

Synthese polycyclischer Azulene

Christian Jutz,* Erich Schweiger¹⁾, Hans-Georg Löbering, Alexander Kraatz und Wolfgang Kosbahn

Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

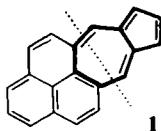
Eingegangen am 18. März 1974

Kondensation von 6-Dimethylamino-2-(dimethyliminoethyl)fulven-perchlorat (**2**) mit aciden Dreikohlenstoffkomponenten, wie z. B. Glutaconsäure-diäthylester (**3c**), führt zu tiefenfarbigen Polyenaminen, die beim Erwärmen unter Dimethylamin-Abspaltung zu im Siebenring substituierten Azulenen **5** cyclisieren. Analog erhält man aus **2** mit 2-Methylchromon, 1-Acenaphthenon und Fluoren die polycyclischen Verbindungen **7**, **8** und **11**. Ein zu **11** isomerer, azulenoide Kohlenwasserstoff **15a** wurde nach einer Ziegler-Hafner-Synthese von 1-Acenaphthenon aus aufgebaut. Für **11** und **15a** wurden nach der semiempirischen SCF LCAO MO + CI-Methode quantenchemische Berechnungen ausgeführt.

Synthesis of Polycyclic Azulenes

The condensation of 6-dimethylamino-2-(dimethyliminoethyl)fulvene perchlorate (**2**) with acidic three-carbon components, e. g. diethyl glutaconate (**3c**), leads to the formation of deeply coloured polyeneamines. These cyclize on heating with elimination of dimethylamine to yield azulenes substituted in the seven-membered ring. In an analogous manner from 2-methylchromone, 1-acenaphthenone, and fluorene with **2** the polycyclic compounds **7**, **8**, and **11** were prepared. The azulenoide hydrocarbon **15a**, isomeric with **11**, was synthesized from 1-acenaphthenone by the Ziegler-Hafner method. Quantum-chemical calculations on **11** and **15a** were carried out by means of the semiempirical SCF LCAO MO + CI method.

Die Synthese des Azuleno[5,6,7-*cd*]phenalens (**1**)²⁾ beinhaltet den Aufbau eines Azulensystems aus 7 Kohlenstoffatomen des cyclischen Heptamethinium-Salzes **2** und 3 Kohlenstoffatomen des Phenalens. Bei der nahe verwandten Azulensynthese nach Ziegler-Hafner³⁾ wird das Azulengerüst aus 5 Kohlenstoffatomen des Cyclopentadiens und 5 Kohlenstoffatomen eines Pentamethinium-Salzes bzw. anderen Derivaten des Glutacondialdehyds gebildet.



¹⁾ Teil der Dissertation E. Schweiger, Techn. Univ. München 1973.

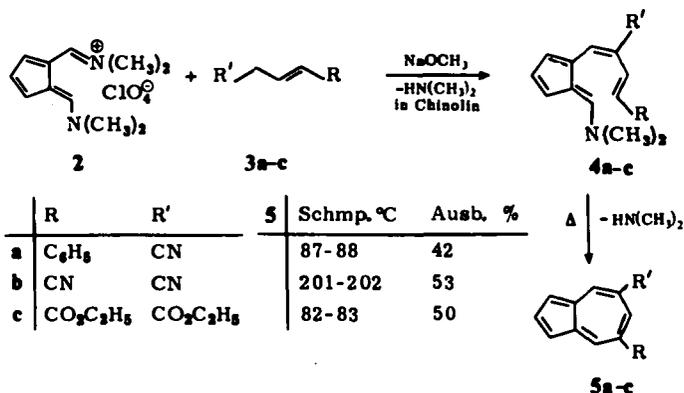
²⁾ Chr. Jutz und R. Kirchlechner, *Angew. Chem.* **78**, 493 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 516 (1966); Chr. Jutz, R. Kirchlechner und H.-J. Seidel, *Chem. Ber.* **102**, 2301 (1969); N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon, J.-P. Hoeffinger und Chr. Jutz, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 2514.

³⁾ K. Ziegler und K. Hafner, *Angew. Chem.* **67**, 301 (1955); K. Hafner, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 79 (1957); K. Hafner und K.-D. Asmus, *ebenda* **671**, 31 (1964).

Bei beiden Synthesen erfolgt der thermolytische Ringschluß von einem fulvenoiden, tieffarbigem Decapentaen aus, als electrocyclische 10π -Reaktion mit Eliminierung⁴⁾, wie wir sie analog für 6π -Cyclisierungen zu benzoiden Aromaten und Heteroaromaten aus geeigneten Hexatrienen annehmen⁵⁾.

Im 7-Ring substituierte Azulene

Entsprechend dem Aufbau von **1** kondensieren geeignete 3-Kohlenstoff-Komponenten, nämlich stabilisierte Allyl-Anionen, wie sie durch Deprotonierung mittels Natrium-methylat aus Cinnamylcyanid (**3a**), Glutaconsäuredinitril (**3b**) und Glutaconsäure-diäthylester (**3c**) gebildet werden, mit dem Heptamethin-Salz **2**⁶⁾ zu tiefroten Aminofulven-Derivaten (**4a–c**), auf deren Isolierung wir wegen ihrer Luft- und Lichtempfindlichkeit verzichtet haben. Als cyclisierbare Decapentaene gehen diese beim Erhitzen unter Dimethylamin-Abspaltung in die Azulene **5a–c** über. Die erforderliche Thermolysetemperatur liegt dabei für **4c** noch unter 100°C , für **4b** werden dagegen 160°C und für **4a** 180°C benötigt.



Limitierender Faktor bei dieser Azulensynthese ist vor allem der Kondensations-schritt zu Decapentaenen vom Typ **4**. Das Kation **2** ist ein relativ starkes Elektrophil und wird durch starke Basen, also auch Alkoholate, irreversibel angegriffen. Ist die 3-Kohlenstoff-Komponente nur sehr schwach acid oder sterisch anspruchsvoll, so kommt ihr Anion nicht mehr zum Zug. Während z. B. lineare Polymethinium-Salze, wie **19a, b**, glatt und in hohen Ausbeuten mit Benzylcyaniden und Naphthylaceton-

4) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 820 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 804 (1969).

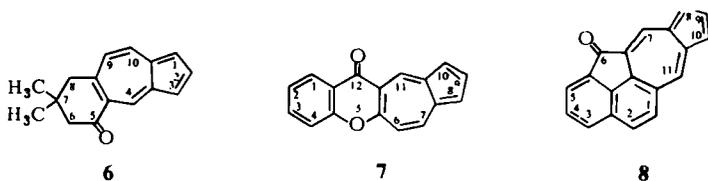
5) Chr. Jutz und R.-M. Wagner, *Angew. Chem.* **84**, 299 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 315 (1972); G. Märkl und H. Baier, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4379.

6) Formylierungsprodukte des Cyclopentadiens und Aminofulvens, wie **2**, sind vielfach synthetisch verwendet und auch zum Aufbau azulenoider Verbindungen eingesetzt worden: K. Hafner und K.-H. Vöpel, *Angew. Chem.* **71**, 672 (1959); K. Hafner, ebenda **72**, 574 (1960); K. Hafner und M. Kreuder, ebenda **73**, 657 (1961); Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **25**, 1313 (1960); 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., Int. Ed. Engl.* **2**, 123 (1963); U. Müller-Westerhoff und K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4341.

trilen in Gegenwart von Natriummethylat reagieren, waren Kondensationsversuche dieser Verbindungen mit dem Salz **2** unter den verschiedensten Bedingungen erfolglos.

