

## Lichtinduzierte reversible Reaktionen: Synthesen und Eigenschaften photochromer 1,1-Dicyan-1,8a-dihydroazulene und thermochromer 8-(2,2-Dicyanvinyl)heptafulvene<sup>1)</sup>

Jörg Daub<sup>\*a</sup>, Sebastian Gierisch<sup>a</sup>, Ulrich Klement<sup>a</sup>, Thomas Knöchel<sup>a</sup>, Gerhard Maas<sup>b</sup> und Ulrich Seitz<sup>a</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg<sup>a</sup>,  
Universitätsstraße 32, D-8400 Regensburg, und

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>b</sup>,  
D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 20. Februar 1986

1,1-Dicyan-2-aryl-1,8a-dihydroazulene **6(a–g)** werden ausgehend von 8-Methoxyheptafulven und Benzylidenmalonodinitrilen über Tetrahydroazulene **5** dargestellt. Die Dihydroazulene **6** lagern durch sichtbares Licht in 8-(2,2-Dicyan-1-arylvinyl)heptafulvene **7** um. Die Rückreaktion **7**→**6** erfolgt thermisch. Die chemische Stabilität und damit die Zahl der reversiblen Cyclen des oszillierenden Gleichgewichts **6**⇌**7** hängt von den Substituenten der Arylreste ab. Die *p*-Methoxyverbindungen **6f**, **7f** haben im Vergleich zu den *p*-Nitroverbindungen höhere photochemische Stabilität. Die Struktureigenschaften von **6** und **7** wurden durch Kristallstrukturanalysen von **6c** und **7f** gesichert. Spektroskopische Daten von **6**, **7** sind angegeben. Erste Ergebnisse über die Umwandlung **6**⇌**7** im Festzustand liegen vor.

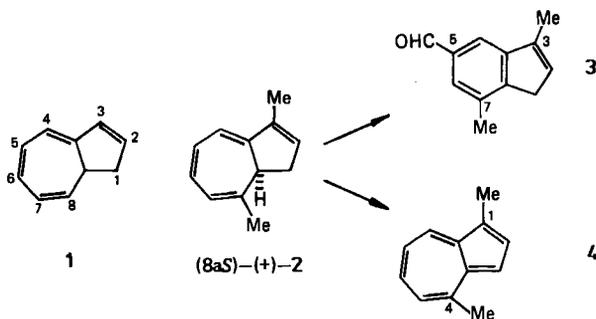
### Light-Induced and Reversible Transformations: Syntheses and Properties of Photochromic 1,1-Dicyano-1,8a-dihydroazulenes and Thermochromic 8-(2,2-Dicyanovinyl)heptafulvenes<sup>1)</sup>

1,1-Dicyano-2-aryl-1,8a-dihydroazulenes **6(a–g)** are prepared in a two-step synthesis starting from 8-methoxyheptafulvene and benzylidenemalononitriles via the tetrahydroazulenes **5**. The compounds **6(a–h)** rearrange to 8-(2,2-dicyano-1-arylvinyl)heptafulvenes **7(a–h)** by irradiation with visible light. The back reaction of **7** to **6** occurs under thermal conditions. Donor-substituted compounds indicate higher long term stability of the equilibrium **6**⇌**7** (**6f**⇌**7f** > 44 h). Spectroscopic data of **6** and **7** are given. The molecular structures of the *p*-bromophenyl derivative **6c** and of the *p*-methoxyphenyl derivative **7f** are revealed through crystallography. Some results for the rearrangements **6**⇌**7** in the solid state are given.

1,8a-Dihydroazulen (**1**) erweist sich als chemisch sensibler molekularer Baustein. Das Dimethylderivat **2**, ein Trinorsesquiterpen, wurde in optisch aktiver Form zusammen mit dem Indenaldehyd **3** und 1,4-Dimethylazulen (**4**) aus Kulturen von Lebermoos (*Calypogeia granulata* Inoue) isoliert<sup>2,3)</sup>. Die Bildung von **4** weist auf die leichte Dehydrierung von **2** hin. Andere Eigenschaften hat die Dicyanverbindung **6**. Diese ist photochrom, sichtbares Licht bewirkt eine Umlagerung zu einer tiefroten Substanz, für die die Struktur des Heptafulvens **7** vorgeschlagen wurde<sup>1)</sup>. Diese photochemische Umwandlung weist auf die Labilität der C-1–C-8a-Bin-

dung in **6** hin, das eine latente Tropylium-Dicyanalkylid-Struktur enthält<sup>4)</sup>. **7** ist ein durch Akzeptorgruppen stabilisiertes Heptafulven<sup>5)</sup> und sollte chemisch recht stabil sein<sup>6)</sup>. Dennoch wird durch Erwärmen von **7** das Dihydroazulen **6** zurückgebildet<sup>1)</sup>. Aufgrund dieser Eigenschaften liegen potentielle Anwendungen des Verbindungspaares  $6 \rightleftharpoons 7$  für die Informationsspeicherung nahe<sup>7)</sup>.

Im folgenden wird über die Synthese, über einige physikalische, insbesondere spektroskopische Eigenschaften der Dihydroazulene **6** und der Vinylheptafulvene **7** sowie über qualitative Aspekte der Umlagerungen  $6 \rightleftharpoons 7$  berichtet<sup>8)</sup>.

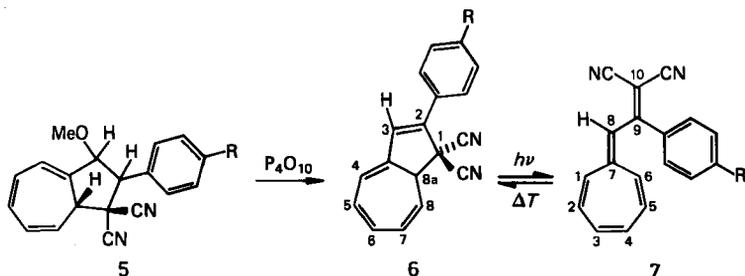


## Synthese und Struktureigenschaften der Dihydroazulene **6** und Vinylheptafulvene **7**

Die Dihydroazulene **6** werden aus den jeweiligen Tetrahydroazulenen **5** (als Diastereomergemisch eingesetzt) durch Abspaltung von Methanol hergestellt<sup>9)</sup>. Die Umsetzungen müssen wegen der Lichtempfindlichkeit von **6** im Dunkeln durchgeführt werden. Als geeignetes Reagenz für die Eliminierung erwies sich Phosphorpentoxid und Dichlormethan oder Benzol als Lösungsmittel. Die Ausbeuten sind von den Substituenten in der Arylgruppe abhängig. Mit hoher Ausbeute verläuft die Synthese von **6a**, dagegen konnte **6g** nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden. Die *p*-Aminoverbindung **6h** wurde ausgehend von **6a** durch Reduktion mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  hergestellt. Um **6h** rein zu erhalten, wurde das bei der Reduktion entstandene Reaktionsgemisch bestrahlt und das entstandene Vinylheptafulven **7h** durch Chromatographie gereinigt. Die thermische Rückreaktion ergab dann reines Dihydroazulen **6h**.

