

[2.2.4]Cyclazinylium-Salze: Synthesen und Eigenschaften¹⁾

Wilhelm Flitsch * und Ernst Rudolf F. Gesing *)

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 12. Juli 1982

[2.2.4]Cyclazinylium-Salze **3**²⁾ können auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert werden. Unter Vilsmeier-Bedingungen erhält man aus 4-Methylen-4*H*-3a-azaazulenen **5** das Derivat **8** und die Stammverbindung **3**, während Cycloadditionsreaktionen an 3,5-Bismethylenpyrrolizinium-Salzen **9** die Derivate **10** liefern. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen reagiert **9** mit Natriumcyclopentadienid zum Cyclopenta[2.2.4]cyclazinin **11**, dessen Protonierung in Trifluoressigsäure zum Salz **12** führt. Die Eigenschaften der diatropen [2.2.4]Cyclazinylium-Salze werden mit Hilfe der Störungstheorie erklärt.

[2.2.4]Cyclazinylium Salts: Synthesis and Properties¹⁾

[2.2.4]Cyclazinylium salts **3**²⁾ may be synthesized on two different routes. Parent compound **5** and derivative **8** are formed under Vilsmeier conditions from 4-methylene-4*H*-3a-azaazulenes **5** whereas derivatives **10** are accessible from 3,5-bismethylenpyrrolizinium salts **9** via cycloaddition reactions. Under similar conditions **9** reacts with sodium cyclopentadienide to give cyclopenta[2.2.4]cyclazines **11**, the protonation of which using trifluoroacetic acid yields salts **12**. The properties of diatropic [2.2.4]cyclazinylium salts are correlated with PMO considerations.

Cyclopent[*c,d*]azulen (**1**) und Aceheptylen (**2**) wurden vor einiger Zeit von *Hafner* et al. synthetisiert^{3,4)}. Intensivem Studium der Eigenschaften und Bindungsverhältnisse zufolge besitzen beide π -Systeme ähnliche Eigenschaften und können als Azulenderivate mit in 1- und 8-Positionen angegliederten Ethylen- bzw. Butadienbrücken aufgefaßt werden. Der olefinische Charakter in **1** ist allerdings etwas stärker als in **2** ausgeprägt. Eine störungstheoretische Betrachtung erster Ordnung⁵⁾ macht deutlich, daß der Ersatz des zentralen Kohlenstoffatoms durch ein Stickstoffatom vom Typ des Ammonium-Ions, der zu [2.2.4]- bzw. [2.4.4]Cyclazinylium-Salzen **3** und **4** führt⁶⁾, eine drastische Änderung der Eigenschaften beider π -Systeme erwarten läßt.

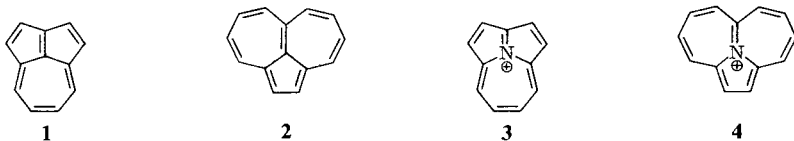


Abb. 1 zeigt das Energiediagramm der HMO-Frontorbitale von **1**–**4**, deren Eigenvektoren im wesentlichen die Eigenschaften der π -Systeme bestimmen. Die Störungen, die dabei durch Ersatz des zentralen Kohlenstoffatoms durch das Heteroatom verursacht werden, wurden mittels Gleichung (1)⁷⁾ berechnet,

*) Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurer Straße 190, CH-8057 Zürich.

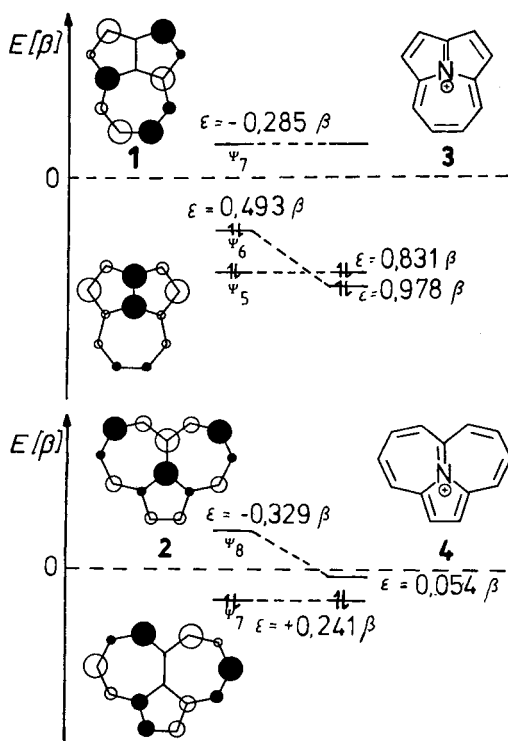


Abb. 1. MO-Diagramme zur störungstheoretischen Betrachtung von 3 und 4. Es werden die Frontorbitale (HOMO und LUMO) von 1–4 dargestellt, deren Elektronendichten c_i^2 durch den Radius eines Kreises und das Vorzeichen durch die Schraffierung angedeutet werden