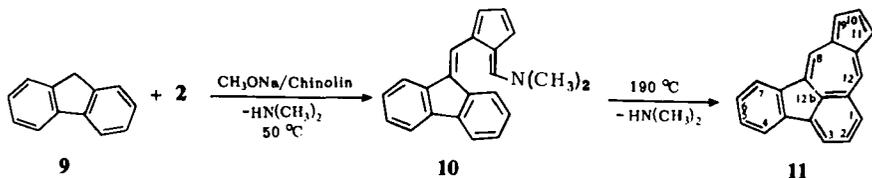
Polycyclische Azulene

Aus Isophoron, bei dem nicht die sterisch abgeschirmte α -Methylengruppe, sondern die zur Carbonylgruppe vinyloge Methylgruppe reagiert⁷⁾, erhält man mit **2**, wenn auch nur in 15proz. Ausbeute, das in blauviolettten Nadeln kristallisierende 7,7-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenz[*f*]azulen-5-on (**6**). Interessant ist das aus dem acideren 2-Methylchromon mit **2** in 43proz. Ausbeute isolierte Azuleno[6,5-*b*]chromen-12-on (**7**). Es kristallisiert in rotbraunen Nadeln und zeigt eine blaß gelborange Lösungsfarbe. Dennoch stehen die spektroskopischen Daten in Übereinstimmung mit einem Azulen der Struktur **7**. Auch 1-Acenaphthenon kondensiert mit **2** zu einem violettrotten, fulvenoiden Enaminketon, das bei 180°C in 73proz. Ausbeute zum Azuleno[5,6,7-*bc*]acenaphthylen-6-on (**8**), einer in graugrünen Nadeln kristallisierenden Verbindung, cyclisiert.



Azulenofluorene

Vinyloge Formamidinium-Salze kondensieren unter der Wirkung von Natriummethylat mit Fluoren (**9**) und Benzofluorenen zu farbigen Aminofulvenen⁸⁾. Analog bildet auch das Heptamethinium-Salz **2** mit Fluoren (**9**) ein luft- und lichtempfindliches Enamin **10**, das in ziegelroten Nadeln mit 48proz. Ausbeute isoliert werden kann. Bei 190°C tritt unter Dimethylamin-Abspaltung Ringschluß zu dem in graugrünen Nadeln kristallisierenden Azuleno[5,6,7-*jk*]fluoren (**11**)⁹⁾ ein. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, Kondensation und Thermolyse im Eintopfverfahren unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff durchzuführen. Die thermische Cyclisierung des isolierten **10** führte neben extensiver Polymerenbildung teilweise auch zu strukturell nicht geklärten, grünen Kohlenwasserstoffen (unerwünschte Radikalreaktionen).



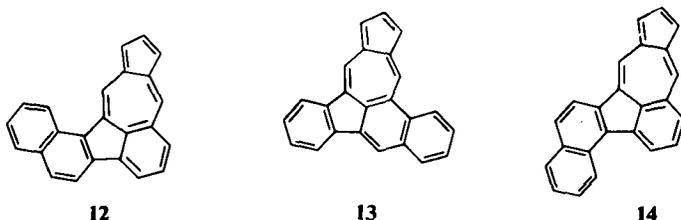
⁷⁾ R. Lemke, Chem. Ber. **103**, 1168 (1970).

⁸⁾ Chr. Jutz und H. Amschler, Chem. Ber. **97**, 331 (1964).

⁹⁾ U. Müller-Westerhoff hat unabhängig auf gleichem Weg **11** synthetisiert (Privatmittel.).

Mit **2** kondensieren auch die Benzofluorene zu tieffarbigen Enaminen, Benzoderivaten von **10**, die sich zu den hexacyclischen Azulenen **12**–**14** cyclisieren lassen. Aus Benzo[*a*]fluoren kann erwartungsgemäß nur das, in graphitglänzenden Nadeln kristallisierende Azuleno[5,6,7-*jk*]benzo[*a*]fluoren (**12**) entstehen.

Aber sowohl das Enamin des Benzo[*b*]fluorens als auch des Benzo[*c*]fluorens kann formal den Ringschluß in zwei verschiedenen Richtungen, in Anellierung zum Naphthalin- bzw. Benzolkern des Fluorensystems erleiden.



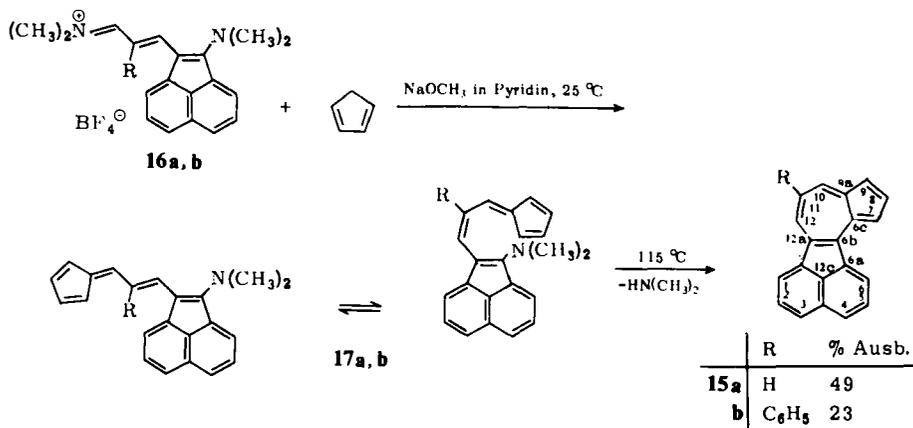
Die hier postulierte Struktur eines Azuleno[5,6,7-*jk*]benzo[*h*]fluorens (**13**) für das in feinen, hellgrünen Nadeln vom Schmp. 259°C kristallisierende Azulen aus Benzo[*b*]fluoren und eines Azuleno[5,6,7-*jk*]benzo[*c*]fluorens (**14**) für das in feinen, kupferfarbenen Nadeln vom Schmp. 190°C kristallisierende Azulen aus Benzo[*c*]fluoren ergibt sich aus der Abschätzung der verschiedenen Lokalisierungsenergien L_r für den Cyclisierungsschritt nach einer Hückel-MO-Rechnung Nullter-Ordnung. Danach sollte der alternative Ringschluß des vom Benzo[*b*]fluoren abgeleiteten Enamins zu einem Azuleno[5,6,7-*jk*]benzo[*b*]fluoren anstatt zu **13** beispielsweise eine um ca. 5.5 kcal höhere Aktivierungsenergie erfordern. Ähnliches gilt auch für die Bildung von **14**. Wir haben bei den Cyclisierungen auch nie Spuren eines zweiten Isomeren feststellen können. Die gegebene theoretische Begründung kann freilich einen exakten Strukturbeleg von **13** und **14** nicht ersetzen. Bei der analogen 6 π -Cyclisierung mit Eliminierung der mit **10** verwandten Dimethylaminoallyliden-Derivate von Benzofluorenen erhält man ausschließlich nur die, von der Theorie vorausgesagten Benzofluoranthene¹⁰⁾, die, zum Teil literaturbekannt, durch ihre charakteristischen Elektronenspektren identifiziert werden können. Wir sehen darin eine starke Stütze für unsere Strukturzuordnungen.

Azuleno[4,5-*a*]acenaphthylen

Im Kohlenwasserstoff **11** (natürlich auch in **12**–**14**) und seinem Isomeren, dem Azuleno[4,5-*a*]acenaphthylen (**15a**), liegen Kombinationen zweier nichtalternierender Systeme mit einem ungeradzahligem Perimeter aus 19 Kohlenstoffatomen vor. Bei der Einteilung der Atomorbitale in einen besternten und einen unbesternten Satz resultieren in **11** und **15a** mindestens zwei Bindungen zwischen Atomorbitalen, die dem gleichen Satz angehören.

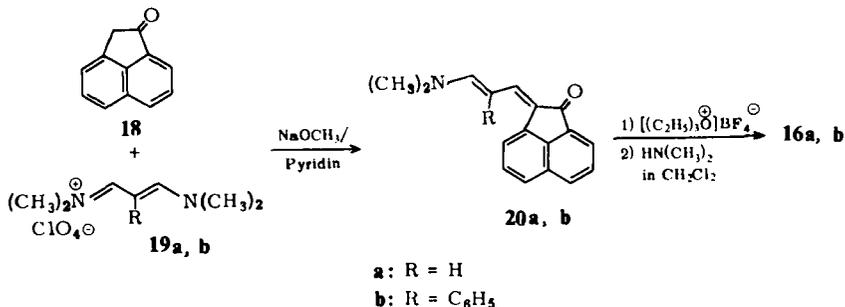
Der Aufbau von **15a,b** gelingt zufriedenstellend nach einer Variante der Ziegler-Hafner-Synthese: Kondensation des Pentamethinium-Salzes **16a,b** mit Cyclopentadien/Natriummethylat in Pyridin zum tiefvioletten Aminofulven **17a,b**, das beim Erhitzen

¹⁰⁾ Chr. Jutz, A. Kraatz und H.-M. Wagner, in Vorbereitung.



der Reaktionslösung auf 115°C unter Dimethylamin-Abspaltung zu dem, in olivgrünen, glänzenden Blättchen kristallisierenden Kohlenwasserstoff **15a** bzw. dessen 11-Phenylderivat **15b**, das als gelbgrünes Kristallpulver erhalten wird, cyclisiert.