Bei der Bestrahlung der Dihydroazulene **6** mit Sonnenlicht oder einer Lampe OSRAM HWLS, 500 W, lagern sich die gelben Verbindungen in rote Photoprodukte mit der Struktur **7** um. Der Verlauf der Reaktion kann am Auftreten der langwelligen Absorption im Bereich 460–490 nm oder intensitätsstarker Nitrilbanden im IR-Spektrum verfolgt werden. Die Verbindungen **7** konnten meist in kristallisierter Form erhalten werden. Dafür wurden die Bestrahlungen in verdünnten Lösungen durchgeführt, die Lösungsmittel unter fortwährendem Belichten i. Vak. entfernt und die Reaktionsprodukte mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln chromatographiert. Auf diese Weise wurden **7c, e, f** und **h** rein erhalten; Kristalle von **7d** enthielten noch etwas Dihydroazulen **6d**. Bei **7a** und **b** führte ein

einfacherer Weg zum Ziel: Beim Bestrahlen gesättigter Lösungen von **6a** bzw. **b** in Hexan (Lampe oder Tageslicht) kristallisierten die in Hexan schlechter löslichen **7a, b** in reiner Form aus.



5-7	a	b	c	d	e	f	g	h
R	NO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> Me	Br	H	Me	OMe	NMe <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>

Die molekularen Strukturen von **6** und **7** ergeben sich aus den Kristallstrukturanalysen der *p*-Bromphenyl-Verbindung **6c** und *p*-Methoxyphenyl-Verbindung **7f** (Abb. 1). Der Dihydroazulenstrukturteil von **6c** weist die für diese Verbindungs-kategorie typische Boot-Konformation des Siebenrings mit  $\alpha = 53.2^\circ$  und  $\beta = 26.4^\circ$  auf<sup>10-12</sup>. Die an dem Reaktionsgeschehen  $6 \rightleftharpoons 7$  vorwiegend beteiligte Bin-

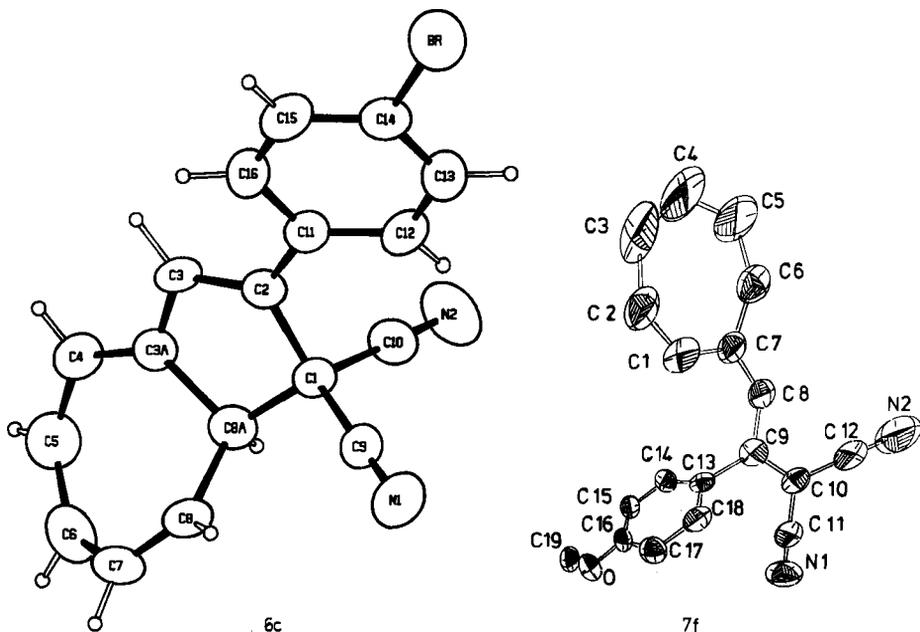
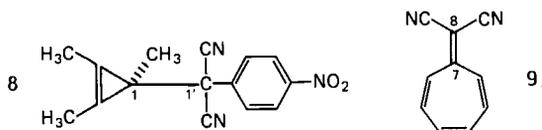


Abb. 1. ORTEP-Plots von **6c** und **7f**. Die Größe der Schwingungsellipsoide repräsentiert eine 50proz. Wahrscheinlichkeit

dung C-1–C-8a in **6** ist mit 1.568(6) Å etwas kürzer als C-1–C-1' in dem Cyclopropenderivat **8** (1.588(4) Å). In **8** wird C-1–C-1' leicht heterolytisch gespalten<sup>4,13</sup>. Der photochemisch induzierten Öffnung des Fünfrings in **6** – mit der Spaltung der C-1–C-8a-Bindung – schließen sich, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, weitere Strukturänderungen an. Im Vinylheptafulven **7** besitzt der Butadienstrukturteil C-7–C-8–C-9–C-10 die *s-trans*-Anordnung, wobei die beiden Ethyleneinheiten um die zentrale C–C-Einfachbindung verdrillt sind (Diederwinkel C-7–C-8–C-9–C-10 =  $-164.5^\circ$ ). Der Siebenring in **7f** ist nahezu planar. Sowohl in **6c** als auch in **7f** ist der Phenylring aus der durch die benachbarte Doppelbindung C-2–C-3 in **6c** bzw. C-9–C-10 in **7f** definierten Ebene herausgedreht.



Die Längen der C–C-Bindungen in den Siebenringen von **6c** und **7f** weisen deutliche Alternanz auf. Die mittlere Bindungslänge für die C–C-Einfachbindung in **7f** liegt bei 1.412 Å und für die C–C-Doppelbindung bei 1.337 Å. Die exocyclische Doppelbindung C-7–C-8 ist mit 1.356 Å deutlich kürzer als die vergleichbare Bindung in 8,8-Dicyanheptafulven (**9**) (1.422 Å)<sup>14</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR- und Elektronenspektren von **6** und **7** sind ebenfalls in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten vergleichbarer Verbindungen<sup>5,15–21</sup>.

Tab. 1. Längstwellige Banden [ $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ )] in nm im UV/VIS-Spektrum von **6** und **7**

6, 7	R	Dihydroazulene 6	Vinylheptafulvene 7
<b>a</b>	NO <sub>2</sub>	385 (4.2)	483 (4.45)
<b>b</b>	CO <sub>2</sub> Me	365 (4.2)	476 (4.4)
<b>c</b>	Br	358 (4.1)	474 (4.3)
<b>d</b>	H	354 (4.1)	471 (4.4)
<b>e</b>	Me	355 (4.3)	469 (4.4)
<b>f</b>	OMe	365 (4.4)	467 (4.5)
<b>g</b>	NMe <sub>2</sub>	406 (4.5)	460 (4.5)
<b>h</b>	NH <sub>2</sub>	388 (4.4)	456 (4.5)

Ein wesentliches Kriterium für die Anwendung photochromer Verbindungen sind die Absolutwerte und die Energieunterschiede der jeweils längstwelligsten Absorptionsbanden. Für das Verbindungspaar **6**, **7** ergibt sich, hervorgerufen durch ihre unterschiedlichen topologischen Strukturen, eine substanzklassenspezifische Substituentenabhängigkeit (Tab. 1). In den Dihydroazulenen **6** liegt ein Chromophor mit alternierendem  $\pi$ -Gerüst vor. Die längstwellige Bande in **6** erfährt eine bathochrome Verschiebung sowohl durch Donor- als auch durch Akzeptorsubstituenten. Hingegen nimmt  $\lambda_{\max}$  in den „nichtalternierenden“ Verbindungen