$$\delta\epsilon_i = c_i^2 \cdot \delta\alpha \quad (1)$$

wobei $\alpha_x = \alpha_C + h_x\beta$

bedeutet. Die dabei verwendeten *Hückel*-Koeffizienten c_i des HOMO und LUMO 1 und 2 sind Tab. 1 zu entnehmen⁸⁾.

Beim Übergang von Aceheptylen (2) zum [2.4.4]Cyclazinylium-Salz 4 ändert sich der Energieinhalt des HOMO nicht ($c_1 = 0$), wohl aber der des LUMO ($c_1 = 0.4376$), wodurch der HOMO-LUMO-Abstand um 0.383β auf 0.187β abnimmt. Diese Störung führt zur Bildung eines unbesetzten bindenden Orbitals ("open shell system"), was eine gegenüber 2 erhöhte Reaktivität von 4 zur Folge hat⁹⁾. – Für das [2.2.4]Cyclazinylium-Salz 3 darf dagegen eine Stabilisierung und verminderte Reaktivität verglichen mit 1 erwartet werden, da die Energie des LUMO ($c_1 = 0$) bei gleichzeitiger Stabilisierung des HOMO ($c_1 = 0.4925$) unverändert bleibt. Das neu gebildete MO ψ_6 ($\epsilon = 0.978\beta$) liegt energetisch tiefer als das unbeeinflusste MO ψ_5 ($\epsilon = 0.831\beta$), so daß unter Berücksichtigung des neuen Frontorbitals der HOMO-LUMO-Abstand 1.116β beträgt. – Diese Betrachtung macht deutlich, daß stabilisierte [2.2.4]Cyclazinylium-Salze 3 diatropen,

destabilisierte [2.4.4]Cyclazinylium-Salze **4** hingegen antiaromatischen (diradikalo-iden)¹⁰ Charakter besitzen sollten¹¹).

Tab. 1. Hückel-Koeffizienten c_i der HOMO und LUMO von **1** und **2**. Die Indizierung der Kohlenstoffatome ist den Formeln **A** und **B** zu entnehmen



1			2		
i	$\epsilon = \frac{\psi_6}{s^*}$ $+0.48049$	$\epsilon = \frac{\psi_7}{a^*}$ -0.28463	i	$\epsilon = \frac{\psi_7}{a^*}$ $+0.24107$	$\epsilon = \frac{\psi_8}{s^*}$ -0.32923
1	0.49254	0	1	0	0.43763
2	-0.09673	-0.38787	2	-0.32280	0.09377
3	-0.49880	-0.12013	3	0.18228	-0.39795
4	-0.14293	0.42206	4	0.36674	0.03724
5	0.43012	0	5	-0.09387	0.38569
11	0.07741	0.32225	6	-0.38937	-0.16422
12	-0.04022	0.23053	7	0	-0.33163
			14	-0.26010	-0.07055

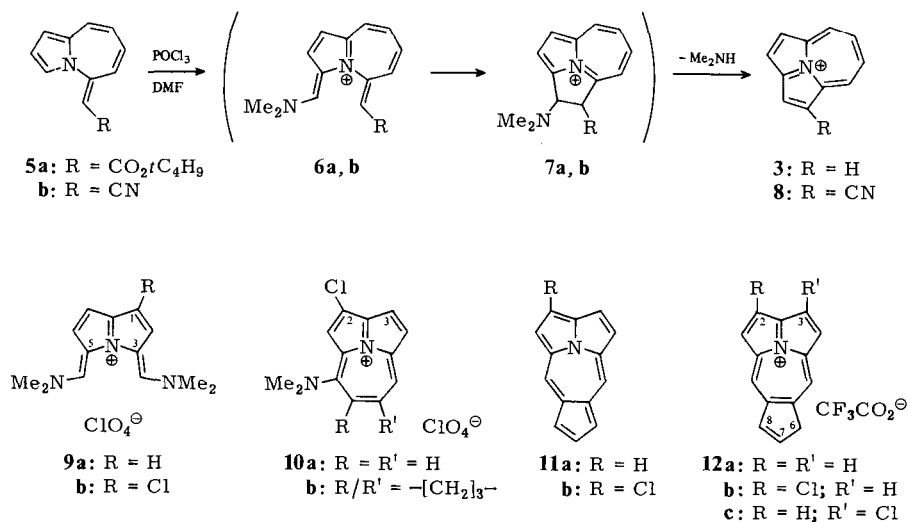
*) s bzw. a: symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich der Symmetrieebene.

