dichlormethan und Acetonitril durchgeführt. Es zeigte sich dabei kein Einfluß des Lösungsmittels auf den Reaktionsweg; entscheidend ist allein die Reaktionstemperatur.

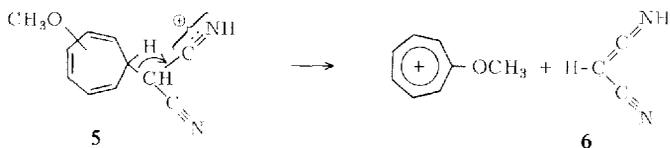
Das Nucleophil Malodinitril-Anion lagert sich also bei „tiefer“ Temperatur bevorzugt an die Kohlenstoffatome C-2, C-3 und C-4 des Alkoxytropylium-Ions an. Erst bei „höherer“ Temperatur wird C-1 angegriffen und 8.8-Dicyan-heptafulven (**3**) gebildet. Die erste Reaktion kann demnach als kinetisch, die zweite als thermodynamisch gesteuert gelten.

Das Produkt kinetischer Steuerung, das Stellungsisomeren-Gemisch **1A–C**, muß sich dann bei erhöhter Temperatur in das Produkt thermodynamischer Steuerung, das 8.8-Dicyan-heptafulven, überführen lassen. Erhitzt man aber das Gemisch der Methoxycycloheptatrienylmalodinitrile in siedendem Dichloräthan, d.h. unter den für die Bildung von **3** charakteristischen Reaktionsbedingungen, so beobachtet man in mehreren Stunden — die Bildung von **3** direkt aus **2b** war in 1–2 Stdn. abgelaufen — keine nennenswerte Umwandlung in **3**. Der Versuch zeigt, daß der Angriff des Malodinitril-Anions auf das Alkoxytropylium-Ion in siedendem Dichloräthan nicht reversibel verläuft, eine unmittelbare Heterolyse der Addukte **1Ab**, **1Bb** und **1Cb** also nicht möglich ist.

Die Ursache für diese Diskrepanz kann nur bei der dritten Reaktionskomponente zu suchen sein.

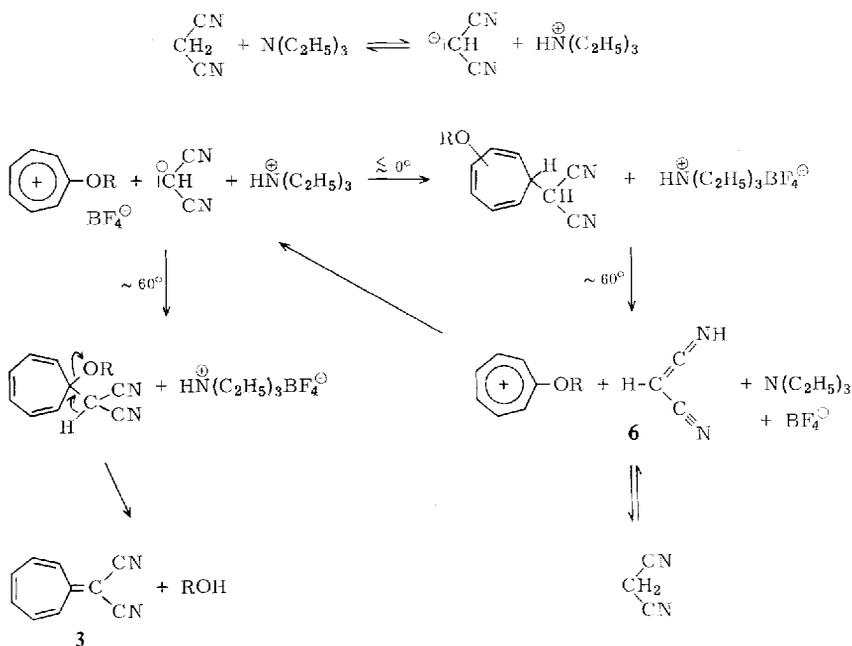
Das gebildete Triäthylammonium-Ion könnte in der Lage sein, die Heterolyse der Cycloheptatrienyl-C-Bindung zu katalysieren. Das Experiment bestätigt die Vermutung: Erhitzt man die Lösung der Methoxycycloheptatrienylmalodinitrile in Dichloräthan in Gegenwart von etwas Triäthylammoniumchlorid, so färbt sich das Reaktionsgemisch alsbald tiefrot; 8.8-Dicyan-heptafulven wurde zu 75% isoliert.

