

## Zur Reaktion von Triafulvenen mit Inaminen

Theophil Eicher\*, Theodor Pfister\*<sup>1)</sup> und Manfred Urban

Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Dortmund,  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

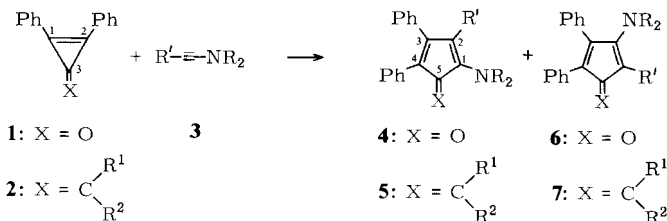
Eingegangen am 17. April 1979

Bei der Umsetzung der Triafulvene **9–11** mit Inaminen **3** entstehen 2-Aminofulvene (**12, 20, 28, 31**), die durch ihre spektroskopischen Daten, die Protonierung mit  $\text{HClO}_4$ , die Hydrolyse zu 4-Methylen-2-cyclopenten-1-onen (**15, 22, 30, 33**) resp. 4-Cyclopenten-1,3-dionen (**14**) sowie die Ring-erweiterung zum Heptafulvensystem mittels ADE (**12** → **19**) charakterisiert sind. Aus 4,4-Diacyltriafulvenen **11** werden (neben den Fulvenen **31**) 1-Amino-2,3-diacylbenzole **32** gebildet, deren Konstitution durch die Spektren, chemische Abwandlung und unabhängige Synthese gesichert wird. Ein Mechanismus der 2-Aminofulvenbildung wird zur Diskussion gestellt.

### On the Reaction of Triafulvenes with Ynamines

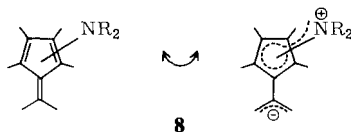
The reaction of triafulvenes **9–11** with ynamines **3** leads to 2-aminofulvenes (**12, 20, 28, 31**), which are characterized by their spectral data, the hydrolysis giving 4-methylene-2-cyclopenten-1-ones (**15, 22, 30, 33**) and 4-cyclopenten-1,3-diones (**14**) and by ring expansion to heptafulvenes (**12** → **19**). From 4,4-diacyltriafulvenes **11** besides fulvenes **31** 1-amino-2,3-diacylbenzenes **32** are formed, the structure of which is confirmed by means of spectral data, chemical transformations and independent synthesis. The mechanism of 2-aminofulvene formation is discussed.

Wie vorstehend gezeigt<sup>1)</sup>, vermag Diphenylcyclopropenon (**1**) mit Inaminen in einer (formalen) (3 + 2)-Cycloaddition zu reagieren, die eine Insertion der Inamin-C≡C-Einheit in die Cyclopropenon-C-1/C-3-Bindung unter Bildung von 2-Amino- resp. 3-Aminocyclopentadienonen **4** resp. **6** beinhaltet.

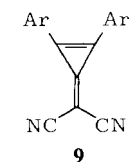


Es erschien uns nun von Interesse, diese Ringerweiterungsreaktion auf das zu **1** elektronisch analoge Triafulvensystem **2** zu übertragen, um auf diesem Wege eine einfache Synthese von 1- resp. 2-aminosubstituierten Pentafulvenen **5, 7** zu erzielen. Da die bisher präparativ darstellbaren Triafulvene des Typs **2** der Stabilisierung durch elektronenziehende C-4-Substituenten ( $R^1, R^2$ ) bedürfen<sup>2)</sup>, sollte damit der Zugang zu einer Klasse von Fulvenen erschlossen werden, die als Cyclomerocyanine eine den „normalen“ Fulvenen entgegengesetzte Polarisierung (**8**) aufweisen können. Fulvene dieses Strukturtyps sind bislang in der Literatur nur vereinzelt beschrieben<sup>3–5)</sup>.

\*<sup>1)</sup> Aus der Dissertation Th. Pfister, Univ. Würzburg 1975.

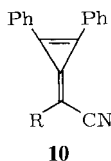


Wir berichten nachstehend über die Umsetzungen einiger 4,4-Dicyan-, 4-Cyan- und 4,4-Diacyl-1,2-diaryltriafulvene **9–11** mit den Inaminen **3a–d** und dem Indiamin **3e**<sup>6)</sup>.

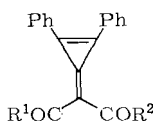
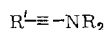


<b>9</b>	Ar
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>c</b>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>d</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>e</b>	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

<b>10</b>	R
<b>a</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>



<b>11</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



<b>3</b>	R <sup>1</sup>	R <sub>2</sub>
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O
<b>c</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>e</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

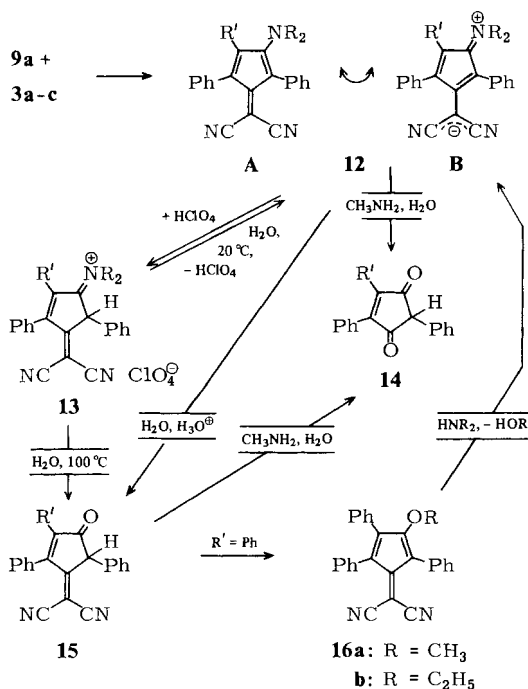
### A. Umsetzungen der 4,4-Dicyantriafulvene **9**

Setzt man äquimolare Mengen des Triäfulvens **9a** und der Inamine **3a–e** (in Aceton, Benzol oder Toluol als Solvens) um, so erhält man in Ausbeuten von 70–90% blauviolette Produkte, die durch Elementaranalyse und Massenspektren als 1:1-Addukte ausgewiesen sind und aufgrund ihrer spektroskopischen Daten und Abbaureaktionen die Konstitution **12** von 2-Amino-6,6-dicyan-1,4-diphenylfulvenen besitzen.

Die 2-Aminofulvene **12** entsprechen in ihren spektroskopischen Daten weitgehend den 3-Aminocyclopentadienonen **6**<sup>1)</sup>; charakteristisch ist insbesondere das 3-Banden-System im UV/VIS-Spektrum mit Maxima bei  $\approx 610$ ,  $\approx 370$  und  $\approx 280$  nm, dessen bathochrome Verschiebung gegenüber vergleichbaren 6-Cyanfulvenen ohne Aminosubstituenten<sup>3, 8)</sup> ( $\lambda_{\max} \approx 435$ ,  $\approx 320$  und  $\approx 270$  nm) eine elektronische Delokalisierung des Fulvensystems **12** im Sinne der Cyclomerocyanin-Mesomerie **12A, B** indiziert.

Die chemische Konstitutionsermittlung von **12** profitiert von der Hydrolyseempfindlichkeit des Enaminstrukturelements unter sauren und basischen Bedingungen. Bei Behandlung mit HCl/Eisessig oder bei Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit wasserhaltigen Eluenten werden die 2-Aminofulvene **12** in die schwach gelben 4-Dicyanmethylene-2-cyclopenten-1-one **15** (IR:  $\nu_{C=O}$  1700–1730 cm<sup>-1</sup>; UV:  $\lambda_{\max}$  300–350 nm; <sup>1</sup>H-NMR: Singulett eines Benzylprotons bei  $\delta \approx 5$ ) übergeführt; Methylamin in Methanol bewirkt zusätzlich

eine Retro-Aldol-Reaktion unter Abspaltung der Dicyanmethylen-Funktion zu den 4-Cyclopenten-1,3-dionen **14**, die durch ihre Spektren, insbesondere das charakteristische Fragmentierungsschema im Massenspektrum, sowie durch unabhängige Synthesewege strukturell gesichert sind<sup>1)</sup>.



<b>12</b>	R'	R <sub>2</sub>
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O
<b>c</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>e</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>

<b>13</b>	R'	R <sub>2</sub>
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>c</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

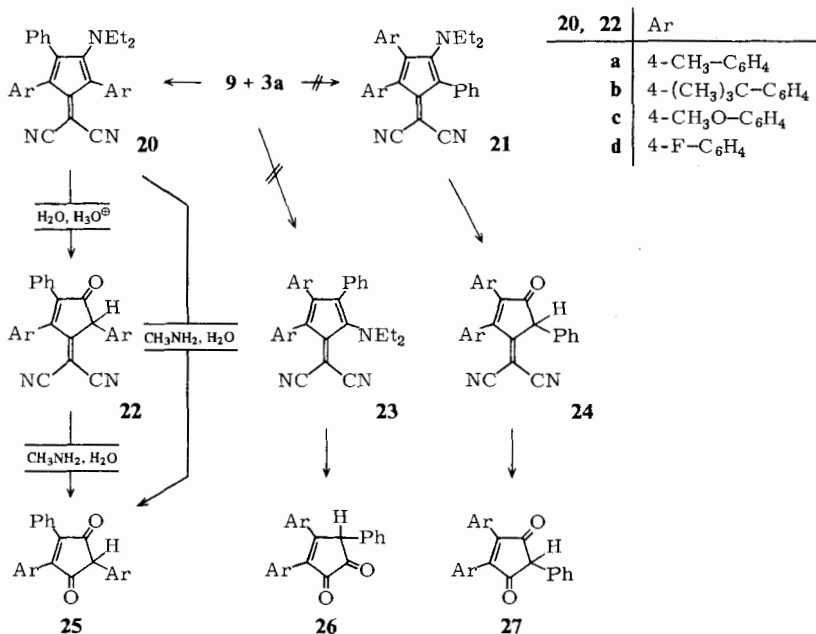
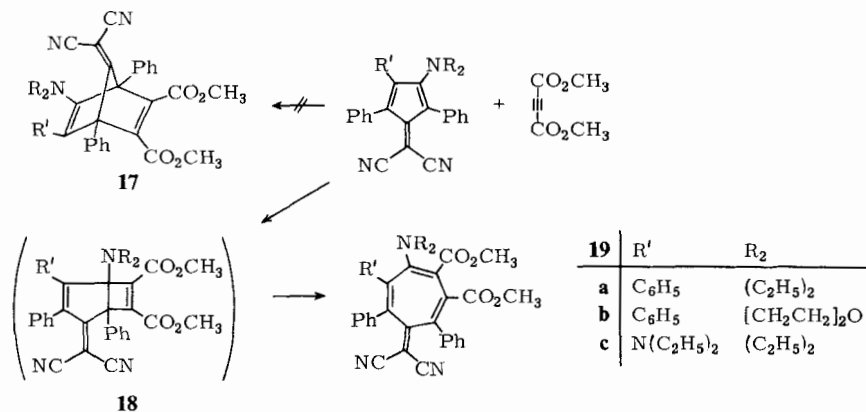
<b>14, 15</b>	R'
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

Die Primärprodukte der sauren Hydrolyse, die Immoniumkationen **13**, erhält man als Perchlorate aus **12** und HClO<sub>4</sub> in Ether oder Acetanhydrid (IR:  $\nu_{C=N}$  1615–1640 cm<sup>-1</sup>); sie erweisen sich als recht hydrolysestabil: sie werden beim Schütteln im Zweiphasensystem H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lediglich zu den 2-Aminofulvenen **12** deprotoniert und erst beim Erhitzen in verdünnter Säure in die Ketone **15** umgewandelt. Schließlich lassen sich auch die Ketone **15** durch Retro-Aldol-Spaltung mit Methylamin in die Dione **14** überführen.