Wir haben [2.2.4]Cyclazinylium-Salze, die Stammverbindung **3** sowie einige ihrer Derivate (**8**, **10**–**12**), auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert und fanden ihre Eigenschaften in Übereinstimmung mit unseren Überlegungen^{13,14}. Ein Dihydroderivat von **3**, welches von *Johnson* und *Jones* schon früher dargestellt wurde, konnte nicht zum [2.2.4]Cyclazinylium-Salz dehydriert werden¹⁵.

1-Cyan-[2.2.4]cyclazinylium-perchlorat (**8**)^{16,17} wurde in 10% Ausbeute aus 4-(Cyanmethyl)-4*H*-3a-azaazulen (**5b**)¹⁸ unter Vilsmeier-Bedingungen (Phosphoroxchlorid/Dimethylformamid) in 1,2-Dichlorethan bei -10°C erhalten. Es kristallisiert nach Versetzen mit methanolischer Natriumperchlorat-Lösung in schwarzroten Nadeln. Vermutlich erfolgt der Angriff des Vilsmeier-Salzes am Pyrrolring in α -Position zum Stickstoffatom unter Bildung von **6b**¹⁹; anschließender erlaubter electrocyclischer Ringschluß zum stabilisierten 3a-Azaazulenium-Salz **7b**^{9,20} und Eliminierung von Dimethylamin führt dann zu **8**.

Als Vorstufe für die Stammverbindung **3** diente 4-(*tert*-Butoxycarbonylmethylen)-4*H*-3a-azaazulen (**5a**), das aus 4*H*-3a-Azaazulen-4-on¹⁸ mit (*tert*-Butoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran²¹ in der Schmelze bei 150°C in 7% Ausbeute erhältlich war. Das orangefarbene Öl, welches nicht unzersetzt destillierbar war, zersetzte sich nach wenigen Stunden an der Luft unter Braunfärbung, war allerdings unter Stickstoff bei -10°C mehrere Wochen stabil. Der Grund für die geringe Ausbeute im Vergleich zu **5b** (30%)¹⁸ ist wohl in einer sterischen Hinderung im Produkt zu suchen. Am Modell läßt sich zeigen, daß die sterische Wechselwirkung der sperrigen Estergruppe so-

wohl mit 3-H als auch mit 5-H ungünstig ist und diese aus der planaren, zur Konjugation erforderlichen Anordnung gedreht wird. Dieses zeigt auch ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (in CDCl_3) von **5a** und **5b**. Das *exo*-Methylenproton in **5b** ($\delta = 8.04$) ist gegenüber dem von **5a** um 1.19 ppm zu tieferem Feld verschoben.



3 konnte aus **5a** unter den Bedingungen der Bildung von **8** direkt erhalten werden. Die *tert*-Butoxycarbonylgruppe wurde erwartungsgemäß gleichzeitig durch säurekatalysierte Fragmentierung entfernt.

Der zweite Syntheseweg geht von 3,5-Bismethylenpyrrolizinium-Salzen **9** aus²²⁾. Umsetzungen von **9b** mit Ethylvinylether oder 1-Morpholino-1-cyclopenten in siedendem Ethanol lieferten die [2.2.4]Cyclazinylium-Salze **10a** und **10b**.

[2.2.4]Cyclazinylium-Salze sind diatrop. Tab. 2 gibt die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **3**, **8** und **10** wieder.

Tab. 2. ^1H -NMR-Spektren von [2.2.4]Cyclazinylium-Salzen (in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$). TMS als innerer Standard, δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz; m = Multipllett

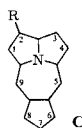
	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	J_{12}	J_{34}
3	8.85	9.21	9.21	8.85		(m, 9.61	–	9.32)	4.65	4.65
8	–	9.38	9.10	8.92		(m, 9.65	–	9.38)	–	4.98
10a ^{a)}	8.46	–	8.71	8.63		(m, 9.70–9.26)	–	–	–	4.82
10b ^{b)}	8.41	–	8.75	8.68	9.27	–	–	–	–	4.67

^{a)} Das Resonanzsignal für die Dimethylamino-Protonen liegt bei $\delta = 3.68$. – ^{b)} Das Resonanzsignal der Dimethylamino-Protonen erscheint bei $\delta = 3.53$, das der Cyclopenta-Protonen als Multipllett bei $\delta = 2.98$.