Wir nehmen an, daß die katalytische Wirkung des Triäthylammoniumsalzes auf einer Protonierung am Nitrilstickstoff der Addukte **1Ab**, **1Bb** und **1Cb** beruht. Das Nitrilium-Ion **5** fragmentiert zum Alkoxytropylium-Ion und zum „Enol“ des Malodinitrils (**6**), das unmittelbar oder über sein Anion wieder in die Reaktion eingreifen kann (Schema 1). Durch diesen „Kreisprozeß“ wird die Addition des Malodinitril-Anions am C-2, C-3 und C-4 des Alkoxytropylium-Ions reversibel.



Die Fragmentierung $-M$ -substituierter Cycloheptatrienylmethane durch Säuren zum Tropylium-Ion und Enol ist bereits von *Conrow*¹⁰⁾ nachgewiesen worden. Eine unserer Reaktion nahekommende Fragmentierung in saurer Lösung wurde von *Patai und Dayagi*¹¹⁾ beim Tritylmalodinitril beobachtet, bei welchem ebenfalls eine N -Protonierung der Nitrilgruppe und Fragmentierung zur „Enolform“ des Malodinitrils angenommen wurde.

Schema 1



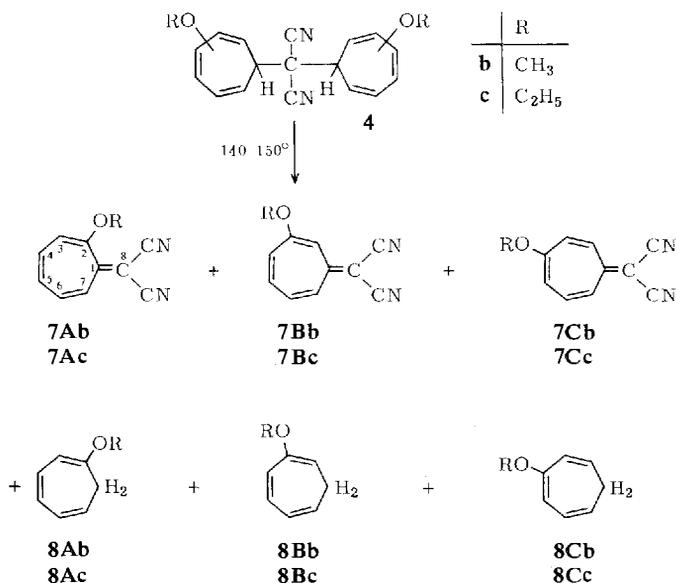
Thermolyse der Bis-cycloheptatrienyl-malodinitrile

Erhitzt man das farblose Gemisch der stellungsisomeren Bis-[methoxycycloheptatrienyl]-malodinitrile etwas über den Schmelzpunkt ($140-150^\circ$), so färbt es sich rot. Die Schmelze wird wieder fest und schmilzt bei höherer Temperatur erneut. Dasselbe thermische Verhalten haben *Nozoe* und *Mitarbb*.⁵⁾ beim Di-[cycloheptatrien-(2.4.6)-yl]-malodinitril beobachtet, das sich bei $140-150^\circ$ zu 8.8-Dicyanheptafulven (**3**) und Cycloheptatrien zersetzt. Ein Thermolyseversuch in präparativem

10) *K. Conrow*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5461 (1959).

11) *S. Patai und S. Dayagi*, J. chem. Soc. [London] **1962**, 726.