Umgekehrt gelingt es nicht, Dicyanmethylen-cyclopentenone **15** durch Knoevenagel-Kondensation mit Malodinitril aus den Dionen **14** aufzubauen und so den Konstitutionsbeweis für **15** (und damit auch für **12**) durch unabhängige Synthese abzurunden. Man kann jedoch **15a** zur „partiellen“ Synthese von 2-Aminofulvenen **12** nutzen, indem man durch Alkylierung mit Diazomethan oder [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> in die 2-Alkoxyfulvene **16** überführt und diese mit sekundären Aminen umsetzt<sup>9)</sup>; nach dieser Methodik werden **12a**, **b**, **f**, **g** dargestellt.

Schließlich reagieren die Fulvene **12a**, **b**, **e** auch mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADE). Dabei entstehen allerdings nicht die – gemäß einer Diensynthese erwarteten – 7-Methylenbornadiene **17**, sondern rote bis violette 1:1-Addukte, denen aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (UV:  $\lambda_{max}$  400–440 nm<sup>10)</sup>; MS: M<sup>+</sup> als „base peak“,

$M^{2+}$  ausgeprägt vorhanden, sonst geringe Fragmentierung) die Konstitution **19** von 8,8-Dicyanheptafulvenen zuzuordnen ist. Auch hier entsprechen die 2-Aminofulvene **12** in ihrem Verhalten den 3-Aminocyclopentadienonen **6**, da sie mit ADE vorzugsweise nicht eine (4 + 2)-Cycloaddition des Diensystems, sondern eine (2 + 2)-Cycloaddition des Enaminstrukturelements (mit nachfolgender Valenztautomerisierung des primär zu fordernden [3.2.0]Bicyclus **18**) eingehen<sup>11)</sup>.

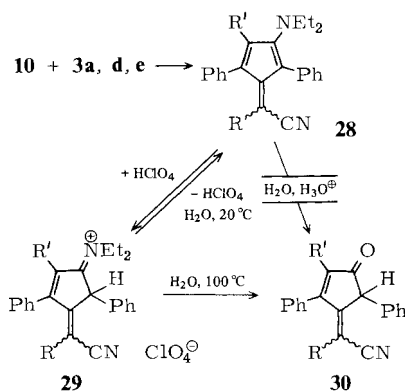


In einer weiteren Versuchsreihe werden die 4,4-Dicyan-1,2-diaryltriäfulvene **9b-e** mit dem Inamin **3a** zur Reaktion gebracht. Man erhält (wie bei **9a**) blauviolette 2-Amino-1,4-diarylfulvene (UV: 3-Banden-System  $\approx 605$ ,  $\approx 375$ ,  $\approx 280$  nm), deren Konstitution

**20** analog zu **12** gesichert wird: Hydrolyse in ethanolischem HCl führt zu den Dicyanmethylencyclopentenonen **22**, Abbau mit  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  in Methanol zu den unsymmetrisch substituierten 4-Cyclopenten-1,3-dionen **25**, die bereits spektroskopisch eindeutig charakterisiert und auf unabhängigem Wege synthetisiert waren<sup>1)</sup>. Da weder 1,3-Dione des symmetrischen Strukturtyps **27**<sup>1)</sup> (via **24**) noch 1,2-Dione **26** beobachtet werden, ist nunmehr das Substitutionsmuster der aus den Triafulvenen **9** und Inaminen **3** gebildeten 2-Amino-6,6-dicyanfulvene, insbesondere die 1,4-Stellung der Arylreste, eindeutig festgelegt; ausgeschlossen sind damit Strukturalternativen **21**, **23**, die aufgrund der Reaktionsweise von **1** mit Inaminen<sup>1)</sup> grundsätzlich denkbar sind.

## B. Umsetzungen der 4-Cyantriafulvene **10**

Auch die 4-Cyantriafulvene **10a–c** setzen sich mit den Inaminen **3a**, **d**, **e** glatt um. Wieder entstehen in guten Ausbeuten intensiv farbige 2-Amino-1,4-diphenylfulvene **28**, die durch ihre spektroskopischen Daten (insbesondere die UV/VIS-Spektren mit Absorptionsmaxima im Bereich von 550–590, 360–400 und 260–280 nm), die Protonierung mit  $\text{HClO}_4$  zu den Immoniumsalzen **29** und die saure Hydrolyse zu den 4-Methylen-2-cyclopenten-1-onen **30** charakterisiert sind. Eine Konfigurationszuordnung der C-6-Substituenten kann nicht mit Sicherheit getroffen werden.



<b>28</b>	R	R'
<b>a</b>	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>b</b>	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
<b>c</b>	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
<b>d</b>	$\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>e</b>	$\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	$\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
<b>g</b>	4- $\text{NO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>h</b>	4- $\text{NO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$
<b>i</b>	4- $\text{NO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

<b>29</b>	R	R'
<b>a</b>	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>b</b>	$\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
<b>c</b>	4- $\text{NO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$

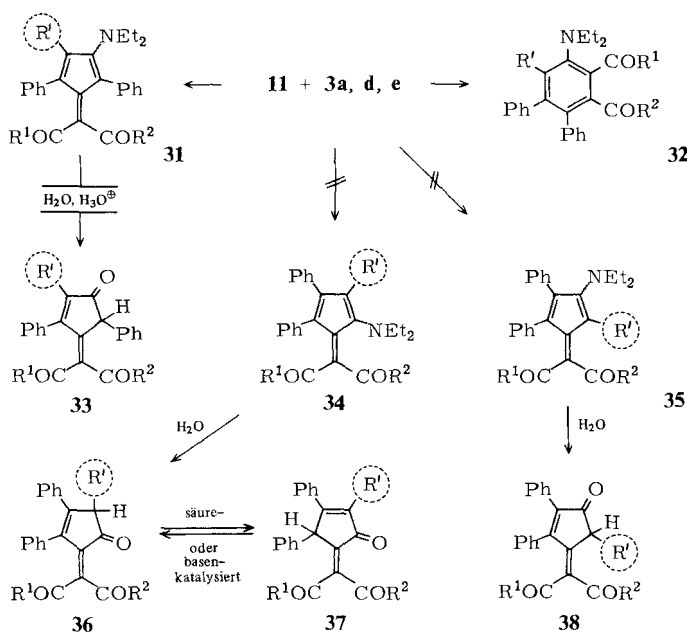
<b>30</b>	R	R'
<b>a</b>	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
<b>b</b>	$\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$
<b>c</b>	4- $\text{NO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$

## C. Umsetzungen der 4,4-Diacyltriafulvene **11**

Aus den 4,4-Diacyltriafulvenen **11** und den Inaminen **3a**, **d**, **e** erhält man zwei Typen von 1:1-Addukten, die sich in ihren spektroskopischen Daten und in ihrem chemischen Verhalten charakteristisch unterscheiden.

a) **11a–d** und das Indiamin **3e** sowie **11b**, **d** und das Inamin **3a** ergeben rostbraune bis blaue Verbindungen; wir ordnen diesen die Konstitution **31** von 2-Amino-6,6-diacylfulvenen zu, da sie im UV/VIS-Spektrum (analog **12**, **20**, **28**) das 3-Banden-System des

2-Aminofulvenchromophors bei 550–570, 340–410 und 250–280 nm aufweisen und die Vertreter **31e, f** im sauren Medium zu Diacetylmethylencyclopentenonen hydrolysiert werden, die aufgrund der IR- und UV-Analogie zu **15a, 22** (z. B. **33b**: Cyclopentenon-C=O 1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$ ; z. Vgl. **15a, 22**: 1705–1730  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 340–355 \text{ nm}$ ) die Konstitution **33a, b** besitzen dürften.



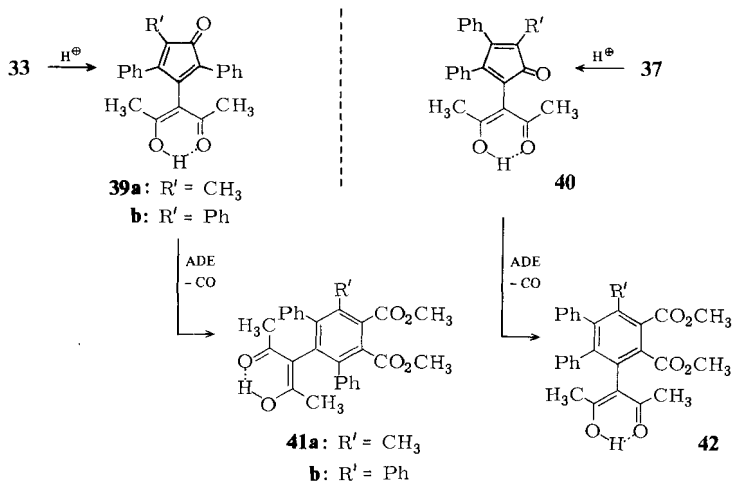
<b>31</b>	R'	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<b>33</b>	R'	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>c</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				
<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H				
<b>g</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>				
<b>h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>				

Ein Fulven (**31g**) wird offensichtlich auch bei der Umsetzung des Triäfulvens **11a** mit dem Inamin **3d** gebildet, wie die UV/VIS-Absorption der Reaktionslösung (520 nm) nahelegt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung erhält man u. a. das entsprechende Hydrolyseprodukt **33c**, das durch sein IR-Spektrum (Cyclopentenon-C=O 1700  $\text{cm}^{-1}$ , Diacetylmethylen-C=O<sup>3</sup>) 1690, 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (=C(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> δ = 1.71, 1.68; =C-CH<sub>3</sub> als Singulett bei δ = 1.84; -CH-Ph als Singulett bei δ = 4.66) als 4-Methylen-2-cyclopenten-1-on charakterisiert ist. Die fehlende

Kopplung von  $=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ -Gruppe und Benzylproton schließt Strukturalternativen wie **36**, **38** ( $\text{R}' = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) aus, wenig wahrscheinlich ist dann auch **37** ( $\text{R}' = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) als Produkt einer Tautomerisierung von **36**.

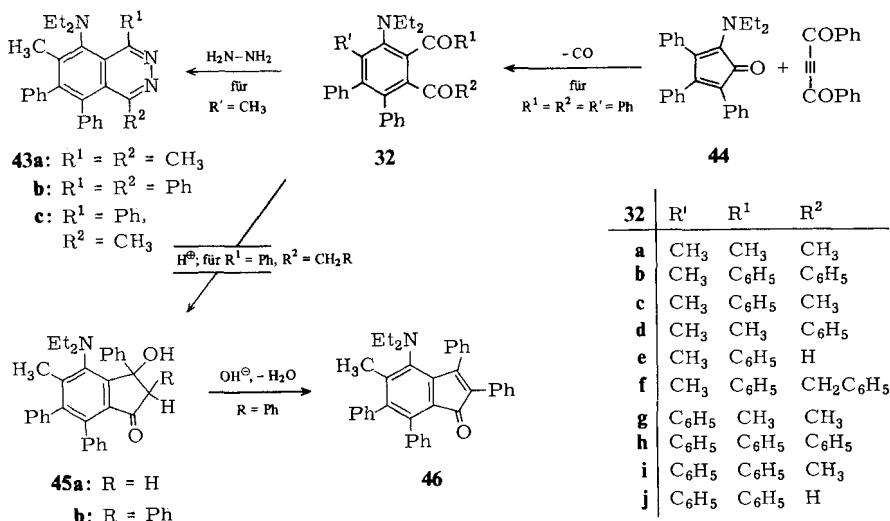
Das farblose **33c** wird säurekatalysiert quantitativ zu einem roten Isomeren umgelagert; für dieses ist aufgrund der spektroskopischen Daten, insbesondere des Vorliegens einer chelatisierten Diacetylmethylgruppe ( $^1\text{H-NMR}$ : 6H-Singulett der Acetylgruppen bei  $\delta = 1.85$ , OH-Proton bei  $\delta = 16.90$ ), und der glatten Diels-Alder-Reaktion mit ADE unter CO-Eliminierung zum farblosen Phthalester **41a** ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$   $\delta = 3.49, 3.95$ ) eine Cyclopentadienonstruktur **39a** zu diskutieren.