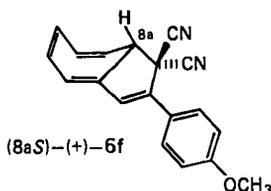
7 mit steigender Akzeptorstärke der Substituenten zu. Deshalb haben die jeweils längstwelligsten Absorptionsbanden bei den unsubstituierten Verbindungen **6d** und **7d** maximale Wellenlängendifferenz und damit auch die größte Energielücke:  $\Delta\lambda_{\max}(\mathbf{6d}/\mathbf{7d}) = 117 \text{ nm}$  (20.0 kcal/mol). Die durch die Molekülstruktur bedingten unterschiedlichen Elektronenverteilungen in **6** und **7** werden durch die Lösungsmittelabhängigkeit der UV/VIS-Spektren bestätigt. Im Gegensatz zu **6c** weist **7c** eine deutlich höhere positive Solvatochromie auf<sup>22)</sup>.

Tab. 2. Lösungsmittelabhängigkeit der UV/VIS-Spektren von **6c** und **7c**.  $\lambda_{\max}$ -Werte (in nm) für die längstwellige Bande

Lösungsmittel	$E_T$ (kcal/mol) <sup>22)</sup>	<b>6c</b>	<b>7c</b>
Ethanol	51.9	360	481
Acetonitril	46.0	358	474
Benzol	34.5	361	466
Tetrachlormethan	32.5	359	461
n-Hexan	30.9	354	447

### Photochromie-Thermochromie

Die photochemischen Umwandlungen  $\mathbf{6} \rightleftharpoons \mathbf{7}$  wurden entweder durch direkte Bestrahlung mit Sonnenlicht oder mit einer Lampe OSRAM HWLS 500 W durchgeführt. Geeignete Methoden für die Detektion sind: a) UV/VIS-Spektroskopie<sup>1)</sup>, b) IR-Spektroskopie, c) <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, d) Circular dichroismus<sup>1)</sup>. Für die letztere Messung wurde eine Probe von **6f** durch Niederdruckflüssigkeitschromatographie an gequollener Triacetylcellulose aufgetrennt (Laufmittel Ethanol 96%)<sup>1,23)</sup>. Als erste Fraktion wurde (+)-**6f** eluiert. Dessen CD-Spektrum weist bei 365 nm einen positiven und bei 275 nm einen negativen  $\Delta\epsilon$ -Wert auf. Zum Vergleich hat (8a*S*)-(+)-**2** bei 314.0 nm ebenfalls einen positiven und bei 235 nm einen negativen Cotton-Effekt<sup>3)</sup>, so daß angenommen werden kann, daß (+)-**6f** die gleiche absolute Konfiguration an C-8 hat: (8a*S*)-(+)-**6f**. Bei Belichtung und damit beim Übergang zum Vinylheptafulven **7** verschwindet der Circular dichroismus.



Nach ausreichend langer Bestrahlung zeigen <sup>1</sup>H-NMR- und UV/VIS-Spektren von **6c**–**h** die vollständige Bildung der jeweiligen Photoprodukte **7c**–**h**. **7b** lag nach vierstündiger Bestrahlung im NMR-Röhrchen zu etwa 85% vor. Bei **6a/7a** wurde das Photogleichgewicht in Acetonitril UV-spektroskopisch zu 57:43 bestimmt.

Wird eine Lösung des bei der Bestrahlung von **6a** entstandenen **7a** nach der Einstellung des Photogleichgewichts weiter bestrahlt, so kann im UV-Spektrum ein allmähliches Abnehmen der längstwelligen Bande bei 483 nm beobachtet werden. Zugleich tritt bei 315 nm eine neue Bande auf. Nach 24stündiger Bestrahlung ist **7a** vollständig umgewandelt. Anders verhalten sich die im Arylrest donorsubstituierten Verbindungen: nach 44 Stunden Bestrahlung war im UV-Spektrum noch keine Veränderung festzustellen. Dies gilt auch für **7g** und **h**. Die Anwesenheit elektronenziehender Gruppen begünstigt demnach die photochemische Zersetzung der Vinylheptafulvene **7**. Die Lösungsmittel haben einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der photochemischen Weiterreaktion: **7c** zersetzte sich in  $\text{CCl}_4$  etwa doppelt so schnell, in Ethanol und Benzol etwa gleich schnell und in *n*-Hexan höchstens halb so schnell wie in Acetonitril. Eine neue Bande trat nur in Ethanol auf (320 nm), in den anderen Lösungsmitteln waren Änderungen in den Absorptionen nur unterhalb 280 nm zu beobachten.

Die thermische Rückreaktion  $7 \rightarrow 6$  verläuft in allen Fällen vollständig. Bei Raumtemperatur waren bis zum Verschwinden von **7** 1–2 Tage erforderlich (**7a**,  $c = 4.9 \cdot 10^{-5}$  mol/l in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25°C, 16 h; **7f** unter gleichen Bedingungen 3 Tage). Beim Erhitzen einer ethanolschen Lösung von **7** auf 78°C erfolgt der Ringschluß zu **6** in wenigen Sekunden.

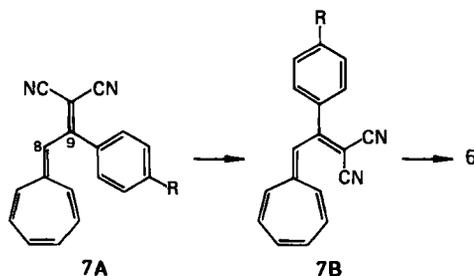
Für die chemische Oszillation, d. h. photochemische Umwandlung  $6f \rightarrow 7f$  und die thermische Rückreaktion von  $7f \rightarrow 6f$ , wurde auch nach wiederholtem Oszillieren bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 9 Monaten keine Veränderung der Extinktionswerte gefunden ( $c = 2.6 \cdot 10^{-4}$  mol/l in  $\text{CH}_3\text{CN}$  in einer dicht verschlossenen 1-mm-Küvette).

### Reaktionsverhalten im Festzustand

Die Bestrahlung von Kristallen von **6b–h** führt zu einer leichten Rötung an den Kanten; die Kristalle bleiben ansonsten unverändert. Mikrokristalline Substanz nimmt eine orangerote Farbe an. Die Rötung ist thermisch reversibel (95°C), dabei tritt jedoch bei den akzeptorsubstituierten Verbindungen in geringem Maße Zersetzung ein (leichte Braunfärbung). **6a** zeigte im Festzustand keine Photoreaktion.