Maßstab zeigte, daß aus dem **4b**-Gemisch die drei isomeren Methoxy-dicyanheptafulvene **7Ab**, **7Bb** und **7Cb** neben den Methoxycycloheptatrienen **8Ab**, **8Bb** und **8Cb** entstehen.



Die drei Methoxy-dicyanheptafulvene ließen sich chromatographisch trennen. Das Gemisch bestand zu 82% aus **7Cb**, 12% aus **7Bb** und 6% aus **7Ab**. Bei den Methoxycycloheptatrienen dominierte laut ¹H-NMR-Spektrum^{12a)} und Gaschromatogramm jedoch **8Ab** (70%) vor **8Cb** (23%) und **8Bb** (7%). Die Produktverteilung der Methoxycycloheptatriene entspricht etwa der durch 1,5-Hydridverschiebung hervorgerufenen Gleichgewichtszusammensetzung bei der Reaktions-temperatur 140–150°¹²⁾.

Analog setzte sich das Gemisch der Bis-[äthoxycycloheptatrienyl]-malodinitrile beim Erhitzen auf 140–150° zu einer Mischung der Äthoxy-dicyanheptafulvene **7Ac**, **7Bc**, **7Cc** und der Äthoxycycloheptatriene **8Ac** und **8Cc** um. Das Isomere **8Bc** scheint jedoch nicht oder nur in Spuren vorhanden zu sein. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum^{12a)} errechnete sich ein Gehalt von 85% **8Ac**, und 15% **8Cc**, was wiederum etwa die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches ist^{12a)}. Auf eine chromatographische Auftrennung der Äthoxy-dicyanheptafulvene wurde verzichtet. Durch fraktionierendes Umkristallisieren aus Äthanol ließ sich jedoch aus dem 7-Isomerengemisch **7Cc** rein isolieren.

2-Methoxy-8.8-dicyan-heptafulven (**7Ab**) ist bereits von *Nakao* et al.¹³⁾ in geringer Ausbeute als Nebenprodukt bei der Reaktion von 2-Methoxy-tropon-imin und Malodinitril erhalten worden. Es war mit der zum Schluß eluierten Komponente unseres Isomerengemisches identisch. Die Strukturzuordnung der beiden anderen

¹²⁾ ^{12a)} *T. Nozoe* und *K. Takahashi*, Bull. chem. Soc. Japan **38**, 665 (1965); ^{12b)} *E. Weth* und *A. S. Dreiding*, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 59; ^{12c)} *D. G. Lindsay* und *C. B. Reese*, Tetrahedron [London] **21**, 1673 (1965).

¹³⁾ *H. Nakao*, *N. Soma* und *G. Sunagawa*, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **13**, 828 (1965).

Isomeren erfolgte durch NMR-Spektroskopie bei 100 MHz¹⁴). Obwohl eine vollständige Spektren-Analyse bisher noch nicht vorliegt, ist die Zuordnung eindeutig: Das ¹H-NMR-Spektrum von **7Cb** zeigt bei τ 3.35 eine Hälfte eines AB-Systems ($J \approx 9$ Hz) der Protonen 2-H und 3-H, wobei jeder Peak durch Fernkopplung aufgespalten ist. Für **7Bb** ist ein ebenfalls durch Fernkopplung verbreitertes „Singulett“ bei τ 3.35 charakteristisch.

Bis-[4-chlor-cycloheptatrien-(2.4.6-yl)]-malodinitril (**4Ca**) verhielt sich bei der Thermolyse eigenartigerweise anders als die Alkoxy-Derivate: es entstand kein Chlor-dicyanheptafulven, sondern unsubstituiertes 8.8-Dicyan-heptafulven (**3**). Als weiteres Spaltprodukt wurde außer einer schwarzen, verkohlten Masse lediglich Chlorwasserstoff festgestellt.

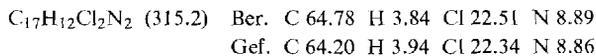
Herrn Prof. *H. Bredereck* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Hilfe. Die *Deutsche Shell Chemie* unterstützte uns in dankenswerter Weise durch Chemikalienspenden. Den Herren cand. chem. *R. Laible* und *W. Rettig* möchten wir für ihre präparative Mitarbeit danken.