Auch aus der Reaktion des Triäfulvens **11a** mit dem Inamin **3a** ist kein Fulven (**31h**), sondern lediglich (bei säulenchromatographischer Aufarbeitung als Folgeprodukt eines 4-Methylen-2-cyclopenten-1-ons **33d** verständlich) das rote Cyclopentadienon **39b** zu isolieren. Es bildet mit ADE ein Diels-Alder-Produkt **41b**, in dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Ester- $\text{CH}_3$ -Gruppen als 6H-Singulett ( $\delta = 3.31$ ) auftreten, also gleichartige Nachbar-substituenten am Benzolkern besitzen. Dieser Befund spricht gegen eine Strukturalternative **42** für das Diels-Alder-Produkt und **40** für das Cyclopentadienon, damit aber auch gegen das Auftreten eines Methylencyclopentenons **37**, aus dem **40** hervorgehen sollte.



b) **11a–e** und **3d** sowie **11a–d** und **3a** ergeben farblose bis gelbe Verbindungen, denen wir die Konstitution von 1-Amino-2,3-diacetylbenzolen **32** aufgrund ihrer Spektren (UV:  $\lambda_{\text{max}}$  240–290 nm; IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1640–1690  $\text{cm}^{-1}$ ), einer Reihe von chemischen Abwandlungen (siehe unten) und der unabhängigen Synthese von **32h** durch Diels-Alder-Reaktion von 2-Diethylamino-3,4,5-triphenylcyclopentadienon (**44**) und Dibenzoylacetylen unter CO-Eliminierung<sup>1)</sup> zuschreiben.

Durch die Diensynthese aus dem (strukturell gesicherten<sup>1)</sup> **44** ist für den Verbindungstyp **32** sowohl die *o*-Position der Acylreste als auch die 1,2,3-Stellung von Amino- und Acylgruppen festgelegt. Bei Vorhandensein zweier unterschiedlicher Acylsubstituenten erlaubt der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Vergleich von **32a–f** eine Zuordnung zu treffen.



In den Verbindungen **32c, e, f** dürfte die Diethylaminogruppe jeweils zur Benzoylgruppe benachbart sein, da das N-CH<sub>2</sub>-Quartett die gleiche chemische Verschiebung ( $\delta \approx 3.0$ ) wie in der Dibenzoylverbindung **32b** aufweist. Im Einklang damit hat eine benachbarte Acetylgruppe infolge geringerer Abschirmeffekte eine Tieffeldverschiebung des N-CH<sub>2</sub>-Signals (**32a**:  $\delta = 3.18$ ) zur Folge; dies gilt auch für das Produkt **32d** (N-CH<sub>2</sub>  $\delta = 3.23$ ), das bei der Reaktion des Acetylbenzoyl-triafulvens **11c** mit Inamin **3d** – neben dem in Substanz rein isolierbaren Isomeren **32c** – <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachzuweisen ist. Für die relative Acylsubstituentenanzuordnung ist auch die chemische Verschiebung der COCH<sub>3</sub>-Signale in **32c** resp. **32d** ( $\delta = 1.74$  resp. 2.53) im Vergleich zu **32a** (COCH<sub>3</sub>  $\delta = 1.75$  und 2.65) von diagnostischem Wert: „Hochfeld“-Position der COCH<sub>3</sub>-Gruppe sollte durch ihre *o*-Stellung zu dem (stärker als die NEt<sub>2</sub>-Gruppe abschirmenden) 4-Phenylrest bedingt sein.

Schließlich ist die *o*-Diacylgruppierung in **32** durch einige charakteristische chemische Umwandlungen zu belegen. So reagieren **32a–c** glatt mit Hydrazinhydrat in Ethanol unter Cyclisierung über die beiden Carbonylfunktionen zu den Phthalazinen **43** (spektroskopische Daten siehe exp. Teil); **32c, f** erleiden bei Behandlung mit alkoholischem HCl intramolekulare Aldoladdition der Acetyl- bzw. Phenylacetylgruppe an die Benzoylcarbonylfunktion unter Isomerisierung zu den 3-Hydroxy-3-phenylindan-1-onen **45a, b** (IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1715 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: OH-Proton  $\delta = 6.60$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}} = 304$  nm). Aus **45b** kann basenkatalysiert H<sub>2</sub>O abgespalten und das rote 2,3-Diphenylindenonderivat **46** (IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1705 cm<sup>-1</sup>; UV:  $\lambda_{\text{max}} = 475$  nm<sup>12)</sup> erhalten werden.

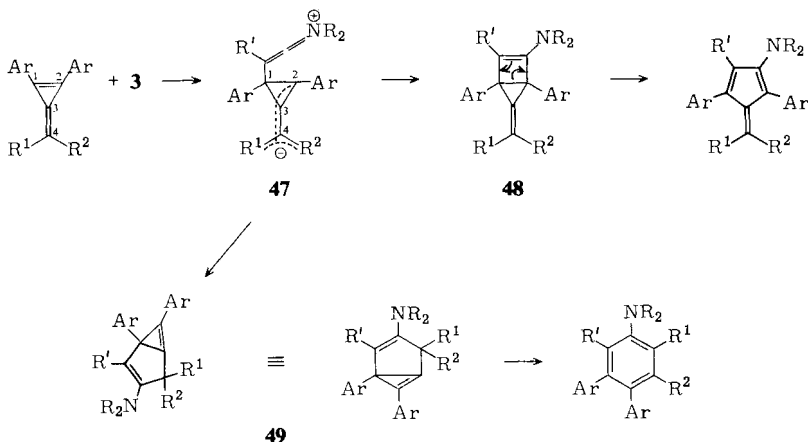
#### D. Zum Mechanismus der Reaktion von Triäfulvenen mit Inaminen

Wie die vorstehenden Ergebnisse zeigen, reagieren die Triäfulvene **9–11** mit Inaminen **3** durchweg unter Ringerweiterung zu 2-Aminofulvenen (**12, 20, 28, 31**), deren Substitutionsmuster jedoch nicht dem – aufgrund der Reaktionsweise des Diphenylcyclopropenons (**1a**) erwarteten – Strukturtyp **5, 7** entspricht. Da sich die 1,2-Substituenten des Triäfulvensystems in den erhaltenen 2-Aminofulvenen jeweils in 1,4-Position befinden, ist



zu fordern, daß die Verknüpfung der Inamin-C $\equiv$ C-Einheit mit dem Triafulven-System unter Trennung der Dreiringbindung C-1/C-2 erfolgt.

Es bietet sich somit an, als Mechanismus der Pentafulvenbildung aus **9–11** eine (2 + 2)-Cycloaddition<sup>13)</sup> der Inamin-C $\equiv$ C-Dreifachbindung an die Triafulven-C-1/C-2-Bindung zu postulieren, bei der als Primärprodukt durch elektrophile Addition des Triafulvens über C-1 an C $_{\beta}$  des Inamins eine dipolare Zwischenstufe **47** entstehen sollte; diese kann unter Angriff des Ketenimmoniumkohlenstoffs an C-2 zum Methylenebicyclo-[2.1.0]penten **48** cyclisieren und durch Valenztautomerisierung von **48** in das 2-Amino-1,4-diarylfulven-System übergehen.



Über das Betain **47** kann auch die Entstehung der 1-Amino-2,3-diacylbenzole **32** aus 4,4-Diacyltriafulvenen und Inaminen plausibel gemacht werden: erfolgt die Cyclisierung von **47** durch Angriff des Immoniumkohlenstoffs an C-4, so wird mit dem bicyclischen Cyclopropenderivat **49** der C-Perimeter von **32** ausgebildet; nachfolgende 1,2-Acylwanderung stabilisiert **49** zum *o*-Diacylbenzolsystem **32**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und sind nicht korrigiert. UV-Spektren: Spektralphotometer Cary 14 und 17 D (Fa. Varian Associates). IR-Spektren: Geräte Acculab 5 (Fa. Beckman) und 157 G (Fa. Perkin Elmer). <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte A 60, T 60 und EM 360 A (Fa. Varian Associates). Massenspektren: Geräte SM 1 – BH und CH 7 (Fa. Varian MAT). Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz, Kronach (Ofr.), in der Analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Würzburg und im Analytischen Laboratorium der Abteilung Chemie der Universität Dortmund ausgeführt. Der Ablauf der Reaktionen wurde durch Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgel HF<sub>254</sub> nach Stahl (Fa. Merck) kontrolliert, auch der Fortgang säulenchromatographischer Fraktionierungen (SC) wurde mit Hilfe der DC verfolgt. Für die SC wurde als stationäre Phase stets Kieselgel (Korngröße 0.05–0.20, Fa. Merck) verwandt.

Umsetzungen der Triafulvene **9** – **11** mit Inaminen **3** zu 2-Aminofulvenen **12**, **20**, **28**, **31** und *o*-Diacylbenzolen **32**

Allgemeine Vorschrift (AV1): **9** – **11** wurden in 3 – 5 ml absol. Solvens pro mmol Triafulven gelöst resp. suspendiert, 1.1 Moläquivalent Inamin **3** wurde unverdünnt zugegeben und solange gerührt, bis bei DC-Kontrolle kein Triafulven mehr nachzuweisen war. Falls die Produkte a) nicht direkt aus der Reaktionslösung auskristallisierten, erfolgte die Aufarbeitung b) durch Abdestillation des Solvens i. Vak. und Kristallisation aus einem geeigneten Solvens oder c) durch SC (Eluens Dichlormethan) und nachfolgende Umkristallisation (Tab. 1 – 4).

Die eingesetzten Triafulvene und Inamine wurden nach Literaturvorschriften dargestellt (**9** – **11**<sup>2</sup>; **3a**<sup>14</sup>), **3b**, **c**<sup>15</sup>), **3e**<sup>16</sup>), **3d** ist käuflich (Fa. Roth).

#### Protonierung der 2-Aminofulvene

Allgemeine Vorschrift (AV2): Man löste resp. suspendierte das Fulven in Ether (20 ml pro mmol Fulven) und tropfte 70proz. Perchlorsäure bis zur Entfärbung zu. In der Regel fielen die Fulvenperchlorate direkt als farblose bis gelbe Kristalle aus; fielen sie ölig an, so erfolgte Kristallisation auf Zusatz von einigen ml Isopropylalkohol.

Man erhielt so die Perchlorate **13a** – **c**, **29a** – **c** und **31f**-Perchlorat (Tab. 5 und 6).

#### Hydrolyse der 2-Aminofulvene

Allgemeine Vorschrift zur sauren Hydrolyse (AV3): Das 2-Aminofulven wurde in Ethanol/Eisessig (5:1) gelöst (6 ml pro mmol Fulven) und ein Überschuß an 2 N HCl (1 ml pro mmol Fulven) zugesetzt.

a) Man rührte bei 20°C, die Produkte kristallisierten nach 0,5 – 1 h direkt aus der Lösung aus.

b) Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, destillierte die Solventien i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand um.