Die als Multipllett auftretenden Siebenringresonanzsignale liegen bei tieferem Feld als die Fünfringprotonenresonanzen. Ein Vergleich der mittleren chemischen Verschiebungen der beiden isoelektronischen π -Systeme **1** und **3** ergibt unter der Voraussetzung der gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladung über alle π -Zentren und unter Berücksichtigung des Ladungseffekts²³⁾ eine ladungskorrigierte mittlere chemische Verschiebung von $\delta = 8.36$ für **3**. Verglichen mit **1** folgt daraus für **3** eine verstärkte Diatropie von $\delta = -0.75$. Der Ringstromeinfluß ist jedoch mit Sicherheit größer, da ein größerer Teil der positiven Ladung am Stickstoffatom lokalisiert sein wird als bei dieser Abschätzung angenommen wurde.

Eine Umsetzung von **9b** mit Natrium-cyclopentadienid in Dimethylformamid²⁴⁾ ergab das diatrophe Cyclopenta[2.2.4]cyclazin **11b** (52%) in Form grüner Büschel. Die Eigenschaften der Stammverbindung **11a** wurden schon früher untersucht. Sie haben Ähnlichkeit mit denen der Azulene. Elektrophile Substitutionsreaktionen z. B. erfolgen in 6- und 8-Position^{22a)}, dem Ort höchster Elektronendichte des HOMO⁹⁾. **11b** wurde in Trifluoressigsäure unter Bildung eines 1:1-Isomergemisches von **12b** und **12c** protoniert, wie ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten. Dieses Gemisch konnte in Form roter Nadeln kristallin erhalten werden. Bemerkenswert ist das Singulett für die Methylenprotonen bei $\delta = 4.48$ für **12a**¹⁴⁾ und $\delta = 4.53$ für **12b, c**. Eine vicinale Kopplung, die in ähnlichen Fällen, z. B. beim Inden²⁵⁾, durchaus auftritt, fehlt auch beim Pyrrolo[1,2-*g*]-5-aza[2.2.3]cyclazinylium-trifluoracetat²⁶⁾. Die Protonierung von **11a**¹⁴⁾ und **11b** führt zu einer durchschnittlichen Tieffeldverschiebung von 0.8

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren der Cyclopenta[*h*][2.2.4]cyclazine **11** (in CDCl₃) und der korrespondierenden Salze **12** (in CF₃CO₂H). TMS als innerer Standard, δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz, m = Multipllett. Indizierung siehe Formel C



	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H
11a ^{22a)}	7.44	7.67	7.67	7.44	8.74	7.82	7.94	7.82	8.74
11b	7.57	—	7.70	7.51	8.68	7.87	8.02	7.87	8.80
12a ¹⁴⁾	(m,	8.55	—	8.75)	9.45	4.48 ^{b)}	7.82	7.82	9.37
12b, c ^{c)}	8.47	—	8.69	8.60	9.48	4.53 ^{b)}	7.88	7.88	9.39

	J_{12}	J_{34}	J_{67}	J_{78}
11a ^{22a)}	4.60	4.60	3.80	3.80
11b	—	4.76	3.91	3.91
12b, c	—	4.90	—	—

a) Die Werte für die Kopplungskonstanten von **12a** liegen uns nicht vor. — b) 2 Protonen. — c) Die hier angegebenen chemischen Verschiebungen stellen Mittelwerte dar, die aus beiden Isomeren (**12a** und **12b**) bestimmt wurden.

ppm, wobei die Verschiebung der Fünfringprotonen größer ist (1.0 ppm) als die der Siebenringprotonen (0.6 ppm). Unter Berücksichtigung des Ladungseinflusses in **12** erweist sich die Diatropie in **11** und **12** als ähnlich (Tab. 3).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: WH 90 (Bruker), T-60 und HA 100 (Varian). Die chemischen Verschiebungen werden in δ -Werten (ppm) angegeben (TMS als innerer Standard, $\delta = 0$ ppm). – **IR-Spektren:** Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 177 und 257. Aufnahme bei Feststoffen als KBr-Preßlinge, bei Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Fenstern. Eine Auswahl der wichtigsten Banden ist unter Angabe der Wellenzahl (cm^{-1}) sowie der relativen Intensität der Absorptionsbande (s = stark, m = mittel, w = schwach) wiedergegeben. – **Elektronenspektren:** Automatisch registrierender Spektralphotometer Leitz Unicam S.P. 8000 A. – **Elektronenstoß-Massenspektren:** Varian-Geräte SM 1 und CH 7, 70 eV. Die Werte für die hochaufgelösten Peaks sind bezogen auf ^{12}C . – Die Elementaranalysen wurden im Mikrochemischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Münster durchgeführt. – Zur Verfolgung sämtlicher Reaktionen wurden DC-Kieselgel-Fertigfolien der Fa. Merck verwendet. Zur Erkennung der Zonen diente UV-Licht. Die Anfärbung der Substanzen erfolgte durch Reaktion im Iodtopf oder bei stickstoffhaltigen Verbindungen durch Besprühen der Chromatogramme mit Ehrlichs Reagenz (Lösung von 4-(Dimethylamino)benzaldehyd in 7 N HCl). War in der Kälte keine Färbung zu erkennen, so wurde kurz über der offenen Flamme erhitzt. Die R_F -Werte beziehen sich auf das Trägermaterial und das Fließmittelgemisch, welches bei der Säulenchromatographie verwendet wurde: Kieselgel 60 (Merck), Korngröße < 0.063 mm. Das Rohprodukt wurde zur Chromatographie im Fließmittelgemisch gelöst.

