

Cyclopentadienylidene, XVI¹⁾

Kondensationsreaktionen von Cyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-on mit substituierten Cyclopentadienen zu neuen Pentadecaazafulvalenen

Gunther Seitz*, Rolf A. Olsen und Thomas Kämpchen

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 19. März 1982

Die durch elektronenziehende Substituenten aktivierten Cyclopentadiene **5**, **12** und **14** lassen sich mit Cyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-on **6** durch Erhitzen in Acetanhydrid zu den tiefenfarbigen, potentiell dipolaren 6π - 10π -Systemen, den Cyclopentadienyliden-cyclohepta[c]pyrrolen **7**, **13** und **15** kondensieren. Deren Konstitution wird durch ¹H-NMR-Untersuchungen bestimmt, typische spektroskopische Daten, besonders das charakteristische Absorptionsverhalten in Elektronenspektren, werden diskutiert.

Cyclopentadienylidenes, XVI¹⁾

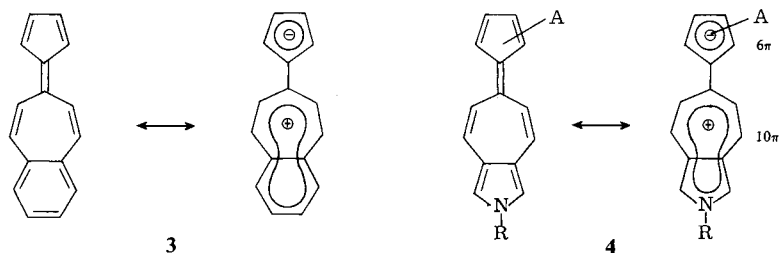
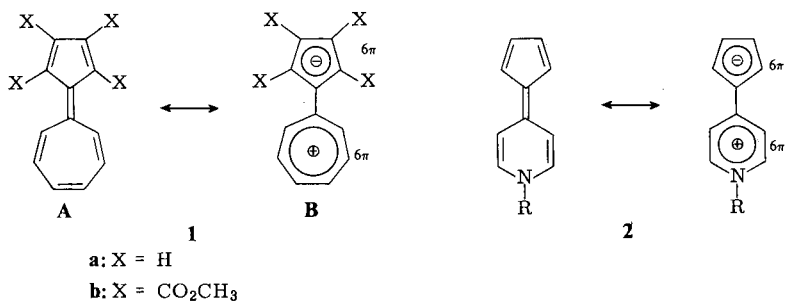
Condensation Reactions of Cyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-one with Substituted Cyclopentadienes to Novel Pentadecaazafulvalenes

Condensation of the cyclopentadienes **5**, **12**, and **14**, activated by electron-attracting substituents, with cyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-one **6** by heating in acetic anhydride yields deeply coloured, potentially dipolar 6π - 10π -systems, the cyclopentadienylidene-cyclohepta[c]pyrroles **7**, **13**, and **15**. Their constitutions are determined by ¹H NMR; typical spectroscopic data, especially characteristics of the electronic spectra, are discussed.

Sesquifulvalen (**1a**) ist ein interessanter Vertreter der „gemischten“ Fulvalene und läßt sich durch zwei Grenzstrukturen **1aA** ↔ **1aB** beschreiben. Eine denkbare Ladungstrennung im Sinne der dipolaren Grenzstruktur **B** ließ eine zusätzliche Resonanzstabilisierung erwarten, denn in **B** sind zwei 6π -Hückel-Systeme durch eine formale Einfachbindung miteinander verknüpft. Entgegen diesen theoretischen Voraussagen belegen eingehende chemische und spektroskopische Untersuchungen, daß der Grundzustand von **1a** überwiegend durch die unpolare Grenzstruktur **A** beschrieben wird; das Ausmaß der Ladungstrennung ist gering, das Dipolmoment mit $\mu = 2.1$ D entsprechend klein; demzufolge zeigt **1a** mit seinen weitgehend lokalisierten Bindungen typische Eigenschaften eines Polyens, ist säure- und sauerstoffempfindlich und polymerisiert in Lösung sehr leicht^{2,3)}.

Diese Eigenschaften zeigen einige Varianten von **1** gar nicht mehr oder nur noch in geringem Ausmaß, wenn man einerseits den carbocyclischen Fünfring durch ausreichend elektronenziehende funktionelle Gruppen wie z. B. in **1b** substituiert⁴⁾. Andererseits läßt sich mit dem Ersatz einer C=C-Doppelbindung des carbocyclischen Siebenrings von **1a** durch Stickstoff wie in **2** ebenfalls eine signifikante Stabilisierung erreichen. Dabei entstehen zu **1** iso- π -elektronische,

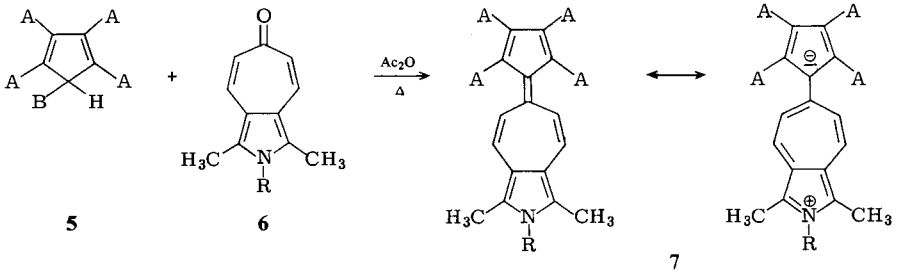
deutlich stärker polare Heterosesquifulvalene **2**⁵⁾, die ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaßnahmen gut manipulierbare Substanzen darstellen.