Nach der Methode b) wurden auch die Perchlorate **13**, **29** hydrolysiert.

Häufig trat die saure Hydrolyse auch bei der SC von Reaktionsansätzen aus **9** – **11** und **3** bei der Elution mit wasserhaltigen Solventien ein. Umsetzung, Aufarbeitung und Isolierung der Hydrolyseprodukte von 2-Aminofulvenen erfolgte dann gemäß AV 1, c).

Man erhielt so die 4-Methylen-2-cyclopenten-1-one **15**, **22**, **30** und **33** resp. deren Folgeprodukte **39** (Tab. 7 und 8).

Spaltung der 2-Aminofulvene **12**, **20** mit Methylamin: In eine Lösung von 1 mmol des Fulvens in 40 ml Methanol wurde unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß Methylamin eingeleitet. Nach 2 h Reaktionsdauer versetzte man mit 250 ml verd. Essigsäure und extrahierte mit Dichlormethan. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, auf 10 ml eingengt und der SC (Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unterworfen. Die so (in Ausbeuten von 20 – 50%) erhaltenen Cyclopentendione **14**, **25** sind (mit Ausnahme von **14c**, s. unten) in Lit.<sup>1)</sup> beschrieben.

Nach dieser Methode konnten auch 4-Dicyanmethylen-2-cyclopenten-1-one (**15a**, **b**) gespalten werden.

4-Methyl-2,5-diphenyl-4-cyclopenten-1,3-dion (**14c**): Gelbe Kristalle vom Schmp. 106 – 108°C (aus iPrOH). – IR (KBr): 1725, 1680 cm<sup>-1</sup>. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 288 (3.97), 222 nm (4.25). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int</sub>): δ = 7.05 – 7.70 (m, 10 H, Ph-H), 4.08 (s, 1 H, Ph-CH), 2.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/e = 262 (M<sup>+</sup>, 100%), 234 (10), 206 (8), 118 (42), 115 (20), 90 (30).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. 262.0994 Gef. 262.0987 (MS)

#### Synthese von 2-Aminofulvenen **12** aus 2-Alkoxyfulvenen **16**

6,6-Dicyan-2-methoxy-1,3,4-triphenylfulven (**16a**): 0.19 g (0.50 mmol) **15a** wurden in 5 ml Ether suspendiert und unter Eiskühlung und intensivem Rühren 3 ml einer 1 molaren Lösung von Diazomethan in Ether zugeotropft. Nach 6 h Rühren bei +5°C destillierte man die flüchtigen

Tab. 1. 2-Aminofulvene 12, 20, 28 und 31

-fulven	Solvens; Reaktions- dauer, -temp.	Schmp. (°C) Ausb. (%), Aufarb. nach AV 1	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten
6,6-Dicyan-2-diethylamino- 1,3,4-triphenyl- (12a)	Aceton 5 h, -20°C	189-191 (aus iPrOH) 96, (b)	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> (427.5)	Ber. C 84.28 H 5.98 N 9.83 Gef. C 84.48 H 5.53 N 10.14
6,6-Dicyan-2-morpholino- 1,3,4-triphenyl- (12b)	Aceton 6 h, 20°C	249-251 (aus Benzol) 72, (b)	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O (441.5)	Ber. C 81.61 H 5.25 N 9.52 Gef. C 81.14 H 5.09 N 9.40
6,6-Dicyan-2-morpholino- 1,4-diphenyl-3-(p-tolyl)- (12c)	Toluol 3 h, 110°C	206-207 (aus EtOH) 26, (c)	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O (455.6)	Ber. C 81.73 H 5.53 N 9.22 Gef. C 81.60 H 5.56 N 9.19
6,6-Dicyan-2-diethylamino- 3-methyl-1,4-diphenyl- (12d)	Aceton 2 h, 5°C	166-167 (aus iPrOH) 68, (b)	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> (365.5)	Ber. C 82.16 H 6.34 N 11.50 Gef. C 82.50 H 6.13 N 11.69
6,6-Dicyan-2,3-bis(diethylamino)- 1,4-diphenyl- (12e)	Aceton 26 h, -20°C	196-197 (aus Aceton) 94, (a)	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> (422.6)	Ber. C 79.59 H 7.16 N 13.26 Gef. C 79.50 H 7.15 N 13.15
6,6-Dicyan-2-dimethylamino- 1,3,4-triphenyl- (12f)	-	220-222 (aus Aceton) 60 <sup>a)</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> (399.5)	Ber. C 84.18 H 5.30 N 10.52 Gef. C 84.06 H 5.14 N 10.40
6,6-Dicyan-1,3,4-triphenyl- 2-pyrrolidino- (12g)	-	222-224 (aus Aceton) 90 <sup>a)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> (425.5)	Ber. C 84.68 H 5.45 N 9.87 Gef. C 84.25 H 5.24 N 9.54
6,6-Dicyan-2-diethylamino- 3-phenyl-1,4-bis(p-tolyl)- (20a)	Benzol 2.5 h, 20°C	214-216 (aus EtOH) 83, (b)	C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> (455.6)	Ber. C 84.36 H 6.42 N 9.22 Gef. C 83.99 H 6.28 N 9.11
1,4-Bis(4-tert-butylphenyl)-6,6-dicyan- 2-diethylamino-3-phenyl- (20b)	Toluol 1 h, 110°C	236-237 (aus Toluol) 98, (a)	C <sub>31</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> (539.8)	Ber. C 84.56 H 7.66 N 7.78 Gef. C 84.48 H 7.66 N 7.74
6,6-Dicyan-2-diethylamino-1,4- bis(4-methoxyphenyl)-3-phenyl- (20c)	Toluol 2 h, 110°C	198-199 (aus EtOH) 62, (b)	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (487.6)	Ber. C 78.83 H 5.99 N 8.62 Gef. C 78.49 H 6.02 N 8.64
6,6-Dicyan-2-diethylamino-1,4-bis- (4-fluorphenyl)-3-phenyl- (20d)	Toluol 3 h, 20°C	178-179 (aus EtOH) 50, (a)	C <sub>30</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> F <sub>2</sub> (463.5)	Ber. C 77.74 H 5.00 N 9.07 Gef. C 78.17 H 5.03 N 9.02
6-Cyan-2-diethylamino-6-methoxy- carbonyl-1,3,4-triphenyl- (28a)	Aceton 3 h, 5°C	141-142 (aus Cyclohexan) 85, (b)	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (460.6)	Ber. C 80.84 H 6.13 N 6.08 Gef. C 80.87 H 6.25 N 6.00
6-Cyan-2-diethylamino-6-methoxy- carbonyl-3-methyl-1,4-diphenyl- (28b)	Aceton 1 h, 5°C	155-157 (aus iPrOH) 50, (b)	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (398.5)	Ber. C 78.36 H 6.58 N 7.03 Gef. C 78.41 H 6.68 N 6.90

Tab. 1 (Fortsetzung)

-fulven	Solvens; Reaktionsdauer, -temp.	Ausb. (%), Aufarb. nach AV 1	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten
6-Cyan-2,3-bis(diethylamino)-6-methoxycarbonyl-1,4-diphenyl- (28c)	Aceton 1 h, 5°C	137–138 (aus Cyclohexan) 77, (b)		C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (455.6)	Ber. C 76.45 H 7.30 N 9.22 Gef. C 76.72 H 6.92 N 9.18
6-Benzoyl-6-cyan-2-diethylamino-1,3,4-triphenyl- (28d)	Aceton 3 h, 5°C	151–153 (aus iPrOH) 77, (b)		C <sub>35</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O (506.6)	Ber. C 85.35 H 5.97 N 5.53 Gef. C 85.40 H 6.26 N 5.52
6-Benzoyl-6-cyan-2-diethylamino-3-methyl-1,4-diphenyl- (28e)	Benzol 2 h, 5°C	144–145 (aus iPrOH) 79, (b)		C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O (444.6)	Ber. C 83.75 H 6.35 N 6.30 Gef. C 84.06 H 6.48 N 6.34
6-Benzoyl-6-cyan-2,3-bis(diethylamino)-1,4-diphenyl- (28f)	Aceton 3 h, 5°C	160–161 (aus iPrOH) 70, (b)		C <sub>34</sub> H <sub>35</sub> N <sub>3</sub> O (501.7)	Ber. C 81.40 H 7.03 N 8.38 Gef. C 80.91 H 7.01 N 8.54
6-Cyan-2-diethylamino-6-(4-nitrophenyl)-1,3,4-triphenyl- (28g)	Aceton 24 h, –15°C	185–186 (aus Aceton) 66, (a)		C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (523.6)	Ber. C 80.28 H 5.58 N 8.02 Gef. C 80.56 H 5.79 N 8.12
6-Cyan-2-diethylamino-3-methyl-6-(4-nitrophenyl)-1,4-diphenyl- (28h)	Cyclohexan 16 h, 20°C	155–156 (aus iPrOH) 61, (a)		C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (461.6)	Ber. C 78.07 H 5.90 N 9.10 Gef. C 78.40 H 5.87 N 9.10
6-Cyan-2,3-bis(diethylamino)-6-(4-nitrophenyl)-1,4-diphenyl- (28i)	Aceton 3 h, 5°C	142–143 (aus iPrOH) 79, (b)		C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (518.7)	Ber. C 76.42 H 6.61 N 10.80 Gef. C 76.60 H 6.72 N 10.70
6,6-Diacetyl-2,3-bis(diethylamino)-1,4-diphenyl- (31a)	Aceton 2 h, 5°C	112–113 (aus iPrOH) 46, (b)		C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber. 456.2776 Gef. 456.2781 (MS)
6,6-Dibenzoyl-2,3-bis(diethylamino)-1,4-diphenyl- (31b)	Aceton 2 h, 5°C	181–182 (aus Aceton) 86, (a)		C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (580.9)	Ber. C 82.72 H 6.94 N 4.82 Gef. C 82.84 H 6.94 N 4.74
6-Acetyl-6-benzoyl-2,3-bis(diethylamino)-1,4-diphenyl- (31c)	Aceton 2 h, 20°C	156–157 (aus iPrOH) 72, (b)		C <sub>35</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (518.7)	Ber. C 81.05 H 7.38 N 5.40 Gef. C 80.95 H 7.35 N 5.49
6-Benzoyl-2,3-bis(diethylamino)-6-formyl-1,4-diphenyl- (31d)	Aceton 2 h, 5°C	148–149 (aus iPrOH) 74, (b)		C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (504.7)	Ber. C 80.92 H 7.19 N 5.55 Gef. C 80.80 H 7.13 N 5.43
6,6-Dibenzoyl-2-diethylamino-1,3,4-triphenyl- (31e)	Aceton 3 h, 5°C	162–164 (aus Ether) 17, (b)		C <sub>42</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (585.7)	Ber. C 86.12 H 6.02 N 2.39 Gef. C 86.24 H 5.96 N 2.15
6-Benzoyl-2-diethylamino-6-formyl-1,3,4-triphenyl- (31f)	Ether 6 h, 20°C	163–165 (aus Aceton) 69, (a)		C <sub>36</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (509.6)	Ber. C 84.84 H 6.13 N 2.75 Gef. C 84.93 H 5.98 N 2.88

a) Darstellung nach AV 4.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der 2-Aminofulvene 12, 20, 28 und 31