5-(tert-Butoxycarbonylmethylen)-5H-pyrrolo[1,2-a]azepin (5a): 380 mg (2.07 mmol) (*tert*-Butoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran²¹) und 690 mg (2.50 mmol) 4*H*-3a-Azaazulen-4-on¹⁸) wurden unter N_2 in einer Glasampulle 16 h bei 150 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde mit 50 ml Ether extrahiert, filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. $R_F = 0.68$, Ehrlich-Reaktion: in der Hitze violett. Ausb. 35 mg (0.14 mmol, 7%). **5a** wurde aufgrund leichter Zersetzlichkeit bei -10 °C unter Stickstoff aufbewahrt und konnte nicht unzersetzt destilliert werden. – **IR (NaCl):** 2980, 2930 (m, CH_{aliph}), 1690 cm^{-1} (s, CO). – **$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton):** $\delta = 8.00$ (d, $J = 12.67$ und 0.57 Hz, 1H), 7.60 (dd, $J = 3.17$ und 1.72 Hz, 1H), 6.92 (dd, $J = 11.52$ und 1.15 Hz, 1H), 6.70 (m, 1H), 6.69 (dd, $J = 4.03$ und 1.72 Hz, 1H), 6.64 (dd, $J = 4.03$ und 3.17 Hz, 1H), 6.05 (ddd, $J = 11.52$, 8.07 und 0.57 Hz, 1H), 6.00 (s, 1H), 1.55 (s, 9H). – **MS:** $m/e = 243$ (2%, M^+), 187 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 142 (3%, $187 - \text{CO}_2$, –H), 115 (3%, $142 - \text{HCN}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ Ber. 243.1269 Gef. 243.1270 (MS)

1-Cyanazepino[2,1,7-cd]pyrrolizinium-perchlorat (8): 100 mg (0.58 mmol) **5b**¹⁸) und 43 mg (0.60 mmol) absol. Dimethylformamid wurden 15 min in 2 ml absol. 1,2-Dichlorethan gerührt und dann auf -10 °C abgekühlt. Man tropfte während 10 min eine Lösung von 91 mg (0.60 mmol) Phosphoroxchlorid in 2 ml 1,2-Dichlorethan zu, rührte noch 1 h bei $-10 - 0$ °C, versetzte mit 0.5 ml absol. Methanol und anschließend mit gesättigter methanolischer Natriumperchlorat-Lösung (71 mg, 0.58 mmol) und kühlte erneut auf -10 °C ab. Nach 8 h waren schwarze Kristalle ausgefallen, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Ausb. 37 mg (0.13 mmol, 23%)^{16,17}; Schmp. 179 °C. – **IR (KBr):** 2220 (m, CN), 1590 (m, C=C), 1100–1060 cm^{-1} (s). – **UV (Etha-**

mol): λ_{\max} (lg ϵ) = 207 (4.13), 253 (4.23), 282 (sh, 4.02), 295 (sh, 3.96), 313 (sh, 2.89), 446 nm (3.45). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ Trifluoressigsäure): δ = 9.65–9.38 (m, 4H), 9.38 (s, 1H), 9.10 (d, J = 4.98 Hz, 1H), 8.92 (d, J = 4.98 Hz, 1H). – MS: m/e = 179 (50%, M^+), 152 (5%, M^+ – HCN), 96 (10%), 73 (10%), 44 (95%), 36 (100%), 28 (38%).

$[\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]\text{ClO}_4$ (278.7) Ber. C 51.71 H 2.89 N 10.05 Gef. C 21.38 H 1.21 N 4.16¹⁷⁾
Molmasse Ber. 179.0619 Gef. 179.0624 (MS)