Die Kondensation von 1-Acenaphthenon (**18**) mit 3-(Dimethylamino)acrolein-diäthylacetal¹¹⁾ oder den Trimethinium-perchloraten **19a,b** mittels Natriummethylat liefert mit 80 bzw. 95proz. Ausbeute die 2-[3-(Dimethylamino)allylidene]-1-acenaphthenone **20a,b**, die sich mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat und Dimethylamin glatt in **16a,b** umwandeln lassen.



Die gelungene Synthese von **15** veranlaßte uns, das formal ähnliche 4,5-Diphenylazulen (**23a**) und auch 5-Methyl-4-phenylazulen (**23b**) nach *Ziegler-Hafner* aufzubauen. Die dazu benötigten Pentamethinium-Salze **21a,b** können in Analogie zu **16** bequem, vom Desoxybenzoin bzw. Propiophenon ausgehend, durch Kondensation mit 3-(Dimethylamino)acrolein-diäthylacetal über 5-Dimethylamino-2,4-pentadien-1-one dargestellt werden.

Bei Zugabe von Natriummethylat kondensieren **21a,b** in Chinolin rasch mit Cyclopentadien zu den tiefroten Aminofulvenen **22a,b**, die unterschiedlich zu **17** erst bei

¹¹⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und D. Zeyfang, *Angew. Chem.* **77**, 219 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 242 (1965); H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang und K.-H. Hirsch, *Chem. Ber.* **101**, 4036 (1968); H. Bredereck, F. Effenberger, K.-H. Hirsch und D. Zeyfang, *ebenda* **103**, 222 (1970).

Singulett mit $\tau = 1.39$ und 1.58 werden durch 12-H oder 8-H verursacht. Nach Aussage der Rechnung (Moleküldiagramm von 11) ist die Überschuß- π -Elektronendichte ($1 - P_{\text{w}}$) in Stellung 12 signifikant geringer als in Stellung 8, andererseits zeigen „Bay“-Protonen, wie 8-H meist eine zusätzliche Entschirmung. Auch das scharfe Doppeldublett mit $\tau = 1.93$ sollte dann dem Fluorenproton 1-H und nicht 7-H zuzuordnen sein. Durch zusätzliche p -Kopplung müßte 7-H eine erkennbare Verbreiterung der Signale aufweisen.

Elektronenspektren

Die Lage des langwelligen ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ -Überganges der Azulene 5a–c und 6 (Abb. 1) sollte sich nach der Plattnerschen Verschiebungsregel berechnen lassen¹²⁾. Man bezieht sich auf das intensivste Maximum der in mehrere Schwingungsbanden ge-

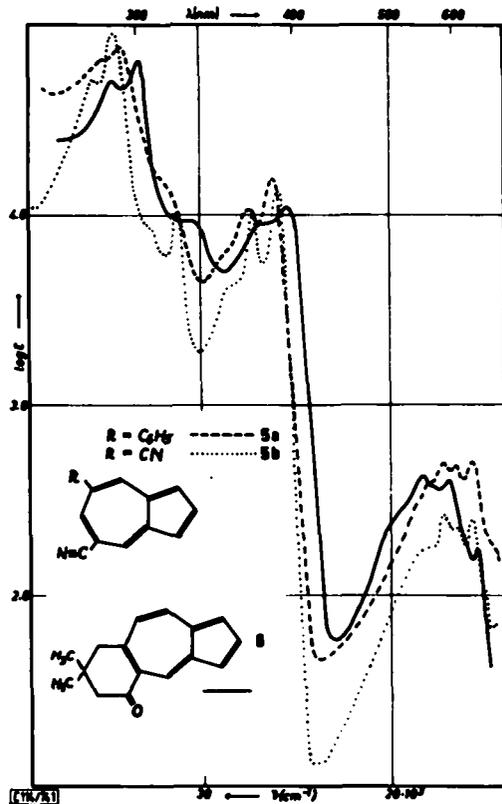


Abb. 1. Elektronenspektren von 7-Phenyl-5-azulencarbonitril (5a), 5,7-Azulendicarbonitril (5b) und 7,7-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenz[f]azulen-5-on (6) in CH_2Cl_2

gliederten Absorption = 580 nm, $\tilde{\nu}^0 = 17\,240\text{ cm}^{-1}$, des unsubstituierten Azulens und benutzt als Inkremente $\Delta\tilde{\nu}^0_{\text{max}} = \tilde{\nu}_{\text{max}} - \tilde{\nu}^0$. Mit $\Delta\tilde{\nu}^0 = +405\text{ cm}^{-1}$ für eine

¹²⁾ E. Heilbronner, in D. Ginsburg, Non-benzenoid aromatic Compounds, S. 224–245, Interscience, New York-London 1959.

Äthoxycarbonylgruppe in 5-Stellung, Additivität vorausgesetzt, ist die Lage des Hauptmaximums von **5c** bei $17240 + 810 \text{ cm}^{-1} = 18050 \text{ cm}^{-1} = 554 \text{ nm}$ zu erwarten. Mit λ_{max} 556 nm gemessen, ist das eine gute Übereinstimmung.

Für die 5-Nitrilgruppe ist wohl ein ähnliches Inkrement wie für eine Alkoxy-carbonylgruppe zu erwarten. Setzt man daher in **5a** für die 7-Phenylgruppe $\Delta\tilde{\nu}^0 = -405 \text{ cm}^{-1}$ und für die 5-Nitrilgruppe $\Delta\tilde{\nu}^0 = +350 \text{ cm}^{-1}$, so wird gerade das gemessene Maximum mit 582 nm erreicht. Ganz unerwartet ist jedoch der Befund, daß das Dinitril **5b** mit λ_{max} 582 nm die gleiche Lage seiner langwelligen Maxima bei nur etwas geringerer Extinktion zeigt, wie **5a** und unsubstituiertes Azulene. Wir haben noch keine Deutung für das Fehlen der geforderten Hypsochromie.

Das Absorptionsmaximum des Azulenenketons **6** errechnet sich aus der Summation von $\Delta\tilde{\nu}^0$ der Carbonylgruppe in 5-Stellung und $\Delta\tilde{\nu}^0$ einer Alkylgruppe in 6-Stellung zu 554 nm, wenn man die Inkremente für 5-Acetylazulene (λ_{max} 568 nm¹³), $\Delta\tilde{\nu}^0 = +366 \text{ cm}^{-1}$) und 6-Methylazulene (λ_{max} 565 nm, $\Delta\tilde{\nu}^0 = +460 \text{ cm}^{-1}$) einsetzt. Mit λ_{max} 545 nm liegt das gemessene Maximum von **6** um fast 10 nm kürzerwellig.

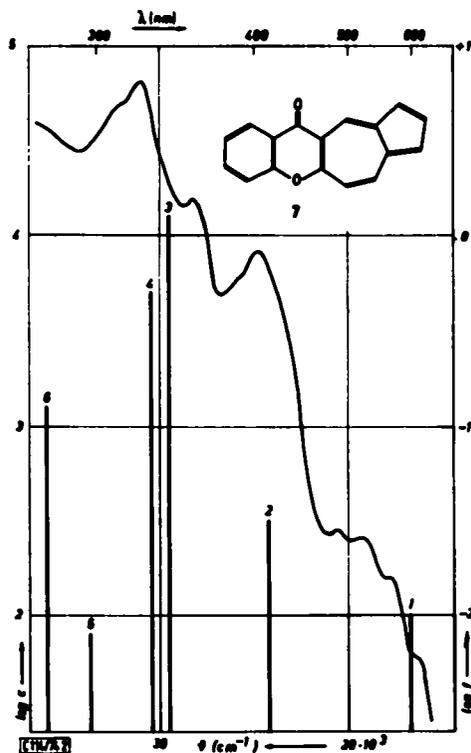


Abb. 2. Elektronenspektrum von Azuleno[6,5-*b*]chromen-12-on (**7**) in CH_2Cl_2 mit eingezeichnetem Balkenspektrum (Rechnung)

¹³) W. Treibs und M. Quarg, Liebigs Ann. Chem. **598**, 38 (1956).