Beschreibung der Versuche

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 oder T 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard), die Elektronenspektren mit dem Cary Modell 14 aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

Umsetzung von Chlortropyliumchlorid mit Malodinitril

a) Einer Lösung von *Chlortropyliumchlorid* (**2a-Cl**) (aus 2.00 g, 18.9 mMol, *Tropon*)¹⁵) in 15 ccm absol. Dichlormethan ließ man unter Eiskühlung 1.49 g (22.6 mMol) *Malodinitril* in 5 ccm Methylenchlorid, darauf 3.82 g *Triäthylamin* zutropfen. Man rührte 30 Min. bei Raumtemp., schüttelte zweimal mit Wasser aus, trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der braune, ölige Rückstand wurde an neutralem Aluminiumoxid (Merck, Akt.-St. I) mit Benzol chromatographiert. Aus den beiden ersten, blaßgelben Fraktionen erhielt man nach Umkristallisieren aus Äthanol 0.53 g (9%) *Bis-[4-chlor-cycloheptatrien-(2.4.6-yl)]-malodinitril* (**4Ca**) in blaßgelben Kristallen vom Zers.-P. 129–131°.



Die folgenden, orangefarbenen Fraktionen enthielten *8.8-Dicyan-heptafulven* (**3**), das durch präparative Dünnschichtchromatographie an Aluminiumoxid (Merck PF₂₅₄) mit Benzol gereinigt und aus Äthanol umkristallisiert wurde. Ausb. 61 mg (2%) orangerote Nadeln vom Schmp. 194–196° (Lit.⁵): 199–200°), nach Dünnschichtchromatogramm und Elektronenspektrum identisch mit authent. **3**⁵).

b) Aus 1.00 g (9.45 mMol) *Tropon* und *Phosgen* bereitetes *Chlortropyliumchlorid*¹⁵) wurde in absol. Dichlormethan wie bei a) mit 0.312 g (4.72 mMol) *Malodinitril* und 1.32 g *Triäthylamin* umgesetzt. Bei der Chromatographie des öligen Produktes an Aluminiumoxid mit Benzol isolierte man 0.62 g (42%) **4Ca** neben 41 mg (5%) **3**.

¹⁴) Für die Aufnahme und Interpretation der 100-MHz-¹H-NMR-Spektren danken wir Herrn Prof. *H. Günther* und Mitarbeitern, Univ. Köln.

¹⁵) *B. Föhlich*, *P. Bürgle* und *D. Krockenberger*, Chem. Ber. **101**, 2717 (1968).

8,8-Dicyan-heptafulven (3) (das Verfahren von *Hafner* et al.³⁾ wurde leicht abgewandelt): Zu einer siedenden Lösung von 0.66 g (10 mMol) *Malodinitril* in 10 ccm absol. 1,2-Dichloräthan tropfte man unter Rühren gleichzeitig 2.08 g (10 mMol) *Methoxytropyliumtetrafluorborat (2b-BF₄)*¹⁾ in 100 ccm 1,2-Dichloräthan sowie 1.35 g (13.5 mMol) *Triäthylamin* in 50 ccm Dichloräthan in etwa äquimol. Portionen zu. Nach kurzer Zeit trat eine dunkelrote Farbe auf. Man erhitze noch 2 Stdn. zum Sieden, wusch die dunkelrote Lösung zweimal mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verjagt und der feste, braune Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: 0.99 g (65 %) orangerote Nadeln vom Schmp. 198–200°; nach Misch-Schmp. und Dünnschichtchromatogramm mit **3**⁵⁾ identisch.