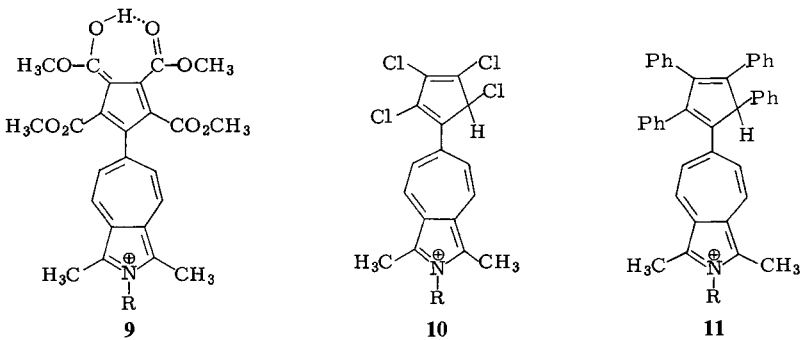
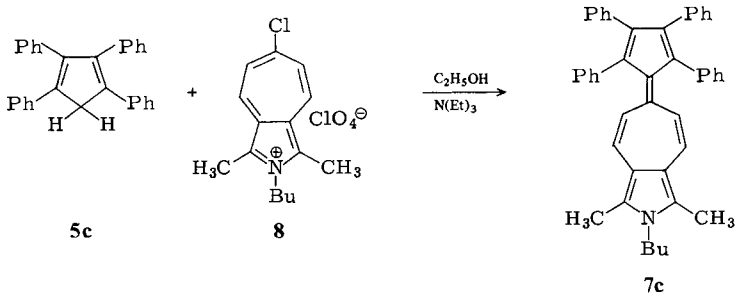
In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Heteroatom-substituierte Fulvalene haben wir diese beiden Stabilisierungsprinzipien auf das benzoannulierte Sesquifulvalen **3**⁶⁾ angewendet und berichten hier über Synthesen und spektroskopische Eigenschaften bisher unbekannter potentiell dipolarer 6π - 10π -Systeme des Typs **4**, mit Elektronenakzeptorgruppen A am carbocyclischen Fünfring und einer Stickstofffunktion im kondensierten, heterocyclischen 10π -System.

A. Im Fünfring persubstituierte Azafulvalene **7**

Zur Synthese von im Fünfring durch funktionelle Gruppen mit (-)-M- und/oder (-)-I-Effekt stabilisierten Vertretern des Typs **4** diente die „Anhydridmethode“^{5a)}, die sich zur Darstellung von Heterosesquifulvalenen des Typs **2** (N-R = O^{5c)} bzw. S^{5d)} als besonders geeignet erwiesen hat. Setzt man beispielsweise das pentasubstituierte Cyclopentadien **5a**⁷⁾ in Acetanhydrid mit dem Cyclohepta[c]pyrrol **6a**⁸⁾ um, so entsteht unter Eliminierung *einer* Estergruppe das tetrasubstituierte Azafulvalen **7a** in Form grünmetallisch glänzender Kristalle, die aus dem primär anfallenden blauschwarzen Rohprodukt durch wiederholte Chromatographie gewonnen werden können, wenn auch unter erheblichem Substanzverlust. In besserer Ausbeute verläuft die Umsetzung von Tetrachlorcyclopentadien **5b**⁹⁾ mit **6b** zum im Fünfring perchlorsubstituierten, permanganatfarbenen **7b**. Zur Synthese des mit vier Phenylresten substituierten Heterofulvalens **7c** erweist sich die „Anhydridmethode“ als ungeeignet. Hier ist die Umsetzung des aus **6b** und Thionylchlorid/Natriumperchlorat erhältlichen Tropyliumsalzes **8**¹⁾ mit Tetraphenylcyclopentadien **5c** in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase er-



	A	B		
a	CO_2CH_3	CO_2CH_3	a: R = CH ₃	a: A = CO_2CH_3 , R = CH ₃
b	Cl	H	b: R = <i>n</i> -C ₄ H ₉	b: A = Cl R = <i>n</i> -C ₄ H ₉



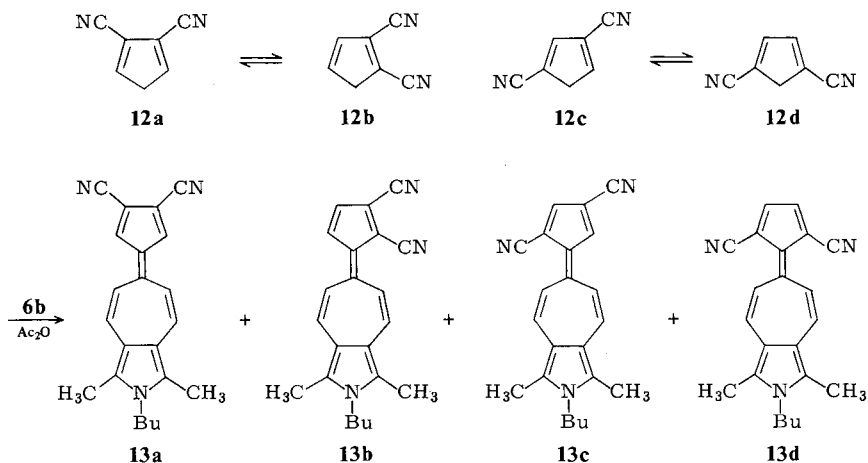
forderlich. Nach mehrfacher chromatographischer Reinigung erhält man das dunkelviolette, grünmetallisch glänzende **7c** in 17% Ausbeute. Die tief farbigen, gegen Licht- und Luft einfluß relativ unempfindlichen persubstituierten Heterofulvalene **7a – c** stellen wie die Heterosquisfulvalene **2** ausgeprägte π -Basen dar und lassen sich durch Trifluoressigsäure in die entsprechenden konjugaten Säuren **9**, **10** und **11** überführen. „Hünig-Base“ setzt die konjugaten Basen **7a – c** wieder frei. In Analogie zu **1b** und dessen Heteroanalog^{5a)} erfolgt der elektrophile Angriff des Protons an **7a** sehr wahrscheinlich am Carbonylsauerstoff einer Estergruppe. Es resultiert das konjugierte Sy-