Die *Plattnersche* Verschiebungsregel ist auf die beiden Azulene **23a** und **23b** erwartungsgemäß nicht anwendbar. In **23a** dürften die Ebenen der Phenylreste senkrecht zur Ebene des Azulensystems angeordnet sein und somit eine konjugative Wechselwirkung unmöglich machen.

Eine Charakterisierung der Absorptionsbanden nach *Platt*¹⁴⁾ oder *Clar*¹⁵⁾ erscheint für die nichtalternierenden, polycyclischen Verbindungen **7**, **8**, **11–14** und **15a** nicht sehr sinnvoll.

Der unerwartet gelben Lösungsfarbe des Azulenochromons **7** entspricht im Spektrum (Abb. 2) eine hypsochrom verschobene, an der charakteristischen Schwingungsstruktur erkennbare Azulenbande (Maxima bei 563, 519 und 487 nm) niedriger Extinktion, die übergangslos zu einem kräftigen Maximum bei 404 nm ansteigt. Letztere Absorption ist wohl für den physiologischen Farbeindruck verantwortlich. Als Balkenspektrum in Abb. 2 eingezeichnet (siehe auch Tab. 1), sind die nach dem semiempirischen SCF LCAO MO + CI („PPP“)-Verfahren berechneten Werte¹⁶⁾ eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist für den Übergang 1 mit seiner niedrigen Oszillatorenstärke und für 2 ausgezeichnet.

Tab. 1. Berechnetes Elektronenspektrum (Singulett-Übergänge) für Azuleno[6,5-*b*]chromen-12-on (**7**)

Eingesetzte Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten:
 I_{-O-} 32.9 eV; $I_{=O}$ 13.6 eV; A_{-O-} 10.0 eV; $A_{=O}$ 2.3 eV

Nr.	eV	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3})$	nm	lgf
1	2.07	16.7	599	-2.0
2	3.00	24.2	414	-1.5
3	3.66	29.5	339	+0.1
4	3.77	30.4	328	-0.3
5	4.18	33.7	297	-2.1
6	4.45	35.9	279	-0.9
7	4.61	37.2	269	-2.2
8	4.72	38.1	263	+0.2

Auch **8**, **11** und **15a** zeigen typische, schwingungsstrukturierte langwellige Banden mit Extinktionen zwischen $\log \epsilon$ 2.6–2.9 in ihren „gestörten“ Azulenspektren (Abb. 3, 4 und 5). Die sich von **11** als Stammverbindung ableitenden Kohlenwasserstoffe **12–14** (Abb. 6) zeigen die langwellige Bande fast im gleichen Bereich, bei **13** ist diese durch ein Minimum kräftig gegen die nächste Absorptionsbande abgesetzt, während in **12** und **14** (die untereinander auch strukturell verwandter sind) diese „Azulenbande“ fast unmittelbar zum nächsten, intensiven Maximum bei 446 bzw. 443 nm ansteigt.

¹⁴⁾ J. R. Platt, J. Chem. Phys. **17**, 487 (1949).

¹⁵⁾ E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1, S. 50; Academic Press, London-New York und Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964; The Aromatic Sextett, John Wiley, London-New York-Sydney-Toronto 1972.

¹⁶⁾ R. Zahradnik hat freundlicherweise diese Rechnung ausgeführt, wofür ihm an dieser Stelle besonders gedankt sei.

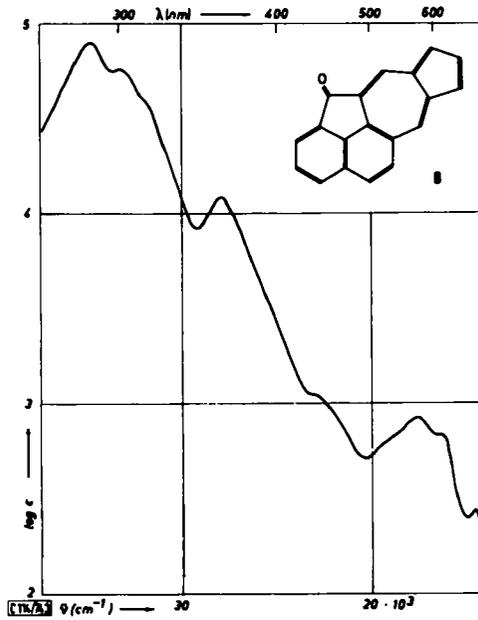


Abb. 3. Elektronenspektrum von Azulen[5,6,7-*bc*]acenaphthylen-6-on (8) in CH_2Cl_2

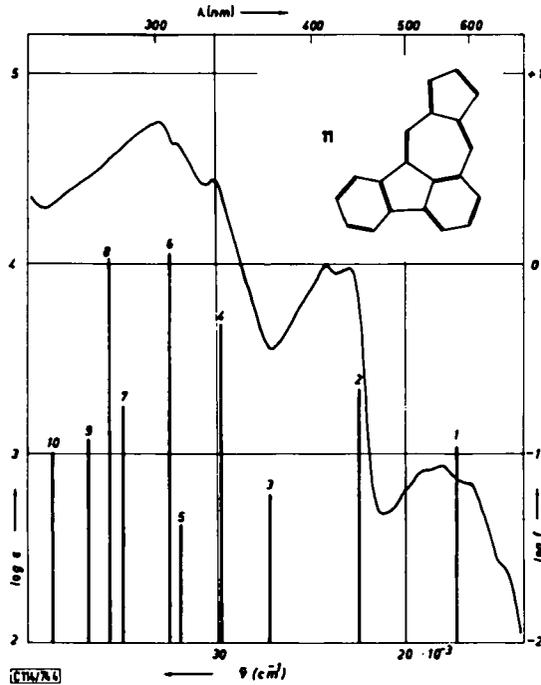


Abb. 4. Elektronenspektrum von Azulen[5,6,7-*jk*]fluorene (11) in CH_2Cl_2 mit eingezeichnetem Balkenspektrum (Rechnung)

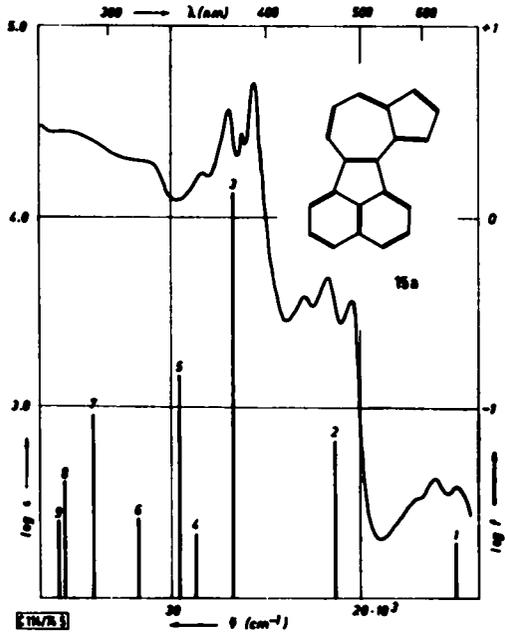


Abb. 5. Elektronenspektrum von Azuleno[4,5-a]acenaphthylen (15a) in CH₂Cl₂ mit eingezeichnetem Balkenspektrum (Rechnung)