Azepino[2,1,7-cd]pyrrolizinium-perchlorat (**3**): 30 mg (0.12 mmol) **5a** und 10 mg (0.15 mmol) absol. Dimethylformamid wurden bei -10°C in 20 ml absol. 1,2-Dichlorethan 30 min gerührt. Es wurde tropfenweise mit 22 mg (0.15 mmol) Phosphoroxychlorid in 3 ml 1,2-Dichlorethan versetzt und 3 h bei gleicher Temperatur weitergerührt. Nach Zugabe von 15 mg (0.14 mmol) Natriumperchlorat in 2 ml Methanol wurde die Lösung 12 h bei -10°C gehalten. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle wurden abgesaugt und mit Benzol und Ether gewaschen. Ausb. 15 mg (0.06 mmol, 50%^{16,17)}); Schmp. 207°C . – IR (KBr): 3040 (w, CH_{arom}), 1605 (s, C=C), 1130–1075 cm^{-1} (s). – UV ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): λ_{\max} (lg ϵ) = 259 (4.14), 296 (sh, 3.97), 324 (4.01), 435 nm (3.28). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ Trifluoressigsäure): δ = 9.61–9.32 (m, 4H), 9.21 (d, J = 4.65 Hz, 2H), 8.85 (d, J = 4.65 Hz, 2H). – MS: m/e = 154 (35%, M^+), 32 (100%), 28 (19%).

$[\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}]\text{ClO}_4$ (253.6) Ber. C 52.12 H 3.18 N 5.52
Gef. C 10.08 H 0.67 N 1.11¹⁷⁾
Molmasse Ber. 154.1934 Gef. 154.1942 (MS)

2-Chlor-8-(dimethylamino)azepino[2,1,7-cd]pyrrolizinium-perchlorat (**10a**): 150 mg (0.44 mmol) **9b**²²⁾ wurden in 40 ml absol. Ethanol gelöst und tropfenweise mit 108 mg (1.50 mmol) Ethylvinylether versetzt. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde die Lösung 10 h auf Trockeneis gestellt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Ether (3×20 ml) gewaschen. Ausb. 8 mg (0.024 mmol, 5.5%); Schmp. 176°C , dunkelrote Kristalle. – IR (KBr): 3035 (w, CH_{arom}), 2950 (w, CH_{aliph}), 1605 (s, C=C), 1150–1065 cm^{-1} (s). – UV ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): λ_{\max} (lg ϵ) = 287 (4.21), 304 (4.26), 354 (3.98), 390 (3.31), 431 nm (3.05). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ Trifluoressigsäure): δ = 9.70–9.26 (m, 3H), 8.71 (d, J = 4.82 Hz, 1H), 8.63 (d, J = 4.82 Hz, 1H), 8.46 (s, 1H), 3.68 (s, 6H). – MS: m/e = 233/231 (6%/18%, M^+), 195 (16%, M^+ – HCl), 151 (34%, 195 – $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 32 (100%).

$[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClN}_2]\text{ClO}_4$ (331.2) Ber. C 47.17 H 3.65 N 8.46
Gef. C 16.81 H 1.31 N 3.06^{16,17)}
Molmasse Ber. 231.7074 Gef. 231.7065 (MS)

2-Chlor-9-(dimethylamino)-7,8-dihydro-6H-cyclopent[4,5]azepino[2,1,7-cd]pyrrolizinium-perchlorat (**10b**): 100 mg (0.29 mmol) **9b**²²⁾ und 150 mg (0.98 mmol) 1-Morpholino-1-cyclopenten wurden in 30 ml absol. Ethanol 90 min unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde 12 h bei -10°C gehalten, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit 25 ml absol. Ether gewaschen und aus 25 ml absol. Methanol umkristallisiert. Ausb. 9 mg (0.024 mmol, 8%); Schmp. 182°C , dunkelrote Nadeln. – IR (KBr): 3055 (w, CH_{arom}), 2945 (m, CH_{aliph}), 1590 cm^{-1} (s, C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ Trifluoressigsäure): δ = 9.27 (s, 1H), 8.75 (d, J = 4.67 Hz, 1H), 8.68 (d, J = 4.67 Hz, 1H), 8.41 (s, 1H), 3.53 (s, 6H), 2.98 (m, 6H). – MS: m/e = 273/271 (3%/9%, M^+), 235 (17%, M^+ – HCl), 191 (21%, 235 – $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 39 (100%).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClN}_2]\text{ClO}_4$ (371.2) Ber. C 51.79 H 4.35 N 7.55
Gef. C 19.71 H 1.64 N 2.88^{16,17)}
Molmasse Ber. 271.7728 Gef. 271.7736 (MS)

2-Chlorcyclopent[4,5]azepino[2,1,7-cd]pyrrolizin (**11b**): 100 mg (0.29 mmol) **9b**²²⁾, 20 mg (0.83 mmol) Natriumhydrid und 21 mg (0.32 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden 9 h bei 10°C in 20 ml absol. Dimethylformamid gerührt. Es wurde filtriert, der Rückstand mit 10 ml