stem **9**, das aus dem Cyclohepta[*c*]pyrrolium-Kation und einem 6-Hydroxyfulven mit intramolekularer Wasserstoffbrücke besteht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Proton der Wasserstoffbrücke nicht sichtbar. Die Protonierung von **7a** zu **9** läßt sich anhand eines Vergleichs der $^1\text{H-NMR}$ -Daten beider Spezies jedoch wahrscheinlich machen. Signifikant ist das Auseinanderrücken der Signale für die paarweise magnetisch nicht äquivalenten Methylprotonen der Estergruppen (s. exp. Teil): während *ein* Signal (Singulett, rel. Intensität 6) seine Lage kaum verändert, erfährt das andere eine deutliche paramagnetische Verschiebung von $\delta = 3.82$ nach $\delta = 4.06$, wohl als Folge der Wasserstoffbrücke. Charakteristisch für das Cyclohepta[*c*]pyrrolium-System¹⁾ in **9** ist die Tiefeldverschiebung der vicinalen Siebenringprotonen und die Änderung der entsprechenden Kopplungskonstante von $^4J = 11.4$ Hz in **7a** zu $^4J = 10.6$ Hz in **9**.

Im Gegensatz zu **7a** werden **7b** und **7c** bevorzugt, wenn nicht ausschließlich in 2-Stellung des Fünfringsystems protoniert. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** und **11** findet man demzufolge zusätzlich jeweils ein Singulett bei $\delta = 5.47$ bzw. 5.40 der relativen Intensität 1 (s. exp. Teil), das bei Zusatz von deuterierter Trifluoressigsäure zu Lösungen von **7b** bzw. **7c** in Deuteriochloroform nicht auftritt. Der elektrophile Angriff des Protons in 3-Stellung des Fünfrings ist anhand der spektroskopischen Daten nicht ganz auszuschließen, dürfte aber aus energetischen Gründen weniger wahrscheinlich sein, da in **10** bzw. **11** die positive Ladung über weitere vier Zentren des fünfgliedrigen Ringes delocalisiert ist. Analog wird auch beim 7,8,9,10-Tetraphenylsesquifulvalen²⁾ sowie beim 11,12,13,14-Tetraphenyl-3,8-methanofidecen¹⁰⁾ Protonierung in der entsprechenden Fünfringposition favorisiert.

B. Kondensation von Cyclohepta[*c*]pyrrol-6(2*H*)-on **6b** mit Dicyancyclopentadienen

Die vier paarweise tautomeren, konstitutionsisomeren dicyansubstituierten Cyclopentadiene **12a–d**, die bei der Umsetzung von Cyclopentadienyl-natrium mit zwei Äquivalenten Chlorcyan nebeneinander entstehen¹¹⁾, sind ausreichend aktiviert, um in Acetanhydrid mit **6b** zu den intensiv farbigen Heterofulvalenen **13a–d** zu reagieren.



Dazu wurde das Gemisch aus **12a** – **d** mit **6b** in Acetanhydrid als Kondensationsmedium umgesetzt. Aus dem fast schwarzen, pulverigen Reaktionsprodukt ließen sich durch Kombination von Säulen- und Schichtchromatographie alle vier konstitutionsisomeren Heterofulvalene **13a** – **d** in Form grünschwarzer Kristalle isolieren, auf Grund der recht langwierigen Trennoperationen teilweise jedoch in nur geringer Ausbeute.

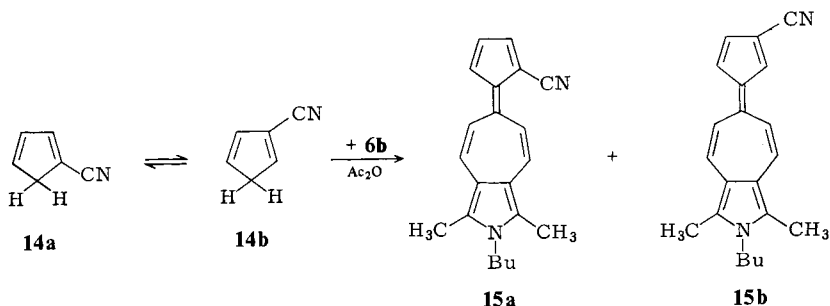
Die Konstitutionszuordnung der Verbindungen **13** erfolgte mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Daten. Die Verbindungen **13a** und **d** besitzen in der Längsrichtung des Moleküls senkrecht zur Molekülebene eine Symmetrieebene. Folglich findet man für die beiden chemisch äquivalenten Cyclopentadienprotonen jeweils ein Singulett (s. exp. Teil). Welchem der beiden Fulvalene Konstitution **a** bzw. **d** zuzuordnen ist, läßt sich anhand des Nachbargruppeneffekts der Nitrilfunktionen entscheiden. Dieser sollte auf die in unmittelbarer Nachbarschaft befindlichen Siebenringprotonen von **13d** besonders ausgeprägt sein und eine Verschiebung nach tieferem Feld verursachen. In **13a** sind die Siebenringprotonen wegen des größeren Abstands dem Einfluß der Nitrilgruppen weniger ausgesetzt und kommen demzufolge bei höherem Feld zur Resonanz (s. exp. Teil).