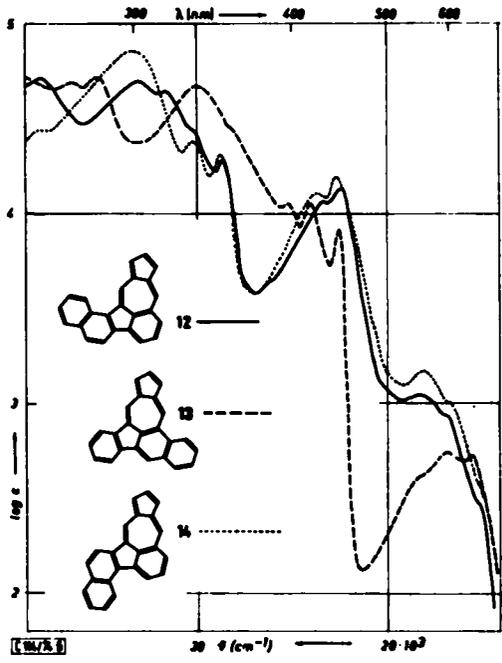


Abb. 6. Elektronenspektren von Azuleno[5,6,7-jk]benzo[a]fluoren (12), Azuleno[5,6,7-jk]benzo[h]fluoren (13) und Azuleno[5,6,7-jk]benzo[c]fluoren (14) in CH₂Cl₂

Tab. 2. Berechnete Singulett-Übergänge für Azuleno[5,6,7-*jk*]fluorene (11)

Nr.	eV	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3})$	nm	lg <i>f</i>
1	2.14	17.28	579	-0.97
2	2.79	22.53	444	-0.67
3	3.37	27.19	368	-1.22
4	3.70	29.88	335	-0.35
5	3.96	31.96	313	-1.39
6	4.04	32.63	306	+0.04
7	4.34	35.04	285	-0.77
8	4.44	35.80	279	+0.02
9	4.58	36.93	271	-0.94
10	4.81	38.81	258	-1.00
11	5.01	40.42	247	-0.97

Tab. 3. Berechnete Singulett-Übergänge für Azuleno[4,5-*a*]acenaphthylen (15a)

Nr.	eV	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3})$	nm	lg <i>f</i>
1	1.85	14.96	668	-1.72
2	2.64	21.29	470	-1.19
3	3.31	26.72	374	+0.12
4	3.56	28.71	348	-1.67
5	3.67	29.59	338	-0.83
6	3.94	31.74	315	-1.59
7	4.23	34.11	293	-1.04
8	4.41	35.58	281	-1.39
9	4.45	35.86	279	-1.70
10	4.61	37.17	269	-0.38
11	4.85	39.13	255	-0.46

Tab. 4. Berechnete Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$ und C—C-Abstände $r_{\mu\nu}$ (Å) für Azuleno[5,6,7-*jk*]fluorene (11)

$\mu-\nu$	$P_{\mu\nu}$	$r_{\mu\nu}$	$\mu-\nu$	$P_{\mu\nu}$	$r_{\mu\nu}$
1-2	0.722	1.387	7b-12b	0.444	1.437
2-3	0.607	1.408	7b-8	0.737	1.384
3-3a	0.683	1.394	8-8a	0.507	1.426
3a-12b	0.543	1.419	8a-9	0.706	1.390
3a-3b	0.318	1.460	9-10	0.557	1.417
3b-7a	0.603	1.409	10-11	0.757	1.381
3b-4	0.631	1.404	11-11a	0.485	1.430
4-5	0.680	1.395	11a-8a	0.289	1.465
5-6	0.646	1.401	11a-12	0.744	1.383
6-7	0.682	1.394	12-12a	0.473	1.432
7-7a	0.626	1.404	12a-12b	0.565	1.415
7a-7b	0.328	1.458	12a-1	0.559	1.416

Quantenmechanische Berechnungen

Für die beiden neuen, azulenoiden Kohlenwasserstoffe **11** und **15a** wurden nach der „PPP“-Methode C–C-Abstände und Singulett-Elektronen-Übergänge berechnet. Resonanzintegrale, $\beta_{\mu\nu}$, benachbarter π -Zentren wurden nach Fischer und Ege¹⁷⁾ in Abhängigkeit von der Bindungsordnung berechnet und eingesetzt¹⁸⁾. Tab. 4 und 5 geben die ermittelten Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$ und daraus errechnete C–C-Abstände $r_{\mu\nu}$ (Å) von **11** und **15a** wieder.

Tab. 5. Berechnete Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$ und C–C-Abstände $r_{\mu\nu}$ (Å) für Azuleno[4,5-*a*]-acenaphthylen (**15a**)

$\mu-\nu$	$P_{\mu\nu}$	$r_{\mu\nu}$	$\mu-\nu$	$P_{\mu\nu}$	$r_{\mu\nu}$
1–2	0.585	1.412	6c–9a	0.286	1.466
2–3	0.746	1.383	6c–7	0.628	1.404
3–3a	0.527	1.422	7–8	0.647	1.401
3a–12c	0.567	1.415	8–9	0.666	1.397
3a–4	0.523	1.423	9–9a	0.605	1.408
4–5	0.749	1.382	9a–10	0.617	1.406
5–6	0.583	1.412	10–11	0.650	1.390
6–6a	0.703	1.391	11–12	0.654	1.399
6a–12c	0.504	1.426	12–12a	0.621	1.405
6a–6b	0.343	1.455	12a–12b	0.329	1.458
6b–12a	0.577	1.413	12b–12c	0.503	1.426
6b–6c	0.580	1.413	12b–1	0.706	1.390

Diskussion der Ergebnisse

Die in Abb. 4 und 5 eingezeichneten Balkenspektren lassen, insbesondere für die beiden ersten, langwelligen Singulettübergänge die gute Korrelation der berechneten

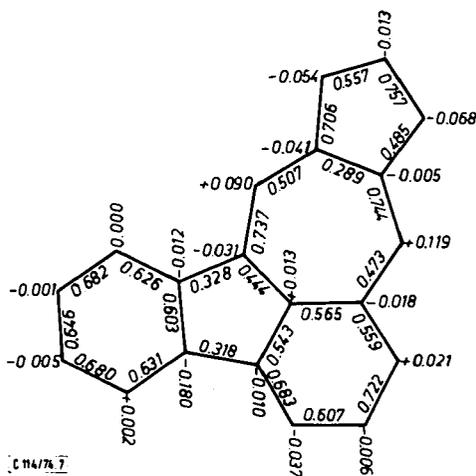


Abb. 7. Moleküldiagramm von Azuleno[5,6,7-*jk*]fluoren (**11**) mit Überschub- π -Ladungsdichten ($1 - P_{\nu\nu}$) und Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$

¹⁷⁾ H. Fischer und G. Ege, Chem. Ber. **100**, 395 (1967).

¹⁸⁾ SCF-CI Programm von J. Dehler, K. Fritz und W. Kosbahn, Fortran-Version.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden an einem Beckman DK-2, die ¹H-NMR-Spektren an einem Varian A-60 Gerät in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Für die Massenspektren stand ein doppelfokussierender Massenspektrograph MS 9 von AEI zur Verfügung.

7-Phenyl-5-azulencarbonitril (5a): In die Lösung von 1.39 g (5 mmol) **2**^{6,19)} und 0.72 g (5 mmol) **3a** in ca. 60 ml Chinolin unter Rein-N₂ tropft man unter Rühren 5 mÄquiv. einer ca. 2 N Natriummethylat-Lösung in Methanol. Die Kondensation, erkenntlich an der tiefroten Farbe von **4a**, kann durch acidimetrische Ermittlung des abgespaltenen Dimethylamins verfolgt werden. Dazu läßt man einen schwachen N₂-Strom über das Reaktionsgemisch streichen, den man anschließend durch 0.1 N HCl (Indikator: Bromkresolgrün-Methylrot) leitet. Nach 6 h bei Raumtemp. ist die Kondensationsstufe beendet, und die Cyclisierung wird bei 170 bis 180°C in 6 h erreicht. Nach Abdestillieren des Chinolins i. Vak. wird der dunkle Rückstand in reichlich CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und das Filtrat durch eine 20 cm lange Säule von Aluminiumoxid (Akt.-St. II, neutral) laufen gelassen. Das Eluat schüttelt man 2 mal mit 2 N HCl aus, wäscht mit Wasser, trocknet über K₂CO₃ und dampft i. Vak. ein. Zur Reinigung wird je einmal an Aluminiumoxid Akt.-St. III und II (neutral) in Äther/Hexan (1:1) chromatographiert. Aus Äther/Hexan kristallisieren 0.48 g (42%) blaugrüne Nadeln vom Schmp. 87–88°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.60 (4-H, d, J_{4,6} = 1.8 Hz); 1.79 (8-H, d, J_{6,8} = 1.5 Hz); 2.20 (2-H, t, J_{1,2} = 4.0 Hz); überlagert: 2.27 (6-H, dd); 2.63 (1,3-H, d); 2.66–2.87 (C₆H₅, m). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 285 (4.81), 293 (4.88), 317 (sh, 4.14), 365 (4.03), 382 (4.19), 582 (2.70), 602 (2.68), 635 nm (2.70).