Verbindung	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> , nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int</sub> ) δ-Werte	MS (70 eV) m/e (Prozentangaben in Klammer)
<b>12a</b>	2190	615 (3.57), 370 (4.16), 288 (4.19)	7.20–7.50 (m, 15H, Ph-H), 3.02 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.94 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>12b</b>	2200	610 (3.46), 376 (4.12), 279 (4.01)	7.25–7.50 (m, 15H, Ph-H), 3.30–3.50 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 2.92–3.12 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> )	—
<b>12c</b>	2200	603 (3.64), 381 (4.19), 277 (4.13)	6.75–7.80 (m, 14H, Ar-H), 3.20–2.80 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 2.80–3.20 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.30 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )	455 (M <sup>+</sup> , 100), 440 (6), 398 (7), 396 (7), 371 (6), 369 (8), 320 (8), 191 (14), 184 (9), 167 (15), 164 (9)
<b>12d</b>	2200	615 (3.66), 369 (4.13), 303 (3.99)	7.10–7.45 (m, 10H, Ph-H), 3.26 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 1.94 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.05 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	365 (M <sup>+</sup> , 100), 350 (13), 336 (37), 320 (9), 294 (12), 274 (13), 260 (10), 105 (27)
<b>12e</b>	2200	640 (2.98), 422 (4.42), 283 (3.77)	2.60 (m, 10H, Ph-H), 3.17 (q, J = 7 Hz; 8H, NCH <sub>2</sub> ), 1.05 (t, J = 7 Hz; 12H, CH <sub>3</sub> )	422 (M <sup>+</sup> , 43), 393 (60), 377 (100), 364 (40), 349 (93), 335 (23), 321 (44), 303 (30), 294 (27), 281 (30), 240 (20), 227 (17), 165 (17), 105 (40)
<b>12f</b>	2200	610 (3.72), 368 (4.20), 282 (4.08)	7.20–7.50 (m, 15H, Ph-H), 2.67 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	—
<b>12g</b>	2200	620 (3.79), 363 (4.17), 284 (4.01)	7.15–7.45 (m, 15H, Ph-H), 2.94–3.23 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 1.49–1.77 (m, 4H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>20a</b>	2200	614 (3.73), 377 (4.21), 282 (4.12)	7.60–7.90 (m, 13H, Ar-H), 3.00 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.45, 2.33 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.96 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	455 (M <sup>+</sup> , 100), 426 (46), 412 (20), 384 (10), 350 (19), 337 (17), 198 (13), 191 (14), 119 (40)
<b>20b</b>	2210	612 (3.69), 377 (4.19), 282 (4.13)	7.00–7.60 (m, 13H, Ar-H), 2.98 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 1.40, 1.27 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 0.96 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>20c</b>	2200	608 (3.69), 374 (4.17), 282 (4.19)	6.75–7.60 (m, 13H, Ar-H), 3.87, 3.76 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.00 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.92 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	487 (M <sup>+</sup> , 85), 459 (16), 458 (31), 428 (10), 366 (17), 244 (13), 222 (10), 135 (100)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int</sub> ) δ-Werte	MS (70 eV) m/e (Prozentangaben in Klammer)
<b>20d</b>	2200	607 (3.74), 375 (4.20), 283 (4.06)	7.30–7.70 (m, 13H, Ar-H), 2.90 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.90 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	463 (M <sup>+</sup> , 100), 435 (34), 434 (68), 354 (20), 341 (22), 340 (20), 196 (13), 123 (51)
<b>28a</b>	2200, 1710	582 (3.56), 367 (4.14), 284 (4.19)	6.95–7.60 (m, 15H, Ph-H), 3.14, 3.05 (s, zus. 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.91, 2.84 (q, J = 7 Hz; zus. 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.93, 0.90 (t, J = 7 Hz; zus. 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>28b</b>	2200, 1705	590 (3.48), 364 (4.13), 282 (4.14)	7.05–7.60 (m, 10H, Ph-H), 3.17 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.09, 3.02 (s, zus. 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.02, 1.95 (s, zus. 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.06, 1.03 (t, J = 7 Hz; zus. 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>28c</b>	2200, 1720	590 (2.86), 397 (4.33), 285 (3.89)	7.20–7.40 (m, 10H, Ph-H), 3.07 (q, J = 7 Hz; 8H, NCH <sub>2</sub> ), 3.03 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 0.98, 0.95 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>28d</b>	2190, 1655	580 (3.61), 365 (4.07), 279 (4.28)	6.70–7.65 (m, 20H, Ph-H), 2.78 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.87 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>28e</b>	2185, 1660	595 (3.40), 362 (4.05), 270 (4.20)	6.75–7.65 (m, 15H, Ph-H), 2.84–3.34 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 1.95 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.07 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>28f</b>	2200, 1650	590 (3.02), 399 (4.27), 280 (sh)	6.75–7.65 (m, 15H, Ph-H), 3.07 (q, J = 7 Hz; 8H, NCH <sub>2</sub> ), 0.97 (t, J = 7 Hz; 12H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>28g</b>	2200	570 (3.49), 376 (4.13), 281 (4.25)	6.70–7.75 (m, 19H, Ar-H), 2.74 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.88 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>28h</b>	2200	580 (3.57), 373 (4.17), 272 (4.22)	6.45–8.20 (m, 14H, Ar-H), 3.15–3.65 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.15, 1.95 (s, zus. 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.28, 1.23 (t, J = 7 Hz; zus. 6H, CH <sub>3</sub> )	—

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> , nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int.</sub> ) δ-Werte	MS (70 eV) m/e (Prozentangaben in Klammer)
<b>28i</b>	2190	405 (4.18), 288 (4.01), 245 (sh)	6.65–7.75 (m, 14H, Ar-H), 3.10 (q, J = 7 Hz; 8H, NCH <sub>2</sub> ), 1.05, 0.97 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>31a</b>	1690, 1675	—	7.30 (m, 10H, Ph-H), 3.03 (q, J = 7 Hz; 8H, NCH <sub>2</sub> ), 1.45 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.97 (t, J = 7 Hz; 12H, CH <sub>3</sub> )	456 (M <sup>+</sup> , 50), 427 (9), 413 (12), 384 (100), 372 (11), 356 (19), 343 (16), 304 (13)
<b>31b</b>	1660, 1650	423 (3.85), 280 (sh)m	6.80–7.70 (m, 20H, Ph-H), 2.94 (q, J = 7 Hz; 8H, NCH <sub>2</sub> ), 0.92 (q, J = 7 Hz; 12H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>31c</b>	1685, 1645	395 (3.95), 360 (sh), 245 (sh)	6.90–7.60 (m, 15H, Ph-H), 2.98 (q, J = 7 Hz; 8H, NCH <sub>2</sub> ), 1.48 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.93 (t, J = 7 Hz; 12H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>31d</b>	1670, 1630	575 (3.01), 408 (4.35), 245 (4.25)	9.34 (s, 1H, CH=O), 7.00–7.55 (m, 15H, Ph-H), 3.08 (q, J = 7 Hz; 8H, NCH <sub>2</sub> ), 1.00 (t, J = 7 Hz; 12H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>31e</b>	1660, 1645	550 (3.27), 340 (3.96), 255 (4.43)	6.65–8.00 (m, 25H, Ph-H), 2.32–2.77 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.80, 0.53 (t, J = 7 Hz; zus. 6H, CH <sub>3</sub> )	585 (M <sup>+</sup> , 61), 570 (14), 556 (100), 485 (49), 480 (33), 330 (9), 302 (10), 132 (49), 105 (100)
<b>31f</b>	1660, 1625	570 (3.54), 368 (4.12), 284 (4.25)	9.30 (s, 1H, CH=O), 6.85–7.60 (m, 20H, Ph-H), 2.73 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.85 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	509 (M <sup>+</sup> , 63), 494 (17), 480 (100), 466 (17), 452 (14), 428 (14), 404 (29), 376 (51), 365 (25), 305 (19), 105 (77)

Tab. 3. *o*-Diacylbenzole 32

1-Diethylamino-... ...-benzol	Solvens; Reaktions- dauer, -temp.	Ausb. (%), Aufarb. nach AV 1	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten
...-2,3-diacetyl-6-methyl-4,5- diphenyl-... (32a)	n-Hexan 60 h, 20°C	155—156 (aus iPrOH) 14, (a)		C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> (399.5)	Ber. C 81.17 H 7.32 N 3.50 Gef. C 80.94 H 7.13 N 3.47
...-2,3-dibenzoyl-6-methyl-4,5- diphenyl-... (32b)	Cyclohexan 6 h, 20°C	169—171 (aus iPrOH) 63, (a)		C <sub>37</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> (523.7)	Ber. C 84.86 H 6.35 N 2.67 Gef. C 85.08 H 6.17 N 2.67
...-3-Acetyl-2-benzoyl-6-methyl- 4,5-diphenyl-... (32c)	Dichlormethan 2 h, 20°C	166—167 (aus iPrOH) 46, (b)		C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> (461.6)	Ber. C 83.26 H 6.77 N 3.04 Gef. C 82.85 H 6.56 N 2.91
...-2-benzoyl-3-formyl-6-methyl- 4,5-diphenyl-... (32e)	Aceton 1 h, 20°C	201—202 (aus iPrOH) 52, (b)		C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> (447.6)	Ber. C 83.19 H 6.53 N 3.13 Gef. C 83.18 H 6.54 N 3.04
...-2-benzoyl-6-methyl-4,5- diphenyl-3-phenylacetyl-... (32f)	Aceton 3 h, 5°C	190—192 (aus Aceton) 47, (b)		C <sub>38</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub> (537.7)	Ber. C 84.88 H 6.56 N 2.60 Gef. C 84.82 H 6.40 N 2.74
...-2,3-diacetyl-4,5,6-triphenyl-... (32g)	Aceton 3 h, 5°C	180—181 (aus iPrOH) 34, (b)		C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> (461.6)	Ber. C 83.26 H 6.78 N 3.04 Gef. C 82.99 H 7.28 N 3.02
...-2,3-dibenzoyl-4,5,6-triphenyl-... (32h)	Dichlormethan 3 h, 20°C	169—171 (aus iPrOH) 38, (c, 1. Fraktion)		C <sub>42</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub> (585.7)	Ber. C 86.12 H 6.02 N 2.39 Gef. C 86.16 H 6.10 N 2.27
...-3-Acetyl-2-benzoyl-4,5,6- triphenyl-... (32i)	Aceton 6 h, 20°C	183—185 (aus iPrOH) 35, (b)		C <sub>37</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> (523.7)	Ber. C 84.86 H 6.35 N 2.68 Gef. C 84.80 H 6.75 N 2.60
...-2-benzoyl-3-formyl-4,5,6- triphenyl-... (32j)	Dichlormethan 3 h, 5°C	175—177 (aus iPrOH) 7, (c, 1. Fraktion)		C <sub>36</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> (509.6)	Ber. C 84.84 H 6.13 N 2.75 Gef. C 84.92 H 6.19 N 2.51