Der Konstitutionsbeweis für die unsymmetrischen Fulvalene **13b** und **13c** beruht auf den unterschiedlichen Kopplungskonstanten der beiden Cyclopentadienprotonen. Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{AB}} = 4.8 \text{ Hz}$ ist nur mit einer vicinalen Anordnung der Fünfringprotonen wie in **13b** vereinbar, die mit $^4J_{\text{AX}} = 2 \text{ Hz}$ ist kennzeichnend für eine 1,3-Kopplung im Cyclopentadiensystem wie in **13c**^{5c}). Interessant ist das Erscheinungsbild der Siebenringprotonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **13b** und **13c**. Für beide Verbindungen wird in CDCl_3 (Meßtemperatur ca. 30°C) bei $\delta = 7.6$ ein verbreitertes Signal registriert, dessen Habitus sich bei Variation der Meßtemperatur (z. B. -60°C bzw. $+55^\circ\text{C}$) ändert, so daß auf eine schon bei der Meßtemperatur von etwa 30°C innerhalb der NMR-Zeitskala häufig stattfindende Rotation um die intercyclische Bindung geschlossen werden kann. In dem bei -60°C registrierten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13b** findet man im Gegensatz zu dem von **13c** für die Protonen der Methylgruppen des Pyrrolrings zwei Signale, die bei -36°C , der Koaleszenztemperatur, zu einem verbreiterten Signal zusammenfallen. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung¹² und der Signalaufspaltung bei -60°C ($\delta\nu = 10.6 \text{ Hz}$) ließ sich für **13b** die Energiebarriere der Rotation um die intercyclische Bindung ΔG_c^\ddagger zu 12.3 kcal/mol abschätzen.

C. Kondensation von Cyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-on **6b** mit monocyan-substituierten Cyclopentadienen

Auch monocyan-substituierte Cyclopentadiene wie die tautomeren **14a** und **b** werden in Acetanhydrid als Kondensationsmedium erfolgreich zu den entsprechenden, tief-farbigem Heterofulvalenen **15a** und **b** umgesetzt. Die beiden Konstitutionsisomeren lassen sich wiederum durch kombinierte Säulen- und Schichtchromatographie voneinander trennen und analysenrein gewinnen. Die Position der Nitrilgruppe läßt sich in Analogie zu den kürzlich dargestellten monocyan-substituierten Cyclopentadienyliidenpyranen^{5c}) anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten festlegen. Auch hier basiert die Konstitutionszuordnung auf dem Nachbargruppeneffekt der Nitrilgruppe; in **15a** liegt 5-H des Cyclohepta[c]pyrrol-Systems im entschirmenden Bereich der Nitrilgruppe und kommt schon bei niedriger Feldstärke zur Resonanz. Dieser Anisotropieeffekt kommt in **15b**

wegen der größeren Entfernung der Nitrilgruppe zu 5-H nicht zur Geltung; 5-H wird, äquivalent mit 7-H, bei höherem Feld registriert (s. exp. Teil). Analog **13b** wirkt sich der Anisotropiekegel der Nitrilgruppe in **15a** auch auf die chemische Verschiebung der Protonen der beiden Methylgruppen am Pyrrolring aus, so daß man bei einer Meßtemperatur von -90°C in CD_2Cl_2 zwei deutlich getrennte Signale der relativen Intensität 3 registriert. Aus der Koaleszenztemperatur $T_c = 257\text{ K}$, bei der die beiden getrennten Signale zu einer einzigen Resonanzlinie zusammenfallen, sowie der maximalen Signalaufspaltung $\delta\nu = 6.2\text{ Hz}$ bei $T_{\delta\nu} = 181\text{ K}$ ließ sich nach der *Eyring-Gleichung*¹²⁾ auch für **15a** die Energiebarriere der Rotation um die intercyclische Bindung zu $\Delta G_c^* = 13.6\text{ kcal/mol}$ abschätzen.



D. Spektren

Durch MS-, $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und UV/Vis-Daten ließ sich für alle synthetisierten Cyclopentadienyliden-cyclohepta[c]pyrrole die Konstitution belegen. In den Massenspektren ist der M^+ -Peak in allen Fällen auch der Basispeak, wie man es für Fulvalene dieses Typs erwartet. Das ausgedehnte konjugierte System gibt sich in den IR-Spektren durch eine stets intensive $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Bande um 1590 cm^{-1} zu erkennen, deren Lage durch Zahl und Art der Substituenten im carbocyclischen Fünfring nur geringfügig beeinflusst wird. Alle Cyclopentadienyliden-cyclohepta[c]pyrrole zeichnen sich durch intensive, tiefviolette, häufig mit einem grünen Metallglanz gepaarte Farbe aus, die sie einer längstwelligen Absorption im Bereich zwischen $524\text{--}585\text{ nm}$ in den Elektronenspektren verdanken. Zahl und Art der Substituenten im carbocyclischen Fünfring üben einen deutlichen Einfluß auf die Lage insbesondere der längstwelligen Absorptionsbande aus, was verständlich wird, wenn man davon ausgeht, daß die Elektronenver-