C₁₇H₁₁N (229.3) Ber. C 89.06 H 4.84 N 6.11 Gef. C 89.14 H 4.94 N 6.15

5,7-Azulendicarbonitril (5b): 0.46 g (5 mmol) Glutaconsäuredinitril (**3b**)²⁰⁾ und 1.39 g (5 mmol) **2** werden, wie vorstehend, mit 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die Cyclisierung erfolgt bei 160°C in 6 h. Nach dem Aufarbeiten und Chromatographieren je einmal an Aluminiumoxid, Akt.-St. III und II (neutral) in Benzol, isoliert man 0.47 g (53%) dunkelblauer, glänzender Nadeln vom Schmp. 201–202°C aus Äthanol.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.30 (4,8-H, d, J_{4,6} = 1.5 Hz); 1.69 (2-H, t, J_{1,2} = 3.9 Hz); 1.87 (6-H, t, J_{4,6} = 1.5 Hz); 2.04 (1,3-H, d, J_{1,2} = 3.9 Hz). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 281 (4.71), 289 (4.92), 320 (4.01), 367 (3.90), 386 (4.13), 582 (2.43), 605 (2.36), 636 nm (2.40).

C₁₂H₆N₂ (178.2) Ber. C 80.87 H 3.40 N 15.72 Gef. C 80.67 H 3.13 N 15.88

5,7-Azulendicarbonsäure-diäthylester (5c): Wie unter **5a** werden 0.93 g (5 mmol) **3c** und 1.39 g (5 mmol) **2** mit 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung umgesetzt. Zur Kondensation wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann langsam auf 100°C erhitzt, wobei nach 2 h der Ringschluß beendet ist. Nach dem Aufarbeiten wird an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) in Benzol, dann in Hexan chromatographiert. Ausb. 0.68 g (50%) violett-schwarze, glänzende Nadeln vom Schmp. 82–83°C (aus Hexan oder Äthanol).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 0.47 (6-H, t, J_{4,6} = 1.9 Hz); 0.67 (4,8-H, d, J_{4,6} = 1.9 Hz); 1.97 (2-H, t, J_{1,2} = 3.8 Hz); 2.20 (1,3-H, d, J_{1,2} = 3.8 Hz); 5.54 (CH₂, q, J = 7.5 Hz); 7.56

¹⁹⁾ Das zur Darstellung von **2** benötigte 6-(Dimethylamino)fulven kann in hoher Reinheit mit 95proz. Ausbeute erhalten werden, wenn man 1 mol frisch dest. Cyclopentadien mit 1.1 mol Dimethylformamid-diäthylacetat mischt und unter Rein-N₂ bei Raumtemp. 3 d stehen läßt. Äthanol und überschüss. Acetal können dann i. Vak. abgezogen werden.

²⁰⁾ P. Kurz, Liebigs Ann. Chem. **631**, 46 (1960).

(CH₃, t, *J* = 7.5 Hz). -- UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 282 (4.67), 293 (4.91), 322 (3.98), 368 (3.96), 387 (4.12), 556 (2.39), 604 (2.37), 662 nm (2.00).

C₁₆H₁₆O₄ (272.3) Ber. C 70.57 H 5.93 Gef. C 70.60 H 6.04

7,7-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenz[*f*]azulen-5-on (6): 0.69 g (5 mmol) Isophoron und 1.39 g (5 mmol) **2** werden in 50 ml Chinolin gelöst, mit 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung versetzt und 12 h gerührt. Nach 24 h Erhitzen auf 160–170°C wird wie üblich aufgearbeitet. Chromatographie an Aluminiumoxid, Akt.-St. III und II (neutral), in Hexan/Äther (10:1) ergibt 0.16 g (15%) blauviolette Nadeln vom Schmp. 68–69°C (aus Hexan).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 0.92 (4-H, s); 2.00 (10-H, d, *J*_{9,10} = 10 Hz); 2.40 (2-H, t, *J*_{1,2} = 3.8 Hz); 2.57 (3-H, dd, *J*_{2,3} = 3.8 Hz, *J*_{1,3} = 1.2 Hz); 2.77 (1-H, dd, *J*_{1,2} = 3.8 Hz, *J*_{1,3} = 1.2 Hz); 3.20 (9-H, d, *J*_{9,10} = 10 Hz); 7.03 (CH₂, s); 7.50 (CH₂, s); 8.92 (C(CH₃)₂, s). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 288 (4.69), 301 (3.97), 381 (3.96), 394 (4.04), 545 (2.63), 565 (2.56), 587 (2.60), 644 nm (2.23).

C₁₅H₁₆O (212.3) Ber. C 84.86 H 7.60 Gef. C 84.78 H 7.44

Azuleno[6,5-*b*]chromen-12-on (7): In die Lösung von 0.80 g (5 mmol) 2-Methylchromon und 1.39 g (5 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Pyridin läßt man unter Rein-N₂ und Rühren 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung eintropfen. Nach 10stdg. Rühren bei Raumtemp. steigert man die Temp., destilliert das Pyridin unter N₂ ab und ersetzt es durch Chinolin. Man erhitzt dann 20 h auf 200°C und arbeitet wie üblich auf. Das relativ schwerlösliche Produkt wird einmal an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) in viel Benzol chromatographiert. Man erhält 0.52 g (43%) rotbraune Nadeln vom Schmp. 211°C (aus Benzol).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 0.55 (11-H, s); 1.65 (1-H, dd, *J*_{1,2} = 7.5 Hz, *J*_{1,3} = 1.5 Hz); überlagert: 1.70 (7-H, d, *J*_{6,7} = 12 Hz); 2.20–2.72 (m, 7 H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 314 (4.70), 324 (4.81), 354 (4.19), 404 (3.91), 487 (2.45), 519 (2.41), 563 (sh, 2.21), 612 nm (sh, 1.79).

C₁₇H₁₀O₂ (246.3) Ber. C 82.90 H 4.09 Gef. 83.14 H 4.25

Azuleno[5,6,7-*bc*]acenaphthylen-6-on (8): In die Lösung von 0.84 g (5 mmol) 1-Acenaphthenon und 1.39 g (5 mmol) **2** in 60 ml Chinolin läßt man 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung eintropfen und rührt 12 h bei Raumtemp. Dann steigert man langsam die Temp. der tiefvioletten Reaktionsmischung und hält 8 h auf 180–185°C. Es wird wie üblich aufgearbeitet und an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) in Benzol chromatographiert. Man verwirft den braunen Vorlauf, und chromatographiert die dunkelgrüne Hauptfraktion nochmals an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) in Benzol/Hexan (1:1). Ausb. 0.93 g (73%) feine, graugrüne Nadeln vom Schmp. 172–173°C (aus Benzol/Hexan).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.61 (7-H, s); 1.77 (11-H, s); 2.83 (m, 8 H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 288 (4.89), 302 (4.76), 358 (4.07), 435 (sh, 3.04), 571 (2.91), 617 (2.83), 690 nm (2.43). – MS (125°C, 70 eV): *m/e* 254 (M⁺), 226 (M – CO).

C₁₉H₁₀O (254.3) Ber. C 89.74 H 3.96 Gef. C 89.45 H 3.87

6-Dimethylamino-2-(9-fluorenylidemethyl)fulven (10): Zur Lösung von 0.83 g (5 mmol) Fluoren und 1.39 g (5 mmol) **2** in 20 ml wasserfreiem Pyridin unter N₂ tropft man 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung und rührt 4 h bei 50–60°C. Die tiefrote Reaktionslösung wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand mit Wasser verrieben, wobei die Masse kristallin erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und löst in CH₂Cl₂. Die über K₂CO₃ getrocknete Farbstofflösung wird an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, basisch) in Methylchlorid, dann in Benzol chromatographiert. Den nach Einengen des Eluates erhaltenen festen Rückstand kristallisiert man mehrmals aus wenig CCl₄ um. Ausb. 0.71 g (48%) ziegelrote, glänzende Nadeln vom Schmp. 130°C (Zers.).