Verreibungen der Dihydroazulene in Kaliumbromid zeigen eine reversible Rotfärbung, ebenso an Kieselgel adsorbiertes **6**. Hier sind viele photochemische Cyclen möglich, jedoch tritt meist innerhalb weniger Wochen vollständige Zersetzung ein. Beim langsamen Erhitzen von kristallisiertem **7e** im Schmelzpunktröhrchen ist bei 135°C vollständige Umwandlung in festes, gelbes **6e** zu beobachten, das dann durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden kann. Auch die übrigen Vinylheptafulvene **7** zeigen dieses Verhalten (Tab. 3).

Die Umwandlung zu **6** ist nur über die cisoiden Geometrie **B** möglich, **7** liegt aber im Kristall in der sterisch günstigeren transoiden Konformation **A** vor. Zur Bildung von **7B** muß eine Rotation um die C-8–C-9-Bindung stattfinden, die im festen Zustand wegen der Fixierung im Kristallgitter nicht möglich ist. Beim Zusammenbruch des Gitters von **7A** am Umwandlungspunkt tritt dann über **7B** der Ringschluß zu **6** ein.



Tab. 3. Thermische Umwandlungen von 6, 7 (fest-flüssig)

7	R	$T_{Umw.}$ (°C)	Schmp. 6	7	R	$T_{Umw.}$ (°C)	Schmp. 6
a	NO <sub>2</sub>	115–116	145–146	e	Me	135	151
b	CO <sub>2</sub> Me	108	152	f	OMe	116	125
c	Br	132	151	h	NH <sub>2</sub>	≈120	188
d	H	≈100	128				

Die Differentialthermoanalyse von 7e (Abb. 2 im exp. Teil) bestätigt den exothermen Charakter der Ringschlußreaktion zum thermodynamisch stabileren Dihydroazulen. Der Energiegewinn aus der Umwandlung zu 6 ist wesentlich größer als die aufzuwendende Energie für das Schmelzen von 7 und die Umwandlung in die cisoidale Konformation. Die Schmelze der Dihydroazulene ist hellrot; beim Abkühlen kristallisieren wieder gelbe Kristalle aus. Auch aus der Schmelze von 7f, bei dem keine Umwandlung in festes 6f beobachtet werden konnte, kristallisiert 6f.

### Zusammenfassung und Ausblick

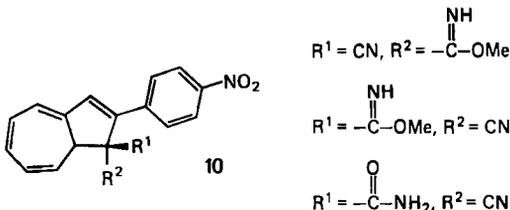
Welche strukturellen Parameter steuern die Zehnelektronenumlagerungen  $6 \rightleftharpoons 7$ <sup>24,25</sup>? Durch entsprechende Änderungen dieser Größen sollten Thermodynamik und Kinetik des Gleichgewichts gezielt geändert werden können. Einige qualitative Ergebnisse:

1. Die Arylgruppe in 6 ist offensichtlich Voraussetzung für eine photochrome Ringöffnung, denn vergleichbare photochemische Reaktionen sind bei Dicyanhydroazulen ohne die Arylgruppe nicht bekannt.

2. Elektronendonatoren in 4-Position des Arylrings blockieren photochemische Nebenreaktionen, die zur Löschung der Photochromie führen. Die Cyclenzahl in  $6 \rightleftharpoons 7$  ist deutlich höher bei den *p*-Methoxyverbindungen 6f, 7f im Vergleich zu den *p*-Nitroverbindungen 6a, 7a.

3. Zwei Nitrilgruppen an C-1 in 6 sind eine weitere notwendige Voraussetzung für eine photochemische Ringöffnung. Die Verbindungen 10 sind nicht photochrom<sup>9b</sup>. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, daß der an-

geregte Zustand von **6** zu einer Zwischenverbindung mit negativ geladenem Dicyanalkylid-Strukturteil und über das  $\pi$ -System delokalisierter positiver Ladung führt.



4. Die thermische Rückreaktion wird durch Elektronenakzeptoren im Arylrest, beispielsweise bei **7a**  $\rightarrow$  **6a**, beschleunigt. Daraus folgt, daß bei **6a**  $\rightleftharpoons$  **7a** die Differenz der freien Enthalpie  $\Delta G^\circ$  größer ist als beispielsweise bei **6f**  $\rightleftharpoons$  **7f**. Inzwischen konnte auch gezeigt werden, daß das Dihydroazulen **6** mit einem 9-Anthrylrest an C-2 zwar photochemisch zum Vinylheptafulven umgelagert werden kann; eine thermische Ringschlußreaktion konnte jedoch nicht beobachtet werden<sup>26)</sup>.

Frau E. Salbeck war maßgeblich an den präparativen Arbeiten beteiligt. Für apparative Unterstützung danken wir: Prof. R. Bonart, Differentialthermoanalyse; Prof. A. Mannschreck und Herrn F. Kastner, chromatographische Racemattrennung; Prof. H. Brunner und Herrn M. Muschiol, CD-Messungen. Die analytischen Untersuchungen wurden in der Zentralen Analytik der Universität Regensburg durchgeführt: Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse). Der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für eine Chemikalienspende.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 und Beckman Acculab 1. — Elektronenspektren: Beckman Mod. 24 und Shimadzu UV-210 A. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker-Physik WM-250; TMS als interner Standard. — Massenspektren: Varian MAT CH-5 und Varian MAT 311 A. — Differentialthermoanalyse: Mettler TA 2000 (B). — Chromatographie: Für analytische Zwecke Dünnschicht (DC)-Aluminiumfolien der Fa. Merck (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm). — Säulenchromatographie: Kieselgel Silica WOELM 63–200.

### Kristallstrukturanalyse von **6c**<sup>27)</sup>

**Kristalldaten:** C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>, *M* = 335.2, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ ; *a* = 9.108(2), *b* = 9.208(1), *c* = 10.088(Å),  $\alpha$  = 83.53(2),  $\beta$  = 64.24(3),  $\gamma$  = 74.05(1)°; *Z* = 2; *d<sub>r</sub>* = 1.520 g · cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$  = 27.7 cm<sup>-1</sup>.

**Datensammlung:** Maximale Kantenlänge des verwendeten Kristalls: 0.50 × 0.25 × 0.20 mm. Diffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius), monochromatisierte Mo-K $\alpha$ -Strahlung. Im Bereich 2.00 <  $\Theta$  < 24.00° wurden 2158 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten ( $\Theta/2\Theta$ -Scan, Scanweite (0.85 + 0.35 tan  $\Theta$ ) [°], Scangeschwindigkeit 1.75–5.0° min<sup>-1</sup>). Intensitätsverluste während der Messung, die an Hand von drei Kontrollreflexen festgestellt wurden (maximal 0.8%), wurden linear korrigiert. Eine Absorptionskorrektur<sup>28)</sup> wurde durchgeführt.