Tab. 1. Abhängigkeit der längstwelligen Absorptionsbande (gemessen in CH_2Cl_2) von Zahl und Art der Substituenten im carbocyclischen Fünfring der Cyclopentadienyliden-cyclohepta[c]pyrrole

	A ¹	A ²	A ³	A ⁴	λ_{max} [nm] (lg ϵ)
15a	CN	H	H	H	524 (4.58)
13d	CN	H	H	CN	566 (4.62)
7c	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	542 (4.51)
7b	Cl	Cl	Cl	Cl	551 (4.88)
7a	CO_2CH_3	CO_2CH_3	CO_2CH_3	CO_2CH_3	585 (4.57)

teilung im ersten angeregten Zustand wie beim Sesquifulvalen näherungsweise durch die dipolare Resonanzformel beschreibbar ist^{5d}). Eine durch stark elektronenziehende Substituenten im Fünfring bedingte Erhöhung der Polarität des Grundzustandes führt zwangsläufig zu einer Verminderung des Abstandes zum Anregungszustand und damit zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande. Daß dies zutrifft, illustriert Tab. 1.

Die in den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **7a**–**c** nach Zugabe von Trifluor-essigsäure nachweisbare Protonierung zu den konjugaten Säuren **9**, **10** und **11** wird zwangsläufig auch in den Elektronenspektren sichtbar. Dabei beobachtet man bei allen drei Spezies eine mehr oder weniger ausgeprägte bathochrome Verschiebung, die für das entstehende Azaazulenium-System a priori zu erwarten ist. Das 1,3-Dimethyl-6-(methylthio)cyclohepta[c]pyrrolium-iodid¹⁾ zeigt vergleichsweise ein längstwelliges Maximum bei $\lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.18$). Dieses System ist in **9**, **10** und **11** zusätzlich mit mindestens zwei weiteren Doppelbindungen konjugiert (s. exp. Teil).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir vielmals für die finanzielle Unterstützung, der *Hoechst Aktiengesellschaft* und der *Bayer Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben zu verwendeten Geräten, Solventien usw. vgl. Lit.¹³⁾.

5-[1,2,3-Trimethylcyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-yliden]-1,3-cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbon-säure-tetramethylester (7a): 0.56 g (3.00 mmol) **6a** und 1.1 g (3.0 mmol) **5a** werden in 20 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der zähe, schwarze Rückstand an 20 g Kieselgel 60 (Merck) (20-cm-Säule, Ø 2.5 cm) mit Methanol chromatographiert. Von dem Eluat wird nur die blaue Fraktion aufgefangen, eingengt und erneut an 20 g neutralem Al₂O₃ (Akt.-Stufe 2, 20-cm-Säule, Ø 2.5 cm) mit Methanol chromatographiert. Die blaue Fraktion wird separat aufgefangen, eingengt und der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 154 mg (11%) schwarzgrüne, metallisch glänzende Kristalle vom Schmp. >270°C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 1729, 1715, 1693, 1580, 1441, 1410, 1360, 1345, 1288, 1249, 1198, 1165, 1121, 928, 840, 782 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 254 (4.33), 296 (4.51), 585 nm (4.57). – UV (CH₂Cl₂/CF₃CO₂H) (→ **9**): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 262 (4.63), 298 (4.69), 330 (4.51), 434 (3.70), 650 nm (3.26). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.58 (s; 6H, CH₃), 3.74 (s; 6H, OCH₃), 3.82 (s; 6H, OCH₃), 3.84 (s; 3H, N-CH₃), 7.26 und 7.39 (verbr. d; $N \approx J_{AB} = 11.4 \text{ Hz}$, 2H, 4'- und 8'-H), 7.80 und 7.92 (verbr. d; $N \approx J_{AB} = 11.4 \text{ Hz}$, 2H, 5'- und 7'-H). – ¹H-NMR (CDCl₃, nach Zusatz von CF₃CO₂H) (→ **9**): δ = 2.88 (s; 6H, CH₃), 3.64 (s; 6H, OCH₃), 4.06 (s; 6H, OCH₃), 4.17 (s; 3H, N-CH₃), 7.36 und 7.46 (verbr. d; $N \approx J_{AB} = 10.6 \text{ Hz}$, 2H, 4'- und 8'-H), 8.56 und 8.67 (verbr. d; $N \approx J_{AB} = 10.6 \text{ Hz}$, 2H, 5'- und 7'-H).