[2-, 3- und 4-Methoxy-cycloheptatrien-(2.4.6)-yl]-malodinitril (1Ab + 1Bb + 1Cb): Zu einer Lösung von 4.16 g (20 mMol) *Methoxytropyliumtetrafluorborat*¹⁾ und 1.32 g (20 mMol) *Malodinitril* in 40 ccm absol. Dichlormethan wurden bei –40° langsam 2.0 g (20 mMol) *Triäthylamin* getropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich gelb bis gelborange. Nach 1/2stdg. Rühren bei –40° wurde mit Eiswasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer hinterblieben 3.65 g eines orangeroten zähen Öls, das durch Chromatographie an Aluminiumoxid basisch (Merck, Akt.-St. III) mit Benzol gereinigt wurde: 3.20 g (85 %) hellrotes Öl.

C₁₁H₁₀N₂O (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.05 Gef. C 70.73 H 5.44 N 15.28

Dehydrierung des Methoxycycloheptatrienylmalodinitril-Gemischs. 2-, 3- und 4-Methoxy-8,8-dicyan-heptafulven (7Ab, 7Bb und 7Cb): Das aus 2.08 g (10 mMol) **2b-BF₄**, 0.66 g (10 mMol) *Malodinitril* und 1.0 g (10 mMol) *Triäthylamin* nach vorstehender Methode dargestellte *Methoxycycloheptatrienylmalodinitril-Gemisch* wurde in 50 ccm absol. Toluol mit 2.27 g (10 mMol) *2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon-(1.4)*¹⁶⁾ 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der dunkelbraune Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal mit Benzol ausgekocht. Toluol- und Benzol-Lösungen wurden eingeeengt und an Kieselgel (Merck) mit Benzol/Essigester (5 : 1) chromatographiert. Man eluierte zuerst **7Bb** (180 mg, 10%), dann **7Cb** (400 mg, 22%) und zuletzt **7Ab** (330 mg, 18%). Die *Heptafulvene* wurden aus Äthanol umkristallisiert und durch Vergleich der Elektronenspektren und Dünnschichtchromatogramme mit den unten beschriebenen Substanzen identifiziert.

Umwandlung der Methoxycycloheptatrienylmalodinitrile in 8,8-Dicyan-heptafulven (3): Eine Lösung von 0.615 g (3.3 mMol) *Methoxycycloheptatrienylmalodinitril-Gemisch* in 15 ccm absol. 1,2-Dichloräthan wurde mit 50 mg *Triäthylammoniumchlorid* zum Rückfluß erhitzt, wobei die Farbe sehr schnell von orange nach tiefrot umschlug. Dünnschichtchromatographisch konnte man die Abnahme der Ausgangs-Malodinitrile und die Bildung von **3** gut verfolgen. Nach etwa 2 Stdn. war die Umwandlung vollständig. Man wusch zweimal mit Wasser und trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat. Der nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende orangerote Feststoff (500 mg) wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 380 mg (75 %) **3** vom Schmp. 196–199°, identisch mit authent. Substanz⁵⁾.

Bis-[methoxycycloheptatrienyl]-malodinitril-Gemisch (4Ab + 4Bb + 4Cb)

a) Zur Lösung von 2.2 g (10 mMol) *Methoxytropyliumperchlorat (2b-ClO₄)*⁴⁾ oder der entsprechenden Menge *Methoxytropyliumtetrafluorborat (2b-BF₄)*¹⁾ und 0.33 g (5 mMol) *Malodinitril* in 20 ccm absol. Acetonitril tropfte man bei 0° langsam 2.0 g (20 mMol) *Triäthylamin*. Die Lösung färbte sich gelb bis orange-gelb. Nach 2stdg. Rühren wurde zweimal mit Eiswasser gewaschen, die organ. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel bei 0–10° abgezogen und der Rückstand mit etwas Methanol digeriert, worauf sich

¹⁶⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1, S. 215, J. Wiley and Sons, New York 1967.

farblose Kristalle bildeten. Man saugte ab und wusch mit Methanol. Die Substanz (1.3 g, 85%) war analysenrein; Schmp. 121–123°.