Tab. 4. Ortsparameter ( $\times 10^4$  für Schweratome,  $\times 10^3$  für Wasserstoffatome) und  $B_{eq}$  für die Atome im Kristall von 6c. Standardabweichungen stehen in Klammern.  
 $B_{eq} = 4/3 \cdot \sum_i \sum_j a_i a_j \cdot \beta_{ij}$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq} [Å^2]$	Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq} [Å^2]$
BR	0.34110(7)	0.88640(7)	-0.01060(7)	4.99(2)	C12	0.6571(5)	0.5849(6)	0.1449(5)	3.4(1)
N1	1.0071(5)	0.2515(5)	-0.0036(5)	5.0(1)	C13	0.5930(6)	0.7028(6)	0.0723(5)	3.6(1)
N2	0.9277(5)	0.4850(5)	0.3609(5)	5.3(1)	C14	0.4325(6)	0.7255(6)	0.0861(5)	3.5(1)
C1	0.8135(5)	0.2986(5)	0.2760(5)	2.8(1)	C15	0.3347(6)	0.6301(6)	0.1753(6)	3.9(1)
C2	0.6257(5)	0.3661(5)	0.3153(5)	2.9(1)	C16	0.3989(6)	0.5142(6)	0.2470(6)	3.7(1)
C3	0.5370(6)	0.2940(5)	0.4346(5)	3.2(1)	H3	0.417(5)	0.322(5)	0.489(4)	4(1)
C3A	0.6399(6)	0.1697(5)	0.4797(5)	3.0(1)	H4	0.491(5)	0.099(5)	0.658(4)	5(1)
C4	0.5943(6)	0.0790(6)	0.5958(6)	4.1(2)	H5	0.672(5)	-0.089(5)	0.719(5)	6(1)
C5	0.7022(7)	-0.0563(6)	0.6195(6)	4.7(2)	H6	0.876(4)	-0.238(4)	0.544(4)	3(1)
C6	0.8293(6)	-0.1469(6)	0.5111(6)	4.5(2)	H7	0.921(5)	-0.215(5)	0.307(5)	5(1)
C7	0.8794(6)	-0.1252(6)	0.3568(6)	4.4(2)	H8	0.887(5)	0.020(5)	0.192(4)	4(1)
C8	0.8713(6)	0.0054(6)	0.2878(6)	3.8(1)	H8A	0.899(4)	0.139(4)	0.415(4)	2.5(9)
C8A	0.8202(5)	0.1507(5)	0.3691(5)	3.3(1)	H12	0.754(4)	0.575(4)	0.136(4)	2.5(9)
C9	0.9206(5)	0.2726(5)	0.1170(5)	3.2(1)	H13	0.655(5)	0.771(4)	0.017(4)	3(1)
C10	0.8798(6)	0.4051(5)	0.3230(5)	3.4(1)	H15	0.232(5)	0.644(5)	0.179(4)	4(1)
C11	0.5617(5)	0.4890(5)	0.2356(5)	3.0(1)	H16	0.337(4)	0.448(4)	0.298(4)	3(1)

Tab. 5. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturparameter von 7f. Geschätzte Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	$B(R^2)$
O	0.0468(4)	0.2821(2)	0.9456(5)	6.0(1)
N 1	0.6436(6)	0.2425(3)	1.1996(6)	5.9(2)
N 2	0.8493(5)	0.0642(3)	1.0655(7)	6.1(2)
C 8	0.4888(6)	0.0461(3)	0.8201(7)	3.5(1)
C 9	0.4942(6)	0.1094(3)	0.9107(7)	3.3(1)
C 10	0.6194(6)	0.1314(3)	1.0203(7)	3.4(2)
C 11	0.6320(6)	0.1942(3)	1.1193(7)	3.9(2)
C 12	0.7461(6)	0.0932(3)	1.0447(7)	4.4(2)
C 19	-0.0647(7)	0.2560(4)	1.0032(9)	6.5(2)
C 7	0.3911(5)	0.0189(3)	0.6827(7)	3.4(1)
C 1	0.2678(7)	0.0567(3)	0.5930(7)	4.5(2)
C 2	0.1642(7)	0.0395(4)	0.4543(7)	5.0(2)
C 3	0.1427(7)	-0.0227(4)	0.3568(8)	6.2(2)
C 4	0.2263(7)	-0.0790(4)	0.3788(8)	5.6(2)
C 5	0.3539(7)	-0.0909(3)	0.4974(7)	4.8(2)
C 6	0.4214(6)	-0.0495(3)	0.6250(7)	4.2(2)
C 13	0.3688(6)	0.1516(3)	0.9047(7)	3.1(1)
C 14	0.2573(6)	0.1236(3)	0.9509(7)	3.9(2)
C 15	0.1453(6)	0.1640(3)	0.9654(7)	4.2(2)
C 16	0.1483(6)	0.2358(3)	0.9318(7)	4.3(2)
C 17	0.2550(6)	0.2658(3)	0.8818(7)	4.4(2)
C 18	0.3638(6)	0.2226(3)	0.8708(7)	4.0(2)

Die anisotrop verfeinerten Atome werden in Form des isotropen, äquivalenten Temperaturfaktors angegeben als  $\frac{4}{3}[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab(\cos\gamma)B(1,2) + ac(\cos\beta)B(1,3) + bc(\cos\alpha)B(2,3)]$ .

**Strukturlösung und -verfeinerung:** Das Phasenproblem wurde mit MULTAN 82 gelöst und die Struktur mit einer Full-matrix-Least-squares-Methode verfeinert. Die H-Atome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Verfeinerung für 234 Parameter mit 1778 Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ) konvergierte bei  $R = 0.059$ ,  $R_w = (\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w \cdot F_o^2)^{1/2} = 0.048$  ( $w = k/(\sigma^2(F_o) + 0.00021 \cdot F_o^2)$ ); Restelektronendichte  $0.64 e \cdot \text{Å}^{-3}$  in der Nähe von Br). Die Lageparameter aller Atome stehen in Tab. 4<sup>29)</sup>.

#### Kristallstrukturanalyse von **7f**<sup>27)</sup>

**Kristalldaten:**  $C_{19}H_{14}N_2O$ ,  $M = 286.34$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.992(2)$ ,  $b = 18.981(4)$ ,  $c = 8.398(2)$  Å,  $\beta = 108.45^\circ(2)$ .  $V = 1527.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_r = 1.24$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.07$  mm<sup>-1</sup>.

**Datensammlung:** Verwendet wurden dunkelrote Plättchen (aus Hexan) mit den Abmessungen  $0.16 \times 0.22 \times 0.04$  mm. Es wurden mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius) im Bereich  $4^\circ < 2\Theta < 45^\circ$  2638 Reflexe (Mo- $K_\alpha$ , Graphit-monochromator) vermessen, davon 1950 symmetrieunabhängige. Von diesen sind 819 mit  $I > 3\sigma(I)$ . Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 597 Strukturparameter zur Lösung der Struktur verwendet.

**Strukturlösung und -verfeinerung:** Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit direkten Methoden (MULTAN<sup>30)</sup>) ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Elektronendichtebestimmungen ermittelt. Der anisotrope  $R_w$ -Wert beträgt 0.03 ( $w = 1$ ). Die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome sind in Tab. 5 aufgeführt.

#### Synthesen der Tetrahydroazulene **5**: Lit.<sup>9b)</sup>

Die Bestrahlungen wurden, falls nicht anders angegeben, mit einer 500-W-Lampe OSRAM HWLS 500 durchgeführt. Alle Arbeitsgänge zur Synthese von **6** wurden unter Lichtausschluß durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Verfahren<sup>31)</sup>.

**Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 2-Aryl-1,1(8aH)-azulendicarbonitrile **6**:** Eine kräftig gerührte Lösung des jeweiligen Tetrahydroazulens **5** in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan wird mit 10 g Phosphorpentoxid versetzt und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird auf 100 ml verdünnt und durch eine mit wenig CELLITE® gefüllte Fritte dekantierend filtriert. Der im Reaktionsgefäß verbleibende Rückstand wird mehrmals mit Dichlormethan ausgewaschen und die Lösung ebenfalls durch die Fritte gegeben. Das Filtrat wird i. Vak. entfernt, man erhält ein gelbes Öl.

**2-(4-Nitrophenyl)-1,1(8aH)-azulendicarbonitril (**6a**):** Eingesetzt wurden 195 mg (0.59 mmol) **5a** in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan und 2.0 g Phosphorpentoxid. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß wird mit Dichlormethan auf 50 ml verdünnt. Aufarbeitung wie oben angegeben. Rohprodukt 176 mg (100%) **6a**, nach <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz) einheitlich. Umkristallisation aus Methanol: 141 mg (80%), Schmp. 145–146°C. — IR (KBr): 3100, 3070, 3010, 2930, 2835 (alle w), 1580, 1570, 1505, 1330, 1095, 900, 840, 690 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta = 3.84$  (m; 1H, 8a-H), 5.83 (dd,  $J = 10.3, 3.8$  Hz; 1H, 8-H), 6.35 (m; 1H, 7-H), 6.56 (m; 3H, 4- bis 6-H), 7.07 (s; 1H, 3-H), 7.90 und 8.33 (d,  $J = 9.2$  Hz; 4H, Aromaten-H). — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 385(4.2), 270(3.9) sh, 235 nm (4.0). — MS (70 eV):  $m/z = 301$  (100%, M<sup>+</sup>), 284 (18, M - OH), 274 (57, M - HCN), 271 (9, M - NO), 255 (40, M - NO<sub>2</sub>), 254(67), 253 (29, M - NO, CO), 228(45), 227(55).

$C_{18}H_{11}N_3O_2$  (301.3) Ber. C 71.75 H 3.68 N 13.95 Gef. C 71.84 H 3.66 N 13.84

2-[4-(Methoxycarbonyl)phenyl]-1,1(8aH)-azulendicarbonitril (**6b**): Eingesetzt: 2.65 g (7.65 mmol) **5b**, Reaktionsdurchführung wie bei der allgemeinen Vorschrift angegeben. Chromatographie an Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ausb. 0.70 g (29%), gelbes Öl. Kristallisation aus Methanol: gelbe Plättchen mit Schmp. 152°C. — IR (KBr): 3080, 3035, 2960, 2900, 2855, 2250 (C≡N), 1720 (C=O), 1605, 1585, 1430, 1410, 1285, 1195, 1110, 1010, 850, 765, 685 cm<sup>-1</sup>. — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 273(4.2), 365 nm (4.2). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.81 (mc; 1H, 8a-H), 3.95 (s; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.82 (dd, *J* = 10.3 Hz, 3.7 Hz; 1H, 8-H), 6.33 (ddd, *J* = 10.2, 5.8, 2.1 Hz; 1H, 7-H), 6.40 (d, *J* = 5.9 Hz; 1H, 4-H), 6.51 (dd, *J* = 11.2, 5.8 Hz; 1H, 6-H), 6.59 (dd, *J* = 11.2, 5.9 Hz; 1H, 5-H), 6.88 (s; 1H, 3-H), 7.78–7.82 (m; 2H, Aromaten-H), 8.10–8.15 (m; 2H, Aromaten-H).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (314.3) Ber. C 76.42 H 4.49 N 8.91 Gef. C 76.23 H 4.59 N 8.98

2-(4-Bromphenyl)-1,1(8aH)-azulendicarbonitril (**6c**): Eingesetzt: 2.26 g (6.15 mmol) **5c**, Chromatographie an Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Petrolether (40–60°C) (1:1), Elution der breiten, gelben Zone ergibt 1.16 g (56%) **6c** als hellgelben Feststoff. Kristallisation aus Methanol: gelbe Kristalle, Schmp. 151°C. — IR (KBr): 3070, 3025, 2255 (C≡N), 1585, 1490, 1400, 1380, 1070, 1005, 900, 820, 760, 710 cm<sup>-1</sup>. — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 270(4.1), 358 nm (4.1). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.78 (mc; 1H, 8a-H), 5.81 (dd, *J* = 10.2, 3.8 Hz; 1H, 8-H), 6.27–6.37 (m; 2H, 4-, 7-H), 6.49 (dd, *J* = 11.1, 5.8 Hz; 1H, 6-H), 6.57 (dd, *J* = 11.1, 6.0 Hz; 1H, 5-H), 6.88 (s; 1H, 3-H), 7.60 (s; 4H, Aromaten-H). — MS (70 eV): *m/z* = 334/336 (84%/86%, M<sup>+</sup>), 307/309 (34/35, M – HCN), 255 (100, M – Br), 228 (34, M – HCN, Br), 227 (34, M – HCN, HBr).

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub> (335.2) Ber. C 64.50 H 3.31 N 8.36 Gef. C 64.29 H 3.44 N 8.35

2-Phenyl-1,1(8aH)-azulendicarbonitril (**6d**): Eingesetzt: 1.01 g (3.50 mmol) **5d**, Chromatographie an Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt 0.76 g (85%) **6d** als gelbes Öl. Kristallisation aus Methanol: gelbe Mikrokristalle mit Schmp. 128°C. — IR (KBr): 3085, 3020, 2250 (C≡N), 1490, 1440, 1375, 1180, 890, 760, 750, 680 cm<sup>-1</sup>. — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε): 237 sh, 265(4.2), 354 nm (4.1). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.79 (mc; 1H, 8a-H), 5.82 (dd, *J* = 10.3, 3.8 Hz; 1H, 8-H), 6.27–6.35 (m; 2H, 4-, 7-H), 6.47 (dd, *J* = 11.0, 5.8 Hz; 1H, 6-H), 6.57 (ddd, *J* = 11.0, 5.9, 0.9 Hz; 1H, 5-H), 6.88 (s; 1H, 3-H), 7.41–7.51 (m; 3H, Aromaten-H), 7.71–7.76 (m; 2H, Aromaten-H).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (256.3) Ber. C 84.35 H 4.72 N 10.93 Gef. C 84.38 H 4.75 N 10.91