C₂₅H₂₅NO₈ (467.5) Ber. C 64.23 H 5.39 N 3.00 Gef. C 64.71 H 5.34 N 2.84

2-Butyl-2,6-dihydro-1,3-dimethyl-6-(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)cyclohepta[c]pyrrol (7b): 0.69 g (3.00 mmol) **6b** und 0.61 g (3.00 mmol) **5b** werden in 10 ml Acetanhydrid 2 min zum Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird in 500 ml Eiswasser eingerührt und der Niederschlag schnell abgesaugt. Das an der Luft getrocknete Rohprodukt wird zweimal durch eine 7 cm lange Kieselgelsäule (Ø 3 cm) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert; vom Eluat wird nur die dunkelblaue Zone aufgefangen und bis auf etwa 2 ml eingengt; die dabei ausfallenden. metal-

lich glänzenden, permanganatfarbenen Kristalle sind analysenrein. Ausb. 0.56 g (41%), Schmp. $>300^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – IR (KBr): 2960, 1590, 1421, 1300, 1248, 1119, 921, 880, 831 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 226 (4.58), 304 (4.57), 308 (4.65), 318 (4.59), 326 (4.50), 551 nm (4.88). – UV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) (\rightarrow **10**): λ_{max} (lg ϵ) = 260 (4.25), 290 (4.36), 348 (4.21), 460 (4.37), 680 nm (3.17). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9–1.8 (m; 7H, C_3H_7), 2.44 (s; 6H, CH_3), 4.03 (t; 2H, N– CH_2), 7.24 und 7.36 (verbr. d; 2H, 5- und 7-H), 7.42 und 7.54 (verbr. d; 2H, 4- und 8-H). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , nach Zusatz von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) (\rightarrow **10**): δ = 0.9–1.8 (m; 7H, C_3H_7), 2.84 (s; 6H, CH_3), 3.98 (t; 2H, N– CH_2), 5.47 (s; 1H, Fünfring-H), 7.62 und 7.73 (verbr. d; $N \approx J_{\text{AB}} = 10.7\text{ Hz}$, 2H, 4- und 8-H), 8.63 und 8.74 (verbr. d; $N \approx J_{\text{AB}} = 10.7\text{ Hz}$, 2H, 5- und 7-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{N}$ (415.2) Ber. C 57.86 H 4.61 N 3.37 Gef. C 57.53 H 4.57 N 3.28

2-Butyl-2,6-dihydro-1,3-dimethyl-6-(2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-yliden)cyclohepta[c]pyrrol (**7c**): Zu einer Suspension von 3.5 g (10 mmol) **8** und 3.6 g (9.6 mmol) **5c** in 250 ml getrocknetem Ethanol tropft man 50 ml Triethylamin. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß erhitzt, danach 16 h bei Raumtemp. gerührt und schließlich im Rotavapor eingeeengt. Der dunkle Rückstand wird möglichst schnell zweimal durch eine Kieselgelsäule (4 cm, \varnothing 2.5 cm) mit Chloroform als Solvens filtriert. Ein rötlicher Vorlauf (Tetraphenylcyclopentadien) wird verworfen. Das violette Eluat wird separiert aufgefangan und der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene dunkelviolette Rückstand durch PSC auf Kieselgel (Merck GF 254, 1 mm Schicht) mit Benzol als Laufmittel gereinigt. Die violette Zone wird mit Dichlormethan eluiert. Man erhält nach Einengen 980 mg (17%) grün-metallisch glänzende Kristalle vom Schmp. $>238^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – IR (KBr): 3053, 2960, 1595, 1442, 1425, 1355, 1235, 1174, 1040, 1025, 1010, 919, 695 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 224 (4.45), 298 (4.49), 542 nm (4.51). – UV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) (\rightarrow **11**): λ_{max} (lg ϵ) = 302 (4.29), 555 nm (4.46). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.8–1.9 (m; 7H, C_3H_7), 2.21 (s; 6H, CH_3), 3.79 (t; 2H, N– CH_2), 6.44 (s; 4H, Vinylprotonen), 6.71 (mc; 4H, Aromaten-H), 6.96 (mc; 6H, Aromaten-H), 7.14 (mc; 10H, Aromaten-H). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , nach Zusatz von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) (\rightarrow **11**): δ = 0.9–1.8 (m; 7H, C_3H_7), 2.68 (s; 6H, CH_3), 4.30 (tc; 2H, N– CH_2), 5.40 (s; 1H, Fünfring-H), 6.9–7.3 (m; 20H, Aromaten-H), 7.29 und 7.40 (verbr. d; $N \approx J_{\text{AB}} = 11\text{ Hz}$, 2H, Siebenring-H), 8.00 und 8.11 (verbr. d; $N \approx J_{\text{AB}} = 11\text{ Hz}$, 2H, Siebenring-H). – MS (70 eV): m/e = 581 (100%, M^+).

$\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N}$ Ber. 581.3082 Gef. 581.3070 (MS)

5-[2-Butyl-1,3-dimethylcyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-yliden]-1,3-cyclopentadiendicarbonitrile, Isomerengemisch 13a–d: 4.6 g (20 mmol) **6b** werden mit 2.3 g (20 mmol) frisch vorbereitetem Isomerengemisch **12a–d** in 50 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die dunkelviolette Lösung in 500 ml Wasser eingerührt, der nach 1 h gebildete Niederschlag abgesaugt und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wird an einer Kieselgelsäule (50 cm, \varnothing 3 cm) mit 1,2-Dichlorethan als Laufmittel chromatographiert. Nach einem hellrot gefärbten Vorlauf (dimeres Dicyancyclopentadien) können drei violette Fraktionen a, b und c nacheinander aufgefangan werden, die man getrennt weiterverarbeitet.