Tab. 4. Spektroskopische Daten der *o*-Diacylbenzole 32

Verbindung	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV(CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int</sub> ) δ-Werte	MS (70 eV) m/e (Prozentangaben in Klammer)
<b>32a</b>	1685	290 (sh), 232 (4.41)	6.82–7.28 (m, 10H, Ph-H), 3.18 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.65, 1.75 (s, 3H, COCH <sub>3</sub> ), 2.08 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.11 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	399 (M <sup>+</sup> , 100), 384 (47), 341 (10), 199.5 (M <sup>2+</sup> , 7)
<b>32b</b>	1660	280 (sh), 242 (4.53)	6.80–7.95 (m, 20H, Ph-H), 3.01 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.12 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.72 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	461 (M <sup>+</sup> , 100), 446 (95), 432 (48), 414 (33), 403 (24), 384 (76), 374 (28), 356 (36), 342 (22)
<b>32c</b>	1685, 1660	287 (sh), 238 (4.49)	6.85–7.95 (m, 15H, Ph-H), 2.97 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.07 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.74 (s, 3H, COCH <sub>3</sub> ), 0.67 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	447 (M <sup>+</sup> , 63), 429 (100), 418 (13), 400 (11), 386 (8), 370 (18), 352 (28)
<b>32e</b>	1680, 1665	300 (sh), 265 (sh), 216 (4.57)	9.66 (s, 1H, CH=O), 6.90–8.05 (m, 15H, Ph-H), 3.01 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.06 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.73 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	537 (M <sup>+</sup> , 100), 522 (16), 519 (43), 504 (16), 490 (14), 446 (73), 428 (88), 402 (43), 387 (12), 268.5 (M <sup>2+</sup> , 3), 105 (76)
<b>32f</b>	1695, 1655	290 (sh), 235 (sh), 212 (4.49)	6.40–8.05 (m, 20H, Ph-H), 3.49 (s, 2H, CH <sub>3</sub> ), 2.98 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.09 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.67 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>32g</b>	1680	290 (sh), 265 (sh), 230 (4.40)	6.55–7.30 (m, 15H, Ph-H), 2.67 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.68, 1.78 (s, 3H, COCH <sub>3</sub> ), 0.95 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	585 (M <sup>+</sup> , 26), 570 (14), 567 (17), 536 (5), 508 (5), 490 (7), 446 (6), 302 (4), 105 (100)
<b>32h</b>	1660	244 (4.57)	8.05–6.80 (m, 25H, Ph-H), 2.61 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.60 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>32i</b>	1685, 1650	240 (4.50)	6.75–8.05 (m, 20H, Ph-H), 2.54 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 1.85 (s, 3H, COCH <sub>3</sub> ), 0.53 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>32j</b>	1685, 1665	280 (sh), 239 (4.51)	9.35 (s, 1H, CH=O), 6.75–8.05 (m, 20H, Ph-H), 2.53 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.58 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	509 (M <sup>+</sup> , 51), 491 (90), 462 (10), 432 (18), 414 (15), 386 (12), 330 (10), 315 (10), 302 (12), 254.5 (M <sup>2+</sup> , 2), 105 (100)

Tab. 5. Protonierungsprodukte der 2-Aminofulvene

-diethylammonium-perchlorat	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten
<i>N</i> -(4-Dicyanmethyl-2,3,5-triphenyl-2-cyclopentenylen)- (13a)	255 (Zers.) 100	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (528,0)	Ber. C 68,24 H 4,96 Cl 6,71 N 7,96 Gef. C 68,13 H 4,83 Cl 6,80 N 7,89
<i>N</i> -(4-Dicyanmethyl-2-methyl-3,5-diphenyl-2-cyclopentenylen)- (13b)	232 (Zers.) 95	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (465,9)	Ber. C 64,45 H 5,19 Cl 7,61 N 9,02 Gef. C 64,06 H 5,14 Cl 7,82 N 8,91
<i>N</i> -(4-Dicyanmethyl-2-diethylamino-3,5-diphenyl-2-cyclopentenylen)- (13c)	240 (Zers.) 96	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (523,0)	Ber. C 64,30 H 5,97 Cl 6,78 N 10,71 Gef. C 64,30 H 6,18 Cl 6,54 N 10,94
<i>N</i> -[4-(Cyan-methoxycarbonyl-methylen)-2,3,5-triphenyl-2-cyclopentenylen]- (29a)	230–231 78	C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (561,0)	Ber. C 66,37 H 5,21 Cl 6,32 N 4,99 Gef. C 65,87 H 5,08 Cl 6,37 N 5,08
<i>N</i> -[4-(Benzoyl-cyan-methylen)-2-diethylamino-3,5-diphenyl-2-cyclopentenylen]- (29b)	184–186 100	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (602,1)	Ber. C 67,82 H 6,03 Cl 5,89 N 6,98 Gef. C 67,75 H 6,42 Cl 5,64 N 6,76
<i>N</i> -[4-(Cyan-(4-nitrophenyl)-methylen)-2,3,5-triphenyl-2-cyclopentenylen]- (29c)	217–218 90	C <sub>35</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (624,1)	Ber. C 67,36 H 4,85 Cl 5,68 N 6,73 Gef. C 66,98 H 4,82 Cl 6,06 N 6,64
<i>N</i> -[4-(Benzoyl-formyl-methylen)-2,3,5-triphenyl-2-cyclopentenylen]- (31f-Perchlorat)	200 (Zers.) 85	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> ClNO <sub>5</sub> (610,1)	Ber. C 70,78 H 5,29 Cl 5,81 N 2,30 Gef. C 70,96 H 5,16 Cl 6,15 N 2,36

Tab. 6. Spektroskopische Daten der Protonierungsprodukte **13**, **29** und **31f**-Perchlorat

Verbindung	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> /CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, TMS <sub>int</sub> ) δ-Werte
<b>13a</b>	2220, 1630 (C=N)	360 (sh), 319 (4.25), 240 (4.00)	6.90–7.70 (m, 15H, Ph-H), 5.82 (s, 1H, Ph-CH), 3.45–4.20 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 1.10, 0.97 (t, J = 7 Hz; zus. 6H, CH <sub>3</sub> )
<b>13b</b>	2225, 1630 (C=N)	325 (4.26), 239 (3.99)	7.30–7.75 (m, 10H, Ph-H), 5.56 (s, 1H, Ph-CH), 3.68–4.35 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.56 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.88–1.70 (m, 6H, CH <sub>3</sub> )
<b>13c</b>	2200, 1620 (C=N)	457 (4.14), 313 (4.21), 240 (3.88)	7.25–7.55 (m, 10H, Ph-H), 5.46 (s, 1H, Ph-CH), 3.90–4.80 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.16 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.95–1.70 (m, 12H, CH <sub>3</sub> )
<b>29a</b>	2220, 1730 (C=O), 1630 (C=N)	318 (4.26), 238 (4.06)	7.15–7.65 (m, 15H, Ph-H), 5.45 (s, 1H, Ph-CH), 3.42–4.25 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.82 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 0.87–1.23 (m, 6H, CH <sub>3</sub> )
<b>29b</b>	2190, 1620 (C=N)	457 (4.09), 295 (4.21), 249 (4.20)	7.15–7.60 (m, 15H, Ph-H), 5.75 (s, 1H, Ph-CH), 2.80–4.85 (m, 8H, NCH <sub>2</sub> ), 0.90–1.60 (m, 12H, CH <sub>3</sub> )
<b>29c</b>	2200 1615 (C=N)	327 (4.28), 255 (sh), 244 (4.36)	6.75–8.30 (m, 19H, Ar-H), 5.75 (s, 1H, Ph-CH), 3.35–4.10 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 1.07, 0.68 (t, J = 7 Hz; 3H, CH <sub>3</sub> )
<b>31f</b> -Perchlorat	1670 (C=O), 1650 (C=O), 1625 (C=N)	312 (4.21), 237 (4.23)	9.95 (s, H, CH=O), 6.60–7.65 (m, 20H, Ph-H), 5.64 (s, 1H, Ph-CH), 3.40–4.10 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 0.55–1.20 (m, 6H, CH <sub>3</sub> )

Tab. 7. Hydrolyseprodukte der 2-Aminofulvene (15, 22, 30, 33 und 39)

-2-cyclopenten-1-on	Schmp. (°C) Ausb. (%), Durchführung	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten
4-Dicyanmethylen- 2,3,5-triphenyl- (15a)	190 – 191 (aus EtOH) 94, AV 3 (a)	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (372.4)	Ber. C 83.85 H 4.33 N 7.52 Gef. C 83.76 H 4.19 N 7.50
4-Dicyanmethylen-3,5-diphenyl- 2-( <i>p</i> -tolyl)- (15b)	245 – 246 (aus EtOH) 95, AV 3 (a)	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (386.5)	Ber. C 83.92 H 4.69 N 7.25 Gef. C 84.13 H 4.72 N 7.16
4-Dicyanmethylen- 2-methyl-3,5-diphenyl- (15c)	147 – 148 (aus EtOH) 55, AV 1 (c) <sup>a)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (310.4)	Ber. C 81.27 H 4.55 N 9.03 Gef. C 81.36 H 4.36 N 9.06
4-Dicyanmethylen-2-diethyl- amino-3,5-diphenyl- (15d)	161 – 162 (aus EtOH) 87, AV 3 (a)	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O (367.4)	Ber. C 78.45 H 5.76 N 11.44 Gef. C 78.50 H 5.76 N 11.40
3,5-Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)- 4-dicyanmethylen-2-phenyl- (22b)	98 – 100 (aus AcOH) 70, AV 3 (b)	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O (484.6)	Ber. C 84.26 H 6.66 N 5.78 Gef. C 84.04 H 6.50 N 5.74
4-Dicyanmethylen-3,5-bis(4-methoxy- phenyl)-2-phenyl- (22c)	182 – 183 (aus AcOH) 88, AV 3 (b)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (432.5)	Ber. C 77.76 H 4.66 N 6.48 Gef. C 78.02 H 4.62 N 6.81
4-Dicyanmethylen-3,5-bis(4-fluor- phenyl)-2-phenyl- (22d)	153 – 154 (aus EtOH) 88, AV 3 (b)	C <sub>26</sub> H <sub>14</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O (408.4)	Ber. C 76.46 H 3.46 N 6.86 Gef. C 76.62 H 3.49 N 6.69
4-(Cyan-methoxycarbonyl-methylen)- 2-methyl-3,5-diphenyl- (30a)	151 – 152 (aus EtOH) 66, AV 1 (c) <sup>b)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> (343.4)	Ber. C 76.95 H 4.99 N 4.08 Gef. C 76.91 H 4.94 N 4.16
4-(Benzoyl-cyan-methylen)- 2-methyl-3,5-diphenyl- (30b)	166 – 167 (aus <i>i</i> PrOH) 75, AV 1 (c) <sup>c)</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (389.5)	Ber. C 83.27 H 4.92 N 3.60 Gef. C 83.51 H 5.22 N 3.77
4-(Cyan-(4-nitrophenyl)-methylen)- 2,3,5-triphenyl- (30c)	214 – 216 (aus <i>i</i> PrOH) 56, AV 3 (a)	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (468.5)	Ber. C 79.47 H 4.30 N 5.98 Gef. C 79.10 H 4.26 N 5.89
4-Dibenzoylmethylen- 2,3,5-triphenyl- (33a)	160 – 161 (aus <i>i</i> PrOH) 50, AV 1 (c) 2. Fraktion <sup>d)</sup>	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (530.6)	Ber. C 86.02 H 4.94 Gef. C 85.75 H 5.08
4-(Benzoyl-formyl-methylen)- 2,3,5-triphenyl- (33b)	182 – 183 (aus Aceton) 90, AV 3 (a)	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (454.5)	Ber. C 84.56 H 4.87 Gef. C 84.71 H 5.06
4-Diacetylmethylen- 2-methyl-3,5-diphenyl- (33c)	151 – 153 (aus <i>i</i> PrOH) 1, AV 1 (c) <sup>e)</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 344.1412 Gef. 344.1399 (MS)
3-(1-Acetyl-2-hydroxy- 1-propenyl)-5-methyl-2,4-diphenyl- 2,4-cyclopentadien-1-on (39a)	182 – 184 (aus <i>i</i> PrOH) 7, AV 1 (c) <sup>d)</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (344.4)	Ber. C 80.21 H 5.85 Gef. C 79.64 H 5.69
3-(1-Acetyl-2-hydroxy- 2,4-cyclopentadien-1-on (39b)	204 – 206 (aus EtOH) 20, AV 1 (c)	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (406.5)	Ber. C 82.74 H 5.45 Gef. C 82.92 H 5.79

<sup>a)</sup> Umsetzung in Benzol. – <sup>b)</sup> Umsetzung in Aceton. – <sup>c)</sup> Umsetzung in Cyclohexan. – <sup>d)</sup> Umsetzung in Dichlormethan. – <sup>e)</sup> Umsetzung in Benzol. Trennung von 33c und 39a durch fraktionierende Kristallisation aus *i*PrOH.