C₂₂H₁₉N (297.4) Ber. C 88.82 H 6.44 N 4.71 Gef. C 88.87 H 6.20 N 4.75

Azulen[5,6,7-jk]fluoren (11): Zur Lösung von 1.66 g (10 mmol) Fluoren (9) und 2.76 g (10 mmol) **2** in 70 ml Chinolin tropft man unter N₂ und Rühren 10 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung, erwärmt 4 h auf 50–60°C und erhitzt die durch **10** tiefrote Reaktionslösung 30 h auf 190°C. Nach dem Aufarbeiten, wie üblich, und Chromatographieren an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) in Benzol erhält man aus der grünen Hauptfraktion ein festes, amorphes Rohprodukt, das noch **9** enthält. Ein analysenreines Produkt wird durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) in sehr viel Hexan aus der langsam wandernden Zone gewonnen. Man isoliert 0.76 g (41%, bezogen auf umgesetztes **9**) feine, lange, graugrüne Nadeln vom Schmp. 144°C (aus Hexan) und erhält 0.46 g **9** zurück.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.39 (8- oder 12-H, s); 1.58 (12- oder 8-H, s); 1.93 (dd, J_o = 7.0 Hz, J_m = 1.5 Hz, 1H); 2.03–2.75 (m, 9H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 302 (4.74), 317 (sh, 4.63), 332 (4.44), 415 (3.99), 435 (3.97), 516 (sh, 2.88), 556 (2.93), 604 (2.84), 668 nm (2.41). – MS (170–172°C, 70 eV): m/e 252 (M⁺).

C₂₀H₁₂ (252.3) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 94.91 H 4.87

Azulen[5,6,7-jk]benzo[a]fluoren (12): In gleicher Weise, wie unter **11** beschrieben, setzt man 2.18 g (10 mmol) Benzo[a]fluoren und 2.76 g (10 mmol) **2** in Chinolin mit 10 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung um, rührt 24 h bei 60–70°C und cyclisiert 40 h bei 180°C. Nach Chromatographie, wie vorstehend, erhält man 0.65 g Benzo[a]fluoren zurück und isoliert 0.78 g (35%, bezogen auf umgesetztes Benzo[a]fluoren) graphitglänzender Nadeln von **12**, Schmp. 159°C (aus Äthanol).

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 220 (4.58), 252 (sh, 4.67), 262 (4.71), 302 (4.69), 316 (4.64), 332 (sh, 4.43), 349 (4.27), 428 (4.06), 446 (4.13), 551 (3.04), 596 (sh, 2.94), 665 nm (sh, 2.47). – MS (170–175°C, 70 eV): m/e 302 (M⁺), 151 (M⁺⁺).

C₂₄H₁₄ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.66 Gef. C 95.16 H 4.46

Azulen[5,6,7-jk]benzo[h]fluoren (13): Wie unter **11** beschrieben, fügt man zur Lösung von 2.18 g (10 mmol) Benzo[b]fluoren und 2.76 g (10 mmol) **2** in Chinolin 10 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung, rührt 40 h bei 50–60°C und cyclisiert durch 40stdg. Erhitzen auf 185°C. Nach dem Aufarbeiten und Chromatographie gewinnt man 0.7 g Benzo[b]fluoren zurück und isoliert mit viel Hexan aus der langsam wandernden Zone 0.67 g (30%, bezogen auf umgesetztes Benzo[b]fluoren) feine, hellgrüne Nadeln von **13**, Schmp. 259°C (aus Hexan).

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 254 (4.72), 274 (4.68), 284 (4.71), 333 (4.66), 356 (sh, 4.46), 397 (4.04), 419 (4.04), 443 (3.91), 550 (sh, 2.61), 595 (2.74), 645 nm (2.72). – MS (180–200°C, 70 eV): m/e 302 (M⁺), 151 (M⁺⁺).

C₂₄H₁₄ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.66 Gef. C 95.23 H 4.73

Azulen[5,6,7-jk]benzo[c]fluoren (14): Wie vorstehend werden 1.09 g (5 mmol) Benzo[c]-fluoren und 1.39 g (5 mmol) **2** mit 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung in Chinolin umgesetzt, 4 h bei Raumtemp. und 12 h bei 200°C gerührt, aufgearbeitet und chromatographiert. Man isoliert 0.29 g (19%) feine, wollig verfilzte, kupferfarbene Nadeln vom Schmp. 190°C (aus Hexan).

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 223 (4.55), 262 (sh, 4.45), 302 (4.86), 332 (4.38), 349 (4.31), 423 (4.11), 443 (4.19), 554 (3.18), 600 (sh, 3.01), 661 nm (sh, 2.58). – MS (170°C, 70 eV): m/e 302 (M⁺), 151 (M⁺⁺).

C₂₄H₁₄ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.66 Gef. C 95.23 H 4.71

2-[3-(Dimethylamino)allyliden]-1-acenaphthenon (20a)

a) 3.36 g (20 mmol) 1-Acenaphthenon (**18**) löst man in 10 ml Benzol, gibt 3.8 g (22 mmol) 1,1-Diäthoxy-3-dimethylamino-2-propen (3-(Dimethylamino)acrolein-diäthylacetal) zu und läßt 2 d bei Raumtemp. stehen. Aus der Reaktionslösung haben sich dann reichlich dunkle

Kristalle abgeschieden. Man saugt ab, wäscht mit wenig Äthanol und reinigt durch Heißextraktion mit Aceton aus der Hülse. Dabei gewinnt man 3.92 g (79%) rubinrote Nadeln vom Schmp. 230–231°C.

b) 3.36 g (20 mmol) **18** und 4.54 g (20 mmol) [3-(Dimethylamino)allylid]dimethylammonium-perchlorat (**19a**) werden in 15 ml wasserfreiem Pyridin gelöst, mit 25 mÄquiv. methanol. Natriummethylat-Lösung versetzt und 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Dann zieht man i. Vak. die Lösungsmittel ab, versetzt den dunklen Rückstand mit Wasser und saugt das kristallin abgeschiedene Produkt ab. Nach Heißextraktion, wie unter a), erhält man 4.10 g (82%) vom Schmp. 230–231°C.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 229 (4.77), 439 (sh, 4.12), 405 nm (4.55).

C₁₇H₁₅NO (249.3) Ber. C 81.90 H 6.07 N 5.62 Gef. C 81.57 H 6.25 N 5.48

2-(3-Dimethylamino-2-phenylallylid)-1-acenaphthenon (**20b**): Nach vorstehender Methode b) löst man 3.36 g (20 mmol) **18** und 6.06 g (20 mmol) (3-Dimethylamino-2-phenylallylid)-dimethylammonium-perchlorat (**19b**)^{2, 21)} in 15 ml Pyridin, versetzt mit 25 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung und läßt 12 h bei Raumtemp. stehen. Das Rohprodukt, das man nach Verdampfen der Lösungsmittel und Versetzen mit Wasser erhält, wird in CH₂Cl₂ an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, basisch) chromatographiert. Nach Kristallisation aus CCl₄/Hexan erhält man 6.18 g (95%) rote Säulen vom Schmp. 160–161°C.

C₂₃H₁₉NO (325.4) Ber. C 84.90 H 5.88 N 4.30 Gef. C 85.15 H 5.99 N 4.28

1-Dimethylamino-2-(3-dimethyliminio-1-propenyl)acenaphthylen-tetrafluorborat (**16a**): Zur Lösung bzw. Suspension von 2.5 g (10 mmol) **20a** in 50 ml CH₂Cl₂ unter N₂ fügt man rasch 2.1 g (11 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat in 10 ml CH₂Cl₂. Dabei geht **20a** in Lösung, und unmittelbar scheidet sich ein Fluorborat kristallin ab. Nach 10 min tropft man unter Kühlung die Lösung von 0.6 g Dimethylamin in 10 ml CH₂Cl₂ zur Mischung und rührt dann noch 30 min bei Raumtemp. Nach Verdampfen des CH₂Cl₂ i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus Acetonitril um, wobei man 3.0 g (83%) dunkel-braunrote, glänzende Nadeln vom Schmp. 287–288°C erhält.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 287 (4.13), 384 (4.62), 414 (4.43), 519 nm (4.44).