Ether gewaschen und die dunkelrote Lösung i. Vak. eingeengt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Benzin chromatographiert. Nach einer nicht charakterisierten Vorfraktion [$R_F = 0.48$, Ehrlich-Reaktion: in der Hitze violett; 2 mg; MS: $m/e = 171$ (M^+)] wurde **11b** als braunrotes Öl erhalten. $R_F = 0.40$, Ehrlich-Reaktion: in der Hitze blaugrün. Ausb. 34 mg (0.15 mmol, 52%); Schmp. 123 °C, grüne Büschel (aus Petrolether). – IR (KBr): 1620 (s, C=C), 1310 cm^{-1} (s). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 212 (4.21), 244 (4.02), 325 (3.36), 350 (4.13), 440 nm (3.14). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.80$ (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.02 (t, $J = 3.91$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 3.91$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 4.76$ Hz, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.51 (d, $J = 4.76$ Hz, 1H). – MS: $m/e = 227/225$ (33%/100%, M^+), 189 (17%, $M^+ - \text{HCl}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClN}$ (225.7) Ber. C 74.51 H 3.57 N 6.21 Gef. C 74.23 H 3.52 N 6.16

2/3-Chlor-6H-cyclopent[4,5]azepin[2,1,7-cd]pyrrolizinium-trifluoressigsäure (**12b, c**): 10 mg (0.05 mmol) **11b** wurden unter Stickstoff in 3 ml Trifluoressigsäure 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es wurde vorsichtig mit absol. Ether überschichtet und 30 min bei 0 °C gehalten. Die auskristallisierten roten Nadeln wurden abfiltriert, mit Ether gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Ausb. 5 mg (0.015 mmol, 30%); Schmp. 173 °C. – IR (KBr): 1605 cm^{-1} (s, C=C). – UV ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): λ_{max} (lg ϵ) = 293 (4.39), 305 (4.41), 241 (3.87), 252 (4.08), 383 (3.25), 403 (3.43), 425 nm (3.16). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]\text{Trifluoressigsäure}$): $\delta = 9.48$ (s, 1H), 9.39 (s, 1H), 8.69 (d, $J = 4.90$ Hz, 1H), 8.60 (d, $J = 4.90$ Hz, 1H), 8.47 (s, 1H), 7.88 (s, 2H), 4.53 (s, 2H). – MS: $m/e = 228/226$ (32%/100%, M^+), 227/225 (10%/30%, $M^+ - \text{H}$), 188 (11%, $M^+ - \text{HCl}$).

$[\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClN}]\text{CF}_3\text{CO}_2$ (339.7) Ber. C 56.57 H 4.18 N 4.12 Gef. C 56.24 H 4.12 N 4.17

- 1) Vorläufige Mittel.: *W. Flitsch* und *E. R. Gesing*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3405.
- 2) Gegenüber unserer vorläufigen Mitteilung.¹⁾ sind die Namen der Cyclazinylium-Salze einer neueren Nomenklaturvereinbarung entsprechend geändert worden: ^{2a)} *R. J. Windgassen jr.*, *W. H. Saunders* und *V. Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1459 (1959). – ^{2b)} *O. Ceder* und *B. Beijer*, *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 1029 (1976). – ^{2c)} *M. A. Jessep* und *D. Leaver*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 1324. – ^{2d)} *J. W. Dick*, *W. K. Gibson*, *D. Leaver* und *J. E. Roff*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 3150.
- 3) *K. Hafner* und *J. Schneider*, *Liebigs Ann. Chem.* **624**, 37 (1959).
- 4) *K. Hafner* und *K. F. Bangert*, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 98 (1961).
- 5) ^{5a)} *M. J. S. Dewar*, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, S. 191, McGraw-Hill Book Company, New York 1969. – ^{5b)} *M. J. S. Dewar* und *D. C. Dougherty*, *The PMO-Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, N.Y. 1975.
- 6) Cyclazin-Review-Artikel siehe: ^{6a)} *W. Flitsch* und *U. Krämer*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **22**, 321 (1978). – ^{6b)} *A. Taurins*, *Chem. Heterocycl. Compd.* **30**, 245 (1977). – ^{6c)} *K. Matsumoto*, *T. Uchida* und *J. Yamauchi*, *Juki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **35**, 739 (1977).
- 7) *E. Heilbronner* und *H. Bock*, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1968; ϵ_i = Energieeigenwert des i -ten MO; c_i^2 = Elektronendichte am Ort i ; α = Coulomb-Integral; h_X für ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoff-Kation beträgt 2.0 β .
- 8) *R. Zahradnik* und *J. Michl*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 3529 (1965).
- 9) *E. R. F. Gesing*, Dissertation, Univ. Münster 1979.
- 10) Zum Begriff „diradikaloide Verbindung“ siehe: ^{10a)} *L. Salem* und *C. Rowland*, *Angew. Chem.* **84**, 86 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 92 (1972). – ^{10b)} *J. Michl*, *Photochemistry* **4**, 257 (1972). – ^{10c)} *J. Kolc* und *J. Michl*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7391 (1973). – ^{10d)} *L. Salem*, *Pure Appl. Chem.* **33**, 317 (1973). – ^{10e)} *J. Michl*, *Photochem. Photobiol.* **25**, 141 (1977).
- 11) Einen weiteren Hinweis erhält man aus dem Vergleich der Resonanzenergien als Differenz zwischen der MO-Gesamt- π -energie ($E_\pi = 19.511\beta$) des delokalisierten und des teillokalisierten Systems von 4 nach *Hess* und *Schaad*¹²⁾ ($E' = 19.791\beta$). Dieses führt zu einer Differenz von -0.280β . Negative Werte sind typisch für 4n- π -Systeme wie zum Beispiel das Cyclobutadien und weisen das [2.4.4]Cyclazinylium-Salz ebenfalls als antiaromatisch aus.
- 12) ^{12a)} *B. A. Hess jr.* und *L. J. Schaad*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 305 (1971). – ^{12b)} *B. A. Hess jr.* und *L. J. Schaad*, *J. Chem. Educ.* **51**, 640 (1974). – ^{12c)} *B. A. Hess jr.*, *L. J. Schaad* und *C. W. Holyoke*, *Tetrahedron* **28**, 3657 (1972). – ^{12d)} *B. A. Hess jr.*, *L. J. Schaad* und *C. W. Holyoke*, *Tetrahedron* **31**, 295 (1975).