Tab. 8. Spektroskopische Daten der Hydrolyseprodukte 15, 22, 30, 33 und 39

Verbindung	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int</sub> ) δ-Werte	MS (70 eV) m/e (Prozentangaben in Klammern)
<b>15a</b>	2230, 1725	355 (4.24), 265 (4.02)	7.15–7.60 (m, 15 H, Ph-H), 4.62 (s, 1 H, Ph-CH)	372 (M <sup>+</sup> , 100), 344 (86), 327 (20), 317 (29), 289 (17), 266 (26), 240 (34), 178 (29)
<b>15b</b>	2220, 1725	373 (4.34), 265 (4.08)	6.85–7.70 (m, 14 H, Ar-H), 4.56 (s, 1 H, Ph-CH), 2.27 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>15c</b>	2220, 1710	300 (4.34)	7.15–7.70 (m, 10 H, Ph-H), 4.62 (s, 1 H, Ph-CH), 2.03 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> )	310 (M <sup>+</sup> , 100), 282 (72), 267 (48), 254 (25), 240 (47), 215 (11), 205 (11), 127 (11), 115 (17)
<b>15d</b>	2210, 1730	424 (4.47), 301 (4.03)	7.25–7.70 (m, 10 H, Ph-H), 4.44 (s, 1 H, Ph-CH), 3.46 (q, J = 7 Hz; 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 1.02 (t, J = 7 Hz; 6 H, CH <sub>3</sub> )	367 (M <sup>+</sup> , 100), 352 (26), 341 (37), 339 (25), 296 (25), 281 (21), 268 (24), 255 (31), 240 (22), 227 (23), 105 (32)
<b>22b</b>	2220, 1730	347 (4.22), 266 (4.10)	6.90–7.70 (m, 13 H, Ar-H), 4.59 (s, 1 H, Ph-CH), 2.35, 2.30 (s, 9 H, tBu-H)	484 (M <sup>+</sup> , 100), 470 (21), 469 (53), 413 (10), 400 (11), 385 (16), 227 (20), 213 (13), 57 (100)
<b>22c</b>	2220, 1720	—	6.80–7.70 (m, 13 H, Ar-H), 4.60 (s, 1 H, Ph-CH), 3.90, 3.84 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> )	432 (M <sup>+</sup> , 100), 405 (13), 404 (30), 389 (10), 373 (8), 346 (7), 193 (8), 165 (17)
<b>22d</b>	2220, 1725	353 (4.18), 265 (4.09)	7.15–7.60 (m, 13 H, Ar-H), 4.65 (s, 1 H, Ph-CH)	408 (M <sup>+</sup> , 100), 381 (20), 380 (71), 379 (28), 353 (16), 196 (15)
<b>30a</b>	2200, 1730, 1700	301 (4.21)	7.15–7.70 (m, 10 H, Ph-H), 5.05 (s, 1 H, Ph-CH), 3.61 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.94 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> )	—
<b>30b</b>	2200, 1705, 1660	291 (4.31)	6.90–7.70 (m, 15 H, Ph-H), 4.73 (s, 1 H, Ph-CH), 1.96 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> )	—

Tab. 8 (Fortsetzung)

Verbindung	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> , nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int</sub> ) δ-Werte	MS (70 eV) m/e (Prozentangaben in Klammern)
<b>30c</b>	2200, 1700	337 (4.33)	6.95–8.40 (m, 19 H, Ar-H), 5.16 (s, 1 H, Ph-CH)	—
<b>33a</b>	1705, 1645	315 (sh), 249 (4.48)	6.90–7.80 (m, 2.5 H, Ph-H), 4.68 (s, 1 H, Ph-CH)	530 (M <sup>+</sup> , 12), 425 (58), 291 (12), 247 (18), 241 (11), 136 (10), 105 (100)
<b>33b</b>	1710, 1660, 1640	335 (4.26), 254 (4.32)	10.05 (s, 1 H, CH=O), 6.90–7.70 (m, 20 H, Ph-H), 5.14 (s, 1 H, Ph-CH)	—
<b>33c</b>	1700, 1690, 1650	299 (4.12), 269 (4.06), 212 (4.26)	7.10–7.58 (m, 10 H, Ph-H), 4.66 (s, 1 H, Ph-CH), 1.94, 1.71, 1.68 (s, 3 H, COCH <sub>3</sub> und CH <sub>3</sub> )	344 (M <sup>+</sup> , 39), 316 (100), 301 (87), 287 (39), 284 (36), 273 (19), 269 (29), 259 (48), 239 (29) 228 (29), 215 (58), 202 (20)
<b>39a</b>	1700, 1655	425 (2.95), 320, 290 (sh), 264 (4.31)	6.60–7.15 (m, 10 H, Ph-H), 16.90 (s, 1 H, OH), 1.96 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> ), 1.85 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> )	344 (M <sup>+</sup> , 38), 316 (100), 301 (61), 287 (13), 283 (15), 273 (15), 259 (22), 239 (20), 228 (15), 215 (29)
<b>39b</b>	1700, 1645	480 (3.35), 320 (sh), 260 (4.49)	7.05–7.45 (m, 15 H, Ph-H), 16.90 (s, 1 H, OH), 1.86 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> )	—

Tab. 9. Diels-Alder-Produkte 19, 41

Verbindung	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten
8,8-Dicyan-3-diethylamino-4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,2,6-triphenylheptafulen (19a)	214–216 (aus EtOH) 53	C <sub>36</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (569.7)	Ber. C 75.90 H 5.48 N 7.37 Gef. C 75.76 H 5.74 N 7.42
8,8-Dicyan-4,5-bis(methoxycarbonyl)-3-morpholino-1,2,6-triphenylheptafulen (19b)	200–201 (aus iPrOH) 69	C <sub>36</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (583.6)	Ber. C 74.10 H 5.01 N 7.20 Gef. C 74.26 H 5.51 N 7.06
8,8-Dicyan-2,3-bis(diethylamino)-4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,6-diphenylheptafulen (19c)	282–283 (aus Aceton) 50	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (564.7)	Ber. C 72.32 H 6.42 N 9.92 Gef. C 72.42 H 6.26 N 9.79
5-(1-Acetyl-2-hydroxy-1-propenyl)-3-methyl-4,6-diphenyl-phthalsäure-dimethylester (41a)	146–148 (aus EtOH) 65	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> (458.5)	Ber. C 73.35 H 5.71 Gef. C 73.30 H 5.73
5-(1-Acetyl-2-hydroxy-1-propenyl)-3,4,6-triphenyl-phthalsäure-dimethylester (41b)	248–249 (aus Butanon/ EtOH 2:1) 88	C <sub>33</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> (520.6)	Ber. C 76.14 H 5.42 Gef. C 76.28 H 5.42

Tab. 10. Spektroskopische Daten der Diels-Alder-Produkte 19, 41

Verbindung	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> , nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int</sub> ) δ-Werte	MS (70 eV), m/e (Prozentangaben in Klammer)
19a	2200, 1725, 1700	320 (sh), 291 (4.29)	6.80–7.85 (m, 15 H, Ph-H), 3.65, 3.62 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.68–3.50 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 0.93, 0.23 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH <sub>3</sub> )	569 (M <sup>+</sup> , 86), 510 (100), 494 (12), 478 (19), 450 (13), 407 (27), 379 (29), 351 (16), 302 (18), 284 (7), 173 (16), 105 (13)
19b	2220, 1730, 1710	545 (2.95), 292 (4.22)	7.00–8.10 (m, 15 H, Ph-H), 3.55–3.80 (m, 4 H, OCH <sub>2</sub> ), 3.55, 3.17 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.12–3.65 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> )	583 (M <sup>+</sup> , 100), 524 (32), 439 (7), 291 (9)
19c	2230, 1730, 1710	405 (4.25), 268 (4.44)	6.70–7.30 (m, 10 H, Ph-H), 2.85–3.60 (m, 8 H, NCH <sub>2</sub> ), 3.54, 3.34 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 0.50–1.35 (m, 12 H, CH <sub>3</sub> )	564 (M <sup>+</sup> , 42), 563 (M <sup>+</sup> – 1, 100), 535 (9), 533 (9), 503 (14), 282 (8)
41a	1730, 1715, 1655	290 (3.91)	6.90–7.50 (m, 10 H, Ph-H), 16.40 (s, 1 H, OH), 3.95, 3.49 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.19 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> ), 1.80 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> )	458 (M <sup>+</sup> , 100), 427 (30), 411 (25), 383 (88), 365 (65), 351 (28), 341 (23), 252 (21), 239 (18)
41b	1735, 1715, 1650	290 (3.90), 216 (4.61)	6.55–7.25 (m, 15 H, Ph-H), 16.20 (s, 1 H, OH), 3.31 (s, 6 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.60 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> )	—

Tab. 11. Umwandlungsprodukte der *o*-Diacylbenzole 32

Verbindung	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten
5-Diethylamino-1,4,6-trimethyl-7,8-diphenylphthalazin (43a)	204 – 205 (aus EtOH) 86 (AV 6)	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> (395.5)	Ber. C 81.99 H 7.39 N 10.62 Gef. C 82.26 H 7.53 N 10.47
5-Diethylamino-6-methyl-1,4,7,8-tetraphenylphthalazin (43b)	208 – 209 (aus Benzol/n-Hexan 1:1) 74 (AV 6)	C <sub>37</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> (519.7)	Ber. C 85.51 H 6.40 N 8.09 Gef. C 85.98 H 6.19 N 7.80
5-Diethylamino-1,6-dimethyl-4,7,8-triphenylphthalazin (43c)	193 – 194 (aus Benzol/n-Hexan 1:1) 96 (AV 6)	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> (457.6)	Ber. C 83.99 H 6.83 N 9.18 Gef. C 84.25 H 6.91 N 8.72
4-Diethylamino-3-hydroxy-5-methyl-3,6,7-triphenyl-1-indanon (45a)	223 – 224 (aus iPrOH) 78	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> (461.6)	Ber. C 83.26 H 6.77 N 3.04 Gef. C 83.40 H 6.85 N 3.03
4-Diethylamino-3-hydroxy-5-methyl-2,3,6,7-tetraphenyl-1-indanon (45b)	244 – 246 (aus Aceton) 75	C <sub>38</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub> (537.7)	Ber. C 84.88 H 6.56 N 2.60 Gef. C 84.78 H 6.42 N 2.56
4-Diethylamino-5-methyl-2,3,6,7-tetraphenyl-1H-1-indenon (46)	210 – 211 (aus Ethanol) 73	C <sub>38</sub> H <sub>33</sub> NO (519.7)	Ber. C 87.83 H 6.40 N 2.70 Gef. C 88.05 H 6.54 N 2.60



Tab. 12. Spektroskopische Daten der Umwandlungsprodukte von *o*-Diacylbenzolen 32