[C₁₉H₂₁N₂]BF₄ (364.2) Ber. C 62.66 H 5.82 N 7.69 Gef. C 62.52 H 5.69 N 7.63

1-Dimethylamino-2-(3-dimethyliminio-2-phenyl-1-propenyl)acenaphthylen-tetrafluorborat (**16b**): In gleicher Weise, wie unter **16a** beschrieben, setzt man 2.62 g (8 mmol) **20b** mit 1.6 g (8.5 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat und 0.45 g Dimethylamin in CH₂Cl₂ um und isoliert schließlich 2.71 g (78%) braunrote Nadeln vom Schmp. 155–156°C (aus Acetonitril/Äther nach dreimaliger Kristallisation).

[C₂₅H₂₅N₂]BF₄ (440.2) Ber. C 68.20 H 5.72 N 6.37 Gef. C 68.52 H 5.83 N 6.27

Azulenol[4,5-a]acenaphthylen (**15a**): 1.82 g (5 mmol) **16a** und 0.33 g (5 mmol) frisch dest. Cyclopentadien in 50 ml wasserfreiem Pyridin unter N₂ werden mit 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung versetzt und verschlossen (kein Durchleiten von N₂!) 12 h bei Raumtemp. gerührt. Dann steigert man langsam die Temp. und kocht 20 h unter Rückfluß. Nach dem Aufarbeiten, wie üblich, chromatographiert man je einmal an Aluminiumoxid Akt.-St. III und II (neutral) in Hexan. Aus Hexan erhält man 0.62 g (49%) olivgrüne, glänzende Blättchen vom Schmp. 217–218°C.

Führt man die Umsetzung anstelle des Cyclopentadiens/Natriummethylats mit Natriumcyclopentadien in Tetrahydrofuran durch, so kann man **15a** nur in 10proz. Ausb. isolieren.

21) Z. Arnold und A. Holy, Collect. Czech. Chem. Commun. **28**, 2040 (1963).

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 320 (4.30), 353 (4.23), 371 (4.56), 381 (4.41), 391 (4.70), 435 (3.58), 459 (3.68), 488 (3.56), 624 (2.61), 673 nm (2.58).

C₂₀H₁₂ (252.3) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 94.95 H 4.72

11-Phenylazuleno[4,5-a]acenaphthylen (15b): Aus 2.2 g (5 mmol) **16b** und 0.33 g (5 mmol) Cyclopentadien mit 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung wie bei **15a** gewinnt man 0.37 g (23%) eines gelbgrünen Kristallpulvers vom Schmp. 156–157°C (Hexan).

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 300 (4.58), 323 (4.35), 358 (4.27), 375 (4.57), 394 (4.73), 441 (3.60), 465 (3.69), 496 (3.57), 644 (2.88), 690 nm (2.91).

C₂₆H₁₆ (328.4) Ber. C 95.09 H 4.91 Gef. C 95.26 H 5.00

5-Dimethylamino-1,2-diphenyl-2,4-pentadien-1-on: 3.92 g (20 mmol) Desoxybenzoin werden mit 3.5 g (20 mmol) 3-(Dimethylamino)acrolein-diäthylacetal versetzt und 12 h auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Verdampfen des Äthanols i. Vak. erstarrt der Kolbeninhalt kristallin. Man löst das dunkle Produkt in CH₂Cl₂ und chromatographiert an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, basisch). Nach Kristallisation aus CCl₄/Hexan erhält man 4.85 g (87%) gelborange Nadeln vom Schmp. 125.5–126.5°C.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 250 (4.16), 385 nm (4.61). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.20 bis 2.90 (2 C₆H₅, m); 2.47 (3-H, d, $J_{3,4}$ = 12 Hz); 3.34 (5-H, d, $J_{4,5}$ = 12 Hz); 4.82 (4-H, t, J = 12 Hz); 7.18 (N(CH₃)₂, s).

C₁₉H₁₉NO (277.4) Ber. C 82.27 H 6.90 N 5.05 Gef. C 81.89 H 7.12 N 5.30

(5-Dimethylamino-4,5-diphenyl-2,4-pentadienyliden)dimethylammonium-tetrafluorborat (21a): 1.39 g (5 mmol) des vorstehenden Dienaminketons in 30 ml CH₂Cl₂ werden, wie unter **16a** beschrieben, mit 1.0 g (5.3 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat und 0.3 g Dimethylamin umgesetzt. Aus Äthanol kristallisieren schließlich 1.75 g (90%) **21a** in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 172–174°C.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 294 (4.01), 450 nm (4.90).

[C₂₁H₂₅N₂]BF₄ (392.3) Ber. C 64.31 H 6.42 N 7.14 Gef. C 64.58 H 6.31 N 7.27

5-Dimethylamino-2-methyl-1-phenyl-2,4-pentadien-1-on: Wie unter dem entspr. Diphenyl-derivat beschrieben, werden 2.68 g (20 mmol) Propiophenon mit 3.5 g (20 mmol) 3-(Dimethylamino)acrolein-diäthylacetal umgesetzt. Aus Äthanol oder Hexan erhält man 3.2 g (75%) zitronengelbe, breite Nadeln vom Schmp. 110°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.39–2.70 (C₆H₅, m); 3.07 (3-H, d, $J_{3,4}$ = 11.5 Hz); 3.46 (5-H, d, $J_{4,5}$ = 12.5 Hz); 4.82 (4-H, dd); 7.12 (N(CH₃)₂, s); 8.00 (C-CH₃, „s“ mit J = 0.8 Hz, Allyl). — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 242 (3.98), 266 (3.87), 375 nm (4.68).

C₁₄H₁₇NO (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.50 Gef. C 78.25 H 8.12 N 6.25

(5-Dimethylamino-4-methyl-5-phenyl-2,4-pentadienyliden)dimethylammonium-tetrafluorborat (21b): Analog der Darstellung der übrigen Fluoroborsalze erhält man aus 2.15 g (10 mmol) des vorstehenden Dienaminketons, 2.0 g (10.6 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat mit 0.6 g Dimethylamin in CH₂Cl₂ 2.64 g (87%) orangefarbene Kristalle (aus Isopropylalkohol oder Äthanol) vom Schmp. 128–130°C.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 268 (3.85), 294 (3.97), 450 nm (4.89).

[C₁₆H₂₃N₂]BF₄ (330.2) Ber. C 58.20 H 7.02 N 8.48 Gef. C 57.95 H 6.94 N 8.28

4,5-Diphenylazulen (23a): 1.96 g **21a** (5 mmol) und 0.33 g (5 mmol) Cyclopentadien werden in Chinolin mit 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung versetzt und, wie unter **15a** beschrieben, umge-

setzt. Nach 7 h Rühren bei 50–60°C (die tiefrote Farbe des Fulvens **22a** ist sofort sichtbar) und 24 h bei 180–190°C wird aufgearbeitet und an Aluminiumoxid (Akt.-St. II, neutral) in Hexan chromatographiert. Aus Äthanol oder Hexan kristallisieren 0.48 g (34%) leuchtend blaue Säulen vom Schmp. 146–147°C.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 291 (4.76), 347 (3.79), 581 (2.76), 627 nm (2.71).

C₂₂H₁₆ (280.3) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 93.98 H 5.63

5-Methyl-4-phenylazulen (**23b**): Wie vorstehend werden aus einem 5 mmol-Ansatz aus 1.63 g **21b**, 0.33 g Cyclopentadien und 5 mÄquiv. NaOCH₃-Lösung in Chinolin 0.15 g (14%) blaue Blättchen vom Schmp. 98–99°C (aus Äthanol oder Hexan) isoliert.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) = 284 (4.67), 292 (4.58), 331 (3.57), 345 (3.71), 357 (3.23), 582 (2.78), 626 nm (2.72).

C₁₇H₁₄ (218.3) Ber. C 93.53 H 6.47 Gef. C 93.54 H 6.83

[114/74]