2-(4-Methylphenyl)-1,1(8aH)-azulendicarbonitril (**6e**): Eingesetzt: 2.05 g (6.78 mmol) **5e**, Chromatographie an Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Petrolether (40–60°C) (1:1) ergibt 0.81 g (44%) **6e** als hellgelben Feststoff; Kristallisation aus Methanol: gelbe Kristalle mit Schmp. 151°C. — IR (KBr): 3030, 2925, 2880, 2245 (C≡N), 1605, 1505, 1380, 1185, 900, 890, 805, 750, 690 cm<sup>-1</sup>. — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 212(4.2), 237(4.0), 268(4.3), 355 nm (4.3). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.40 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.77 (mc; 1H, 8a-H), 5.81 (dd, *J* = 10.2, 3.8 Hz; 1H, 8-H), 6.25–6.33 (m; 2H, 4-, 7-H), 6.45 (dd, *J* = 11.2, 6.0 Hz; 1H, 6-H), 6.56 (dd, *J* = 11.2, 6.2 Hz; 1H, 5-H), 6.83 (s; 1H, 3-H), 7.25–7.29 (m; 2H, Aromaten-H), 7.62–7.65 (m; 2H, Aromaten-H).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (270.3) Ber. C 84.42 H 5.22 N 10.36 Gef. C 84.01 H 5.33 N 10.43

2-(4-Methoxyphenyl)-1,1(8aH)-azulendicarbonitril (**6f**): 1.00 g (3.14 mmol) **5f** werden zusammen mit ca. 10 g Phosphorpentoxid in wasserfreiem Dichlormethan zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (4 h) wird auf 250 ml verdünnt und durch eine dünne Schicht Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 760 mg (85%) **6f**, orangefarbener Feststoff. Umkristallisation aus Methanol ergibt zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 125–126°C. — IR (KBr): 2845, 1605, 1585, 1510, 1460 cm<sup>-1</sup>. — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):

$\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 365(4.4), 275(4.2), 220 nm (4.2). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.77 (m; 1H, 8a-H), 3.86 (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.81 (dd,  $J$  = 10.3, 3.8 Hz; 1H, 8-H), 6.29 (m; 2H, 4-, 7-H), 6.44 (dd,  $J$  = 10.5, 6.0 Hz; 1H, 6-H), 6.55 (ddt,  $J$  = 10.5, 6.3, 0.8 Hz; 1H, 5-H), 6.76 (s; 1H, 3-H), 6.99 und 7.67 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 4H, Aromaten-H). — MS (70 eV):  $m/z$  = 286 (100%,  $\text{M}^+$ ), 271 (21,  $\text{M} - \text{CH}_3$ ), 260 (9,  $\text{M} - \text{CN}$ ), 259 (16,  $\text{M} - \text{HCN}$ ), 244(14), 221(9), 178(10).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (286.3) Ber. C 79.70 H 4.93 N 9.78 Gef. C 79.33 H 4.92 N 9.76

2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-1,1(8aH)-azulendicarbonitril (**6g**): Eingesetzt: 470 mg (1.4 mmol) **5g**; Chromatographie: zweimal an Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Kristallisation aus Methanol ergibt 8.5 mg (2%) orangefarbene Kristalle mit Schmp. 158°C. — UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 234, 290 sh, 406 nm (4.5). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.04 (s; 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.76 (mc; 1H, 8a-H), 5.81 (dd,  $J$  = 10.0, 3.8 Hz; 1H, 8-H), 6.22 (d,  $J$  = 6.4 Hz; 1H, 4-H), 6.28 (ddd,  $J$  = 10.0, 6.1, 2.1 Hz; 1H, 7-H), 6.38 (dd,  $J$  = 11.1, 6.1 Hz; 1H, 6-H), 6.54 (dd,  $J$  = 11.1, 6.4 Hz; 1H, 5-H), 6.66 (s; 1H, 3-H), 6.71–6.77 (m; 2H, Aromaten-H), 7.59–7.65 (m; 2H, Aromaten-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$  Ber. 298.13442 Gef. 298.13367 (MS)

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-(4-nitrophenyl)ethyliden]propandinitril (**7a**): Eine gesättigte Lösung von analysenreinem **6a** in n-Hexan (ca. 10 mg/250 ml) wird im direkten Sonnenlicht bei Raumtemp. stehengelassen. Die gelbe Lösung nimmt eine orangefarbene Farbe an, und nach einigen min beginnen sich Kristallnadeln abzuschneiden. Nach 1 h werden diese abgesaugt und mit n-Hexan gewaschen. Man erhält feine, grünschillernde Nadeln von **7a**, die sich in polaren Lösungsmitteln tiefdunkelrot lösen. Aus der eingeeengten Mutterlauge kann durch wiederholte Bestrahlung weiteres **7a** gewonnen werden. Schmp. 115–116°C unter Umwandlung in **6a** (Schmp. 145–146°C). — IR (KBr): 3115, 3080, 2220 s ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1630 w, 1500 vs, 1460 s, 1440 m, 1340 s, 1250 s, 1210 m, 1115 brw, 1010 vw, 830 m, 740 m  $\text{cm}^{-1}$ . — UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 483 nm (4.45). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.82 (dd,  $J$  = 12.5, 2.5 Hz; 1H, 6-H), 6.02 (dd,  $J$  = 12.0, 7.7 Hz; 1H, 5-H), 6.35–6.59 (m; 3H, 2- bis 4-H), 6.38 (s; 1H, 8-H), 6.79 (mc; 1H, 1-H), 7.60 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems,  $J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}$  = 8.8 Hz; 2H, Aromaten-H), 8.36 (XX'-Teil eines AA'XX'-Systems,  $J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}$  = 8.8 Hz; 2H, Aromaten-H).

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-[4-(methoxycarbonyl)phenyl]ethyliden]propandinitril (**7b**): Herstellung und Isolierung analog **7a**; Schmp. 108°C unter unvollständiger Umwandlung in **6b** (Schmp. 152°C). — IR (KBr): 2960, 2200 vs ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1720 s ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1620 w, 1495 vs, 1460 s, 1430 m, 1335 s, 1245 s, 1205 m, 1115 brw, 1010 vw, 825 m  $\text{cm}^{-1}$ . — UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 235, 476 nm (4.4). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.96 (s; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 5.82 (d,  $J$  = 12.0 Hz; 1H, 6-H), 5.92 (dd,  $J$  = 12.0, 7.4 Hz; 1H, 5-H), 6.30–6.48 (m; 3H, 2- bis 4-H), 6.35 (s; 1H, 8-H), 6.74 (mc; 1H, 1-H), 7.45–7.49 (m; 2H, Aromaten-H), 8.12–8.18 (m; 2H, Aromaten-H).

[1-(4-Bromphenyl)-2-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)ethyliden]propandinitril (**7c**): Die Lösung von 150 mg **6c** in 500 ml Chloroform wird 90 min bei 20°C bestrahlt (Lampe OSRAM HWLS 500 Watt). Das Lösungsmittel wird bei 40°C unter Bestrahlung abgezogen und das verbleibende rote Öl sofort an Kieselgel chromatographiert. Mit Dichlormethan/Petrolether (40–60°C) (1:1) läuft zunächst eine blaßgelbe Zone von nicht umgesetztem **6c**, danach wird das langsam wandernde, intensiv rote **7c** mit reinem Dichlormethan eluiert und sofort bei höchstens 30°C unter fortwährender Bestrahlung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das dunkelrote Öl kristallisiert aus Diethylether. Ausb. 88 mg (59%) **7c**, dunkelrote Plättchen mit Schmp. 132°C unter Umwandlung in festes **6c** (Schmp. 151°C). — IR (KBr):

3095, 3070, 3040, 2975, 2220 vs ( $C\equiv N$ ), 1630 w, 1590 w, 1510 vs, 1470 s, 1440 m, 1345 s, 1255 s, 1210 m, 1120 w, 1070 m, 1010 m, 830 s, 735 m  $cm^{-1}$ . — UV/VIS ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 474 nm (4.3), siehe auch Tab. 2. —  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.90 (d,  $J$  = 12.0 Hz; 1H, 6-H), 6.00 (dd,  $J$  = 12.0, 7.3 Hz; 1H, 5-H), 6.30–6.47 (m; 3H, 2- bis 4-H), 6.31 (s; 1H, 8-H), 6.71 (mc; 1H, 1-H), 7.26–7.31 (m; 2H, Aromaten-H), 7.60–7.65 (m; 2H, Aromaten-H).