$C_{19}H_{18}N_2O_2$ (306.4) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.15 Gef. C 74.30 H 5.89 N 9.00

b) Zu 2.4 g (13 mMol) *Methoxycycloheptatrienylmalodinitril*-Gemisch (**1Ab** + **1Bb** + **1Cb**) und 2.9 g (14 mMol) **2b**-BF₄ in 70 ccm absol. Dichlormethan wurden bei –40° langsam 1.4 g (14 mMol) *Triäthylamin* getropft. Nach 30 Min. Rühren bei –40° wurde wie bei a) aufgearbeitet. Ausb. 3.2 g (80%) vom Schmp. 121–123°, identisch mit der nach a) dargestellten Substanz.

Äthoxycycloheptatrienylmalodinitril-Gemisch (**1Ac** + **1Bc** + **1Cc**): Zu 0.99 g (15 mMol) *Malodinitril* in 5 ccm absol. 1,2-Dichlor-äthan wurden bei –30° gleichzeitig 3.33 g (15 mMol) **2c**-BF₄³⁾ sowie 1.50 g (15 mMol) *Triäthylamin* in je 30 ccm Dichloräthan getropft; das Gemisch färbte sich orangerot. Nach 1/2stdg. Rühren bei –30° wusch man zweimal mit Eiswasser, trocknete die organ. Phase über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unterhalb +10° ab. Das hellrote Öl wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol gereinigt: 1.65 g (55%) hellrote, zähe Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃): τ 3.3–4.8 m, 5H (olefin. Protonen am Cycloheptatrienylring); 5.8 bis 6.5 m, 4H (Äthoxy-CH₂ + 1-H + CH(CN)₂); 8.65 t, J = 7 Hz, 3H (CH₃).

$C_{12}H_{12}N_2O$ (200.2) Ber. C 71.98 H 6.04 N 13.09 Gef. C 71.58 H 5.93 N 14.45

Bis-[äthoxycycloheptatrienyl]-malodinitril-Gemisch (**4Ac** + **4Bc** + **4Cc**): Einer Lösung von 3.55 g (16 mMol) **2c**-BF₄³⁾ und 0.53 g (8 mMol) *Malodinitril* in 15 ccm absol. Dichlormethan wurden bei –15 bis –20° 2.0 g (20 mMol) *Triäthylamin* zugetropft. Nach 1stdg. Rühren wurde zweimal mit Eiswasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der nach Abziehen des Methylenchlorids unterhalb +10° hinterbliebene Rückstand mit Äthanol digeriert. Die analysenreinen, hellgrauen Kristalle wurden abgesaugt und mit Äthanol gewaschen: 2.2 g (82%) vom Schmp. 93°.

$C_{21}H_{22}N_2O_2$ (334.4) Ber. C 75.42 H 6.63 N 8.38 Gef. C 75.35 H 6.48 N 8.27

Thermische Zersetzung der Bis-[methoxycycloheptatrienyl]-malodinitrile (**4Ab**–**4Cb**). 2-, 3- und 4-Methoxy-8,8-dicyan-heptafulven (**7Ab**, **7Bb** und **7Cb**): In einer Sublimationsapparatur mit angeschlossener Kühlfalle wurden 3.5 g (11.4 mMol) Gemisch **4Ab** + **4Bb** + **4Cb** auf 140–150° erhitzt. Die Schmelze verfärbt sich über orange nach tiefrot. Nach 30 Min. Erhitzen kondensierte man bei 100°/10^{–3} Torr flüchtige Reaktionsprodukte in der Kühlfalle. Die dort angesammelte farblose Flüssigkeit wurde bei 67–69°/15 Torr destilliert: 0.95 g (68%) *Methoxycycloheptatrien*-Gemisch. Nach NMR-Spektrum^{12a)} und Gaschromatogramm war die Zusammensetzung 70% **8Ab**, 7% **8Bb** und 23% **8Cb**.

$C_8H_{10}O$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.83 H 7.99

Der nach Kondensieren der Methoxycycloheptatriene hinterbliebene Rückstand wurde bei 140–150°/10^{–3} Torr sublimiert: 1.45 g (69%) orangerotes Pulver, das laut Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Benzol/Essigester 5:1) aus 3 Komponenten bestand. 0.70 g des Gemischs wurden an Kieselgel (Merck) mit Benzol/Essigester (5:1) chromatographiert und die drei *Methoxy-dicyanheptafulvene* in der Reihenfolge **7Bb**, **7Cb**, **7Ab** eluiert.