Fraktion a: Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand wird in wenig Dichlormethan gelöst, auf Kieselgelplatten (Merck GF 254, 1 mm Schicht) aufgetragen und mit 1,2-Dichlorethan als Laufmittel von Verunreinigungen getrennt (dreimal entwickelt). Die blauviolette Zone wird mit Dichlormethan eluiert und der nach Einengen erhaltene kristalline Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert. Man erhält 125 mg (2%) **13d** als grüne Kristalle vom Schmp. $>256^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – IR (KBr): 2960, 2197, 1587, 1450, 1411, 1353, 1259, 1212, 1165, 936, 881, 839 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 224 (4.32), 266 (4.34), 302 (4.15), 310 (4.13), 330 (4.19), 566 nm (4.62). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9–1.8 (m; 7H, C_3H_7), 2.54 (s; 6H, CH_3), 4.08

(tc; 2H, N-CH₂), 6.82 (s; 2H, Fünfring-H), 7.71 und 7.83 (verbr. d; 2H, 5'- und 7'-H, $N \approx J_{AB} = 12.2$ Hz), 7.85 und 7.96 (verbr. d; 2H, 4'- und 8'-H, $N \approx J_{AB} = 12.2$ Hz).

C₂₂H₂₁N₃ Ber. 327.1735 Gef. 327.1714 (MS)

Fraktion b: Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Kristallbrei wird durch PSC auf Aluminiumoxid 60 (Merck) mit 1,2-Dichlorethan/CCl₄ (1:1) als Laufmittel (dreimal entwickelt) gereinigt. Die rotviolette Zone wird mit Dichlormethan eluiert und der nach Einengen erhaltene kristalline, permanganatfarbene Rückstand aus wenig Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 1.1 g (17%) **13b** als schwarzgrüne Kristalle vom Schmp. 199°C (Zers.). - IR (KBr): 2960, 2199, 1589, 1442, 1342, 1256, 1166, 1139, 1110, 892, 830, 750 cm⁻¹. - UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 224 (4.37), 270 (4.26), 304 (4.21), 316 (4.24), 328 (4.26), 559 nm (4.73). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–1.8 (m; 7H, C₃H₇), 2.54 (s; 6H, CH₃), 4.11 (tc; 2H, N-CH₂), 6.39 und 6.44 (d; 1H, H_B, J_{AB} = 4.8 Hz), 6.69 und 6.74 (d; 1H, H_A, J_{AB} = 4.8 Hz), 7.60 (breites Signal; 4H, Siebenring-H). - MS (70 eV): m/e = 327 (100%, M⁺).

C₂₂H₂₁N₃ Ber. 327.1735 Gef. 327.1720 (MS)

Fraktion c: In Fraktion c lassen sich durch DC die Verbindungen **13c** und **13a** nachweisen. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Kristallbrei wird an Aluminiumoxid 60 (Merck) durch PSC mit 1,2-Dichlorethan/CCl₄ (1:1) in zwei Zonen getrennt (zwölfmal entwickelt). Die Zone mit dem größeren R_F-Wert enthält **13c**, mit dem kleineren **13a**, die wie unter b beschrieben gereinigt, isoliert und umkristallisiert werden.

13c: Ausb. 0.51 g (8%) schwarzgrüne Kristalle vom Schmp. >246°C (Zers.). - IR (KBr): 2960, 2208, 2198, 1589, 1500, 1475, 1426, 1380, 1325, 1251, 1165, 1104, 960, 882, 830 cm⁻¹. - UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 224 (4.41), 264 (4.30), 296 (4.23), 328 (4.26), 551 nm (4.69). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–1.9 (m; 7H, C₃H₇), 2.54 (s; 6H, CH₃), 4.10 (tc; 2H, N-CH₂), 7.07 und 7.09 (d; 1H, Fünfring-H, J_{AB} = 2.0 Hz), 7.18 und 7.20 (d; 1H, Fünfring-H, J_{AB} = 2.0 Hz), 7.62 (breites Signal; 4H, Siebenring-H).

C₂₂H₂₁N₃ Ber. 327.1735 Gef. 327.1720 (MS)

13a: Ausb. 0.9 g (14%), Schmp. >250°C (Zers.), schwarzviolette Kristalle. - IR (KBr): 2960, 2210, 2195, 1590, 1470, 1425, 1329, 1250, 1202, 999, 883, 870, 825 cm⁻¹. - UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 222 (4.46), 262 (4.23), 296 (4.30), 326 (4.34), 549 nm (4.77). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–1.9 (m; 7H, C₃H₇), 2.56 (s; 6H, CH₃), 4.12 (tc; 2H, N-CH₂), 6.95 (s; 2H, Fünfring-H), 7.03 und 7.14 (verbr. d; 2H, 4'- und 8'-H, $N \approx J_{AB} = 11.5$ Hz), 7.43 und 7.56 (verbr. d; 2H, 5'- und 7'-H, $N \approx J_{AB} = 11.5$ Hz).

C₂₂H₂₁N₃ Ber. 327.1735 Gef. 327.1717 (MS)

5-[2-Butyl-1,3-dimethylcyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-yliden]-1,3-cyclopentadien-1- bzw. **-2-carbonitril (15a bzw. 15b):** 2.29 g (10.0 mmol) **6b** und 0.91 g (10.0 mmol) frisch destilliertes Monocyclopentadien (Isomerenmisch **14a, b**) werden in 20 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird nach dem Erkalten i. Hochvak. entfernt, der dunkle zähe Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und durch 20 g neutrales Aluminiumoxid (Säule 25 cm, Ø 2.5 cm) mit Benzol als Solvens filtriert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Isomerenmisch wird durch PSC an Aluminiumoxid 60 (Merck) mit Benzol als Fließmittel (vierfache Entwicklung) getrennt. Die beiden rotvioletten Zonen werden mit Dichlormethan eluiert, das nach Einengen des Lösungsmittels erhaltene Kristallpulver nochmals durch PSC gereinigt und wie oben beschrieben isoliert.