Verbindung	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int</sub> ) δ-Werte	MS (70 eV) m/e (Prozentangaben in Klammer)
43a	— <sup>a)</sup>	344 (3.52), 270 (sh), 232 (4.66)	6.85–7.45 (m, 10H, Ph-H),	395 (M <sup>+</sup> , 100), 380 (100), 365 (38),
			3.39 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ),	350 (38), 336 (49), 324 (29),
			3.21, 2.19, 2.10 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.10 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	308 (20), 294 (13), 281 (10), 265 (18), 252 (17), 239 (13)
43b	— <sup>a)</sup>	384 (3.65), 300 (sh), 244 (4.60)	6.75–7.90 (m, 20H, Ph-H),	519 (M <sup>+</sup> , 76), 504 (100), 490 (36),
			2.99 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ),	476 (68), 461 (26), 447 (20), 442 (32),
			2.34 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.86 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	433 (22), 412 (18), 401 (20), 398 (20), 384 (19), 326 (18), 221 (25), 163 (18)
43c	— <sup>a)</sup>	375 (3.46), 270 (sh), 241 (4.50)	6.95–7.70 (m, 15H, Ph-H),	457 (M <sup>+</sup> , 69), 428 (54), 414 (47),
			2.82 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ),	412 (40), 399 (24), 385 (27), 380 (28),
			2.27, 2.24 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.70 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	371 (39), 336 (11), 320 (10), 265 (16), 252 (14), 239 (12), 178 (15), 163 (14)
45a	1715	303 (3.54), 221 (4.66)	6.90–7.40 (m, 15H, Ph-H),	461 (M <sup>+</sup> , 66), 446 (100), 443 (19),
			6.60 (s, 1H, OH), 2.25–3.50 (m, 6H, CH <sub>2</sub> und NCH <sub>2</sub> ), 2.05 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.65, 1.20 (t, J = 7 Hz; 3H, CH <sub>3</sub> )	432 (11), 428 (32), 416 (49), 414 (28), 383 (49), 368 (51), 354 (43), 312 (15), 255 (17), 105 (25)
			6.70–7.50 (m, 20H, Ph-H),	537 (M <sup>+</sup> , 25), 519 (100), 505 (63),
45b	1715	305 (3.56), 218 (4.71)	4.62 (s, 1H, Ph-CH), 2.25–3.50 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.12 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.61, 1.27 (t, J = 7 Hz; 3H, CH <sub>3</sub> )	490 (26), 477 (12), 446 (14), 428 (68), 401 (17), 384 (10), 352 (35), 326 (10), 105 (35)
			6.80–7.40 (m, 20H, Ph-H),	519 (M <sup>+</sup> , 100), 504 (96), 490 (32),
			2.74 (q, J = 7 Hz; 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.01 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.88 (t, J = 7 Hz; 6H, CH <sub>3</sub> )	476 (15), 474 (17), 440 (32), 428 (11), 412 (11), 398 (15), 368 (10), 352 (33), 339 (10), 326 (11), 167 (8)
46	1705	475 (3.23), 267 (4.60)		

<sup>a)</sup> Keine spezifischen IR-Informationen vorhanden.

Komponenten i. Vak. ab und digerierte den Rückstand mit Ether/n-Pentan (1:1); man erhielt 0.14 g (72%) **16a**, rotviolette Kristalle vom Schmp. 200–201 °C (aus iPrOH). – IR (KBr): 2220  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 525 (2.54), 342 (4.23), 261 nm (4.10). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta$  = 7.15–7.55 (m, 15H, Ph-H), 3.66 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (386.5) Ber. C 83.92 H 4.69 N 7.25 Gef. C 83.86 H 5.06 N 7.19

*6,6-Dicyan-2-ethoxy-1,3,4-triphenylfulven (16b)*: Zu einer Lösung von 0.19 g (0.50 mmol) **15a** und 0.19 g (1.0 mmol) Triethylxonium-tetrafluoroborat in 5 ml absol. Dichlormethan tropfte man unter Rühren 0.13 g (1.0 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin<sup>17)</sup>. Nach 15 min Rühren wurde die violette Reaktionslösung mit 15 ml Dichlormethan verdünnt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Man destillierte das Solvens i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus iPrOH um; 0.14 g (70%) **16b**: violette Kristalle vom Schmp. 173–174 °C (aus iPrOH). – IR (KBr): 2220  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 540 (2.62), 344 (4.27), 261 nm (4.17). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta$  = 7.15–7.50 (m, 15H, Ph-H), 3.89 (q,  $J$  = 7 Hz; 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.12 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e$  = 400 ( $\text{M}^+$ , 100%), 372 (72), 344 (34), 314 (12), 289 (10), 265 (33), 178 (25).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$  (400.5) Ber. C 83.98 H 5.03 N 6.99 Gef. C 84.07 H 4.85 N 6.78

*Umsetzung von 16 mit Aminen (allgemeine Vorschrift (AV4))*: 0.5 mmol **16** wurden in 10 ml absol. Ethanol mit 2 ml des sekundären Amins (Diethylamin, Morpholin, Pyrrolidin) 15–30 min unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte nach einigen Stunden entweder direkt aus (**12b**, **g**) oder wurde nach Abdestillation des Solvens und Aminüberschusses i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes isoliert (**12a**). Man erhielt so aus **16a** das Aminofulven **12a** und aus **16b** die Aminofulvene **12b**, **g**.

**12f** wurde aus 0.5 mmol **16b** in 10 ml absol. Methanol durch 20 min Einleiten von trockenem Dimethylamin unter gelindem Erhitzen zum Rückfluß dargestellt, nach 3 h Stehenlassen bei +5 °C kristallisierte **12f** aus.

#### Reaktionen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADE)

a) *Reaktion von Aminofulvenen 12a, b, e mit ADE (allgemeine Vorschrift (AV5))*: 2.0 mmol **12** wurden in 2 ml absol. Toluol mit 1.42 g (10 mmol) ADE 15 h (**12e** 6 h) unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Komponenten i. Vak. wurde der Rückstand der SC unterworfen, Dichlormethan eluierte die roten Aminoheptafulvene **19** als Hauptfraktion (Charakterisierung s. Tab. 9 und 10).

b) 0.17 g (0.50 mmol) **39a** wurden in 1 ml absol. Toluol mit 0.10 g (0.65 mmol) ADE unter Rückfluß erhitzt. Nach 15 min war die rote Lösung nahezu farblos geworden; man destillierte i. Vak. ab und digerierte den Rückstand mit Ether/n-Pentan, worauf **41a** kristallisierte (Charakterisierung s. Tab. 9 und 10).

c) 0.20 g (0.49 mmol) **39b** wurden in 2 ml absol. Benzol mit 0.11 g (0.75 mmol) ADE 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches kristallisierte **41b** aus (s. Tab. 9 und 10).

#### Reaktionen der *o*-Diacylbenzole 32

a) *Reaktion von 32a–c mit Hydrazinhydrat (allgemeine Vorschrift (AV6))*: 0.50 mmol **32** wurden mit 2 ml 80proz. Hydrazinhydrat in 5 ml Ethanol 15–30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen kristallisierte das Phthalazin **43a** direkt aus, **43b**, **c** wurden nach Neutralisation mit 10proz. Salzsäure, Extraktion mit Dichlormethan, Waschen der organischen Phase mit Wasser und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Abdestillieren des Solvens i. Vak. und Digerieren des Rückstandes mit Ether/n-Pentan (1:1) kristallisiert erhalten (s. Tab. 11 und 12).

b) *Isomerisierung von 32c, f* (1): 0.23 g (0.50 mmol) **32c** wurden in 5 ml Ethanol mit 3 ml 20proz. Salzsäure 90 min und nach Zusatz von 3 ml 10proz. Salzsäure weitere 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen kristallisierte **45a** in farblosen Nadeln aus (Charakterisierung s. Tab. 11 und 12).

(2) 0.27 g (0.50 mmol) **32f** wurden in 5 ml Ethanol mit 3 ml 20proz. Salzsäure 60 min und nach Zusatz von 3 ml 10proz. Salzsäure weitere 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 30 ml Eiswasser versetzt, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen mit Wasser wurde die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Solvens i. Vak. abdestilliert. Durch Digerieren des Rückstandes mit iPrOH wurde **45b** erhalten (Charakterisierung s. Tab. 11 und 12).

c) 0.27 g (0.50 mmol) **45b** wurden in 8 ml Ethanol mit 2 ml 10proz. Natronlauge 60 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten kristallisierte **46** aus (Charakterisierung s. Tab. 11 und 12).

## Literatur

- <sup>1)</sup> Th. Eicher und M. Urban, Chem. Ber. **113**, 408 (1980), vorstehend.
- <sup>2)</sup> Th. Eicher und J. L. Weber, Top. Curr. Chem./Fortschr. Chem. Forsch. **57**, 1 (1975).
- <sup>3)</sup> Th. Eicher und Th. Born, Liebigs Ann. Chem. **762**, 127 (1972); siehe auch dort die Diskussion über Fulvene mit inverser Polarisierung (**8**). 2-Aminofulvene entstehen auch durch (2 + 2)-Cycloaddition von cyclischen S,N-Acetalen an Triafulvene: Lit.<sup>2)</sup> und N. Krüger, Dissertation, Univ. Würzburg 1976.
- <sup>4)</sup> E. D. Bergmann, Chem. Rev. **68**, 41 (1968).
- <sup>5)</sup> Die Verbindung **12d** ist in einem Übersichtsartikel von M. A. Battiste und C. A. Sprouse, Chem. Eng. News **22**, 52 (1969), ohne Angabe experimenteller und spektroskopischer Details erwähnt.
- <sup>6)</sup> Kurzmitteilung: Th. Eicher und Th. Pfister, Tetrahedron Lett. **1972**, 3969.
- <sup>7)</sup> Banden in diesem Bereich sind auch bei anderen Immoniumkationen gefunden worden: N. J. Leonard und J. A. Adamik, J. Am. Chem. Soc. **81**, 595 (1959).
- <sup>8)</sup> Vgl. G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus und H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. **648**, 51 (1961).
- <sup>9)</sup>  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktionen am Fünfring von Pentafulvenen sind selten (s. dazu K. Hafner und F. Schmidt, Tetrahedron Lett. **1973**, 5105); man könnte somit – neben der Hydrolyse **12** → **15** – den glatten Verlauf der Reaktion **16** → **12** als Indiz für eine Positivierung des Fünfrings in **12**, **16** werten.
- <sup>10)</sup> Die UV-Analogie zum unsubstituierten 8,8-Dicyanheptafulven (K. Hafner, H. W. Riedel und M. Danielisz, Angew. Chem. **75**, 344 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 215 (1963); T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka und N. Shishido, Bull. Chem. Soc. Jpn. **34**, 1384 (1961)) ist besonders für **19c** ausgeprägt.
- <sup>11)</sup> Umwandlungen des Typs **18** → **19** sind in der Literatur beschrieben: s. dazu A. Roedig, M. Försch, B. Haveaux und D. Scheutzow, Tetrahedron Lett. **1972**, 2613.
- <sup>12)</sup> 2,3-Diphenyl-indenon:  $\lambda_{\text{max}}$  430 und 261 nm (UV-Atlas organischer Verbindungen, Bd. 3, E 7/1, Verlag Chemie, Weinheim 1967).
- <sup>13)</sup> Triafulvene des Typs **9**–**11** reagieren auch mit anderen elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen (wie Enaminen und Ketenacetalen) bevorzugt nach dem Modus einer (2 + 2)-Cycloaddition über C-1/C-2; siehe dazu Lit.<sup>2)</sup>.
- <sup>14)</sup> J. Ficini und C. Barabara, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 2787.
- <sup>15)</sup> R. Buijle, A. Halleux und H. G. Viehe, Angew. Chem. **78**, 593 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 584 (1966).
- <sup>16)</sup> S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Chem. Ber. **103**, 1209 (1970).
- <sup>17)</sup> S. Hünig und M. Kiessel, Chem. Ber. **91**, 380 (1958).