Die erste Fraktion (75 mg) wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert: 25 mg orangerote Nadeln (**7Bb**) vom Schmp. 189–190°.

UV (Äthanol): λ_{max} 232 nm (lg ε 3.98), 270 (4.16), 277 (4.17), 382 (4.37), 390 (4.36).

100-MHz-¹H-NMR (DMSO-d₆): τ 2.55–3.20 m, 4H; 3.35 verbreitertes „Singulett“, 1H; 6.14 s, 3H (CH₃O).

$C_{11}H_8N_2O$ (184.2) Ber. C 71.72 H 4.38 N 15.21 Gef. C 71.54 H 4.44 N 15.04

Die zweite Fraktion (0.55 g) wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.52 g orangerote Nadeln (**7Cb**) vom Schmp. 199–201°.

UV (Äthanol): λ_{\max} 232 nm ($\lg \epsilon$ 4.07), 279 (3.89), 416 (4.48).

100-MHz-¹H-NMR (DMSO-d₆): τ 2.5–3.1 m, 4H; 3.35 doppeltes Dublett, $J \approx 9$ Hz, 1H; 6.19 s 3H (CH₃O).

C₁₁H₈N₂O (184.2) Ber. C 71.72 H 4.38 N 15.21 Gef. C 71.86 H 4.41 N 15.26

Die dritte Fraktion (35 mg) war nach Dünnschichtchromatogramm und Elektronenspektrum mit dem auf anderem Weg¹³⁾ dargestellten 2-Methoxy-8.8-dicyan-heptafulven (**7Ab**) identisch. Schmp. 197–200° (Lit.¹³⁾: 206°).

UV (Äthanol): λ_{\max} 241 nm ($\lg \epsilon$ 4.06) 272 (4.25) 419 (4.35).

100-MHz-¹H-NMR (DMSO-d₆): τ 2.5–3.15 m, 5H; 6.04 s, 3H (CH₃O).

Thermische Zersetzung von Bis-[äthoxycycloheptatrienyl]-malodinitril: Aus 1.15 g des Malodinitril-Gemischs erhielt man nach dem vorstehenden Verfahren 0.30 g (64%) Äthoxycycloheptatrien-Gemisch, das nach dem NMR-Spektrum^{12a)} aus ca. 85% **8Ac** und 15% **8Cc** bestand. Sdp.₁₃ 35–37°.

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.46 H 8.64

Durch Sublimation des nichtflüchtigen Anteils erhielt man 0.35 g (52%) einer Mischung dreier Äthoxy-8.8-dicyan-heptafulvene (**7Ac** + **7Bc** + **7Cc**) (Dünnschichtchromatogramm). Durch Umkristallisieren des Sublimats aus Äthanol isolierte man chromatographisch reines 4-Äthoxy-8.8-dicyan-heptafulven (**7Cc**) in roten Kristallen vom Schmp. 173–174°.

UV (Äthanol): λ_{\max} 231 nm ($\lg \epsilon$ 4.05), 278 (3.89), 416 (4.46).

C₁₂H₁₀N₂O (198.2) Ber. C 72.71 H 5.09 N 14.13 Gef. C 72.80 H 5.08 N 14.12

*Thermische Zersetzung des Bis-[4-chlor-cycloheptatrien-(2.4.6)-yl]-malodinitrils (**4Ca**):* Beim Erhitzen von 0.29 g (0.92 mMol) **4Ca** auf 140–150°/0.01 Torr analog den beiden vorstehenden Verfahren isolierte man nach Sublimation 94 mg 8.8-Dicyan-heptafulven (**3**). Aus Äthanol 63 mg (44%) orangerote Nadeln vom Schmp. 199–202°, identisch mit authent.⁵⁾ **3**. Als flüchtiges Spaltprodukt wurde nur *HCl* nachgewiesen.

[71/71]