15a: Ausb. 0.89 g (29%), Schmp. >170°C (Zers.), schwarzgrüne Kristalle. - IR (KBr): 2960, 2932, 2871, 2195, 1597, 1446, 1372, 1347, 1262, 1102, 921, 879, 826, 738 cm⁻¹. - UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 222 (4.34), 258 (4.24), 313 (4.21), 322 (4.22), 524 nm (4.58). - ¹H-NMR (CDCl₃,

Meßtemperatur -19°C : $\delta = 0.9$ (mc; 3H, CH_2CH_3), 1.1–1.9 (mc; 4H, CH_2), 2.39 (s; 3H, CH_3), 2.40 (s; 3H, CH_3), 3.87 (mc; 2H, N- CH_2), 6.31 (q, 1H, H_X , $J_{\text{AX}} = 2.94$ Hz, $J_{\text{MX}} = 4.80$ Hz), 6.90 (q; 1H, H_M , $J_{\text{AM}} = 1.72$ Hz, $J_{\text{MX}} = 4.80$ Hz), 7.02 und 7.14 (verbr. dd; 1H, 7'-H, $N \approx J_{7',8'} = 11.81$ Hz, $J_{5',7'} = 1.4$ Hz), 7.08 (q; 1H, H_A , $J_{\text{AX}} = 2.94$ Hz, $J_{\text{AM}} = 1.72$ Hz), 7.18 und 7.30 (verbr. d; 1H, 8'-H, $N \approx J_{7',8'} = 11.81$ Hz), 7.24 und 7.36 (verbr. d; 1H, 4'-H, $N \approx J_{4',5'} = 11.65$ Hz), 7.62 und 7.74 (verbr. dd; 1H, 5'-H, $N \approx J_{4',5'} = 11.65$ Hz, $J_{5',7'} = 1.4$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 302$ (100%, M^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (302.4) Ber. C 83.40 H 7.33 N 9.26 Gef. C 83.23 H 7.48 N 9.48

15b: Ausb. 24 mg (1%), Schmp. $>148^{\circ}\text{C}$ (Zers.), schwarzgrüne Kristalle. – IR (KBr): 2960, 2929, 2870, 2199, 1599, 1453, 1411, 1334, 1251, 977, 862, 821 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 226 (4.32), 256 (4.14), 322 (4.27), 510 (4.61), 531 nm (4.62). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.8$ –1.9 (m; 7H, C_3H_7), 2.40 (s; 6H, CH_3), 3.91 (t; 2H, N- CH_2), 6.46 (q; 1H, H_B , $J_{\text{BX}} = 1.7$ Hz), 6.64 (q; 1H, H_A , $J_{\text{AB}} = 5.1$ Hz), 6.95 und 7.08 (verbr. d; 2H, 5'- und 7'-H, $N \approx J_{4',5'} = J_{7',8'} = 12.7$ Hz), 7.10 und 7.23 (verbr. d; 2H, 4'- und 8'-H), 7.20 (q; 1H, H_X , $J_{\text{AX}} = 2.4$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 302$ (100%, M^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2$ Ber. 302.1783 Gef. 302.1767 (MS)

- ¹⁾ XV. Mitteil.: G. Seitz, R. A. Olsen, T. Kämpchen und R. Matusch, Chem. Ber. **112**, 2087 (1979).
- ²⁾ H. Prinzbach und W. Rosswog, Angew. Chem. **73**, 543 (1961); H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **28**, 281 (1971), und dort zit. Lit.
- ³⁾ Vgl. auch: M. Neuenschwander und W. K. Schenk, Chimia **26**, 194 (1972); W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975), sowie J. D. White und T. Furuta, Synth. Commun. **3**, 459 (1973); R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W. von Philipsborn, Angew. Chem. **86**, 595 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 551 (1974).
- ⁴⁾ G. Seitz, Angew. Chem. **79**, 96 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 82 (1967).
- ⁵⁾ Zusammenfassungen: ^{5a)} G. Seitz, Angew. Chem. **81**, 518 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 478 (1969), und dort zit. Lit. – ^{5b)} D. Lloyd, Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds, Elsevier Publishing Company, New York 1966. – ^{5c)} G. Seitz und H. Mönnighoff, Liebigs Ann. Chem. **732**, 131 (1970). – ^{5d)} G. Seitz und H. G. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 331, und dort zit. Lit.
- ⁶⁾ Vgl. auch: Y. Kitahara, J. Murata und S. Katagiri, Tetrahedron **23**, 3613 (1967); G. Seitz und H. Mönnighoff, Angew. Chem. **82**, 938 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 907 (1970).
- ⁷⁾ E. Le Goff und R. B. La Count, J. Org. Chem. **29**, 423 (1964).
- ⁸⁾ R. Kreher, G. Vogt und M. L. Schultz, Angew. Chem. **87**, 840 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 821 (1975).
- ⁹⁾ A. Roedig und L. Hörnig, Chem. Ber. **88**, 2003 (1955); E. T. Mc Bee, R. K. Meyers und G. F. Baranauckas, J. Am. Chem. Soc. **77**, 86 (1955).
- ¹⁰⁾ Vgl. hierzu: Lit. ^{5d)} und dort zit. Lit. sowie z. B. L. Knothe, H. Prinzbach und E. Hädicke, Chem. Ber. **114**, 1656 (1981).
- ¹¹⁾ O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3046 (1966).
- ¹²⁾ Vgl. H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 248, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ¹³⁾ R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 595.

[79/82]