- 13) Trotz zahlreicher Versuche ist es uns bisher nicht gelungen, ein Derivat des [2.4.4]-Cyclazinylium-Salzes **4** zu isolieren, was möglicherweise ein Hinweis auf den durch unsere Betrachtungen nahegelegten antiaromatischen Charakter ist.
- 14) Das erste [2.2.4]Cyclazinylium-Salz (**12a**) wurde von *D. Leaver* und *D. Farquhar* erhalten, als sie das ¹H-NMR-spektroskopische Verhalten von **11a** in Trifluoressigsäure untersuchten. Über dieses Ergebnis erfuhren wir nach Beendigung unserer Arbeit: *D. Leaver*, persönliche Mitteilung.
- 15) *D. Johnson* und *G. Jones*, *J. Chem. Soc., Perkin 1* **1972**, 844.
- 16) Die Substanz ist durch Natriumperchlorat¹⁵⁾ verunreinigt. Fraktionierendes Umkristallisieren bzw. chromatographische Trennverfahren blieben erfolglos. Das dadurch unbeeinträchtigte Verhältnis der gefundenen C/H/N-Werte in der Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein und der Gehalt an [2.2.4]Cyclazinylium-Salz wurde daraus errechnet. Es wurden ergänzend hochaufgelöste Massenspektren gemessen.
- 17) Gemisch mit Natriumperchlorat: ^{17a)} 41% **8**. – ^{17b)} 20% **3**. – ^{17c)} 36% **10a**. – ^{17d)} 32% **10b**.
- 18) *W. Flitsch*, *B. Müter* und *U. Wolf*, *Chem. Ber.* **106**, 1993 (1973).
- 19) Ähnliche Formylierung am 4*H*-3*a*-Azaazulen-4-on siehe: *W. Flitsch*, *A. Gurke* und *B. Müter*, *Chem. Ber.* **108**, 2969 (1975).
- 20) 3*a*-Azaazulenium-Salze sind schon früher synthetisiert worden. Sie sind diatrop: *W. Flitsch* und *F. Kappenberg*, *Chem. Ber.* **111**, 2407 (1978).
- 21) *W. Flitsch* und *E. Mukidjam*, *Chem. Ber.* **112**, 3577 (1979).
- 22) 22a) **9a** wurde aus 3*H*-Pyrrolizin in einer Zweistufenreaktion synthetisiert. Reaktion mit Natrium-cyclopentadienid ergab **11a**: *D. Leaver* und *M. A. Jessep*, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 790. – 22b) **9b** ist aus 2,3-Dihydro-1*H*-pyrrolizin-1-on leichter zugänglich: *W. Flitsch*, *J. Koszinowski* und *P. Witthake*, *Chem. Ber.* **112**, 2465 (1979).
- 23) *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
- 24) Die angewendeten Reaktionsbedingungen entsprechen denen bei der Synthese von **11a** aus **9a**²²⁾.
- 25) *L. J. Pouchert* und *J. R. Campbell*, *The Aldrich-Library of NMR-Spectra*, Vol. 3 – 6, Aldrich Chem. Comp., Milwaukee, Wisconsin 1974.
- 26) *W. Flitsch* und *E. R. F. Gesing*, *Chem. Ber.* **113**, 614 (1980).

[214/82]