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-phenylethyliden]propandinitril (**7d**): Reaktionsdurchführung analog **7c**. Eine versuchte Kristallisation aus Tetrachlormethan/Petrolether (40–60°C) ergab mit kristallisiertem **6d** verklumpte rote Kristalle. Schmp.: beim Aufheizen bis 100°C völlige Umwandlung in **6d** (Gelbfärbung der Kristalle); Schmp. **6d**: 128°C. — UV ( $CH_3CN$ ) einer bestrahlten Lösung von **6d**:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 254 sh, 298 sh, 471 nm (4.4). —  $^1H$ -NMR (250 MHz, bestrahlte Lösung von **6d** in  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.84–5.93 (m; 2H, 5-, 6-H), 6.23–6.43 (m; 3H, 2- bis 4-H), 6.33 (s; 1H, 8-H), 6.70 (mc; 1H, 1-H), 7.36–7.51 (m; 5H, Aromaten-H).

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-(4-methylphenyl)ethyliden]propandinitril (**7e**): Reaktionsdurchführung analog **6a**. Eingesetzt wurden 15.5 mg **6e**, Ausb. 11 mg (70%), grün-schillernde, dunkelrote Kristallplättchen mit Schmp. 135°C unter Umwandlung in festes **6e** (Schmp. 151°C). — Differentialthermoanalyse: Abb. 2. — IR (KBr): 3035, 2925, 2860, 2210 s ( $C\equiv N$ ), 1630 w, 1510 vs, 1465 s, 1435 m, 1370 m, 1340 s, 1250 s, 1210 m, 1105 brw, 1010 vw, 825 s, 735  $cm^{-1}$ . — UV/VIS ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 469 (4.4), 344 (3.7), 302 nm (3.8). —  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ; bestrahlte Lösung von **6e**):  $\delta$  = 2.41 (s; 1H,  $CH_3$ ), 5.88–5.91 (m; 2H, 5-, 6-H), 6.23–6.40 (m; 3H, 2- bis 4-H), 6.30 (s; 1H, 8-H), 6.55–6.70 (m; 1H, 1-H), 7.28 (mc; 4H, Aromaten-H).

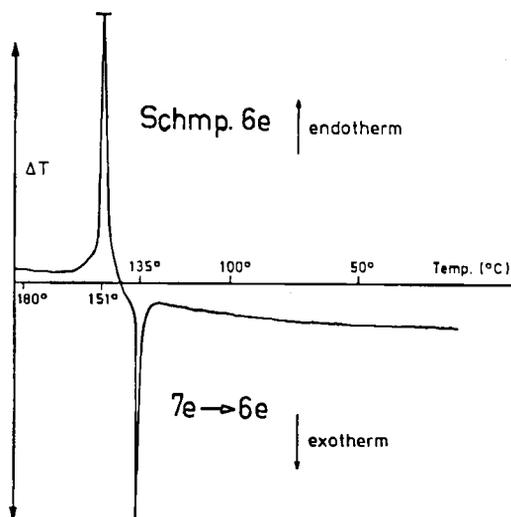


Abb. 2. Differentialthermoanalyse **7e**→**6e**

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]propandinitril (**7f**): Reaktionsdurchführung analog **7c**, eingesetzt: 90 mg (0.3 mmol) **6f** in 400 ml Chloroform, Chromatographie an Kieselgel/ $CH_2Cl_2$ , nach Kristallisation aus Ether werden 62.5 mg (69%) **7f** als dunkelrote Kristalle erhalten, Schmp. 116°C ohne Umwandlung; beim Ab-

kühlen kristallisiert **6f** aus. — IR (KBr): 3035, 2945, 2855, 2210 s (C≡N), 1630 w, 1605 m, 1510 vs, 1465 s, 1430 w, 1340 s, 1250 s, 1210 w, 1175 m, 1110 brw, 1025 m, 835 m cm<sup>-1</sup>. — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 237(4.2), 467 nm (4.5). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.87 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.94, 6.30, 6.70 (m; 6H, Fulven-H), 6.27 (s; 1H, 8-H), 6.97 und 7.38 (d, *J* = 9.0 Hz; 4H, Aryl-H). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ = 3.14 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.13 (ddm, *J* = 12.0, 7.4 Hz; 1H, 5-H), 5.39–5.59 (m; 3H, 2- bis 4-H), 5.59 (dm, *J* = 12.0 Hz; 1H, 6-H), 5.78 (dm, *J* ≈ 10 Hz; 1-H), 6.06 (s; 1H, 8-H), 6.52–6.58 (m; 2H, Aromaten-H), 6.95–7.01 (m; 2H, Aromaten-H).

[2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1-[4-(dimethylamino)phenyl]ethyliden]propandinitril (**7g**) wird durch Bestrahlung von **6g** in Acetonitril hergestellt. — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 284, 460 nm (4.5). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.06 (s; 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.88 (dd, *J* = 12.0, 7.1 Hz; 1H, 5-H), 6.02 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H, 6-H), 6.13–6.30 (m; 3H, 2- bis 4-H), 6.17 (s; 1H, 8-H), 6.58 (mc; 1H, 1-H), 6.65–6.70 (m; 2H, Aromaten-H), 7.37–7.43 (m; 2H, Aromaten-H).

Herstellung von [1-(4-Aminophenyl)-2-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)ethyliden]propan-dinitril (**7h**)

a) 2-(4-Aminophenyl)-1,1(8aH)-azulendicarbonitril (**6h**): Die Lösung von 400 mg **6a** in 50 ml Ethanol wird mit einer 10proz. wäßrigen Eisen(II)-sulfat-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt; 10 ml halbkonz. Ammoniaklösung werden zugegeben und 10 min wird knapp unter dem Siedepunkt gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit 350 ml Ether ausgeschüttelt (50-ml-Portionen), die Etherphasen werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Zweimalige Chromatographie an Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zur Abtrennung eines gelben Nebenprodukts ergibt 240 mg (60%) orangefarbenen Feststoff **6h**; das Nebenprodukt zeigt ein ähnliches Laufverhalten und kann nicht vollständig entfernt werden. Zur Ermittlung der spektroskopischen Daten wurde **6h** photochemisch in **7h** umgewandelt, dieses wurde chromatographisch gereinigt und dann thermisch wiederum in **6h** übergeführt. — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 228, 284, 388 nm (4.4). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz): δ = 3.76 (mc; 1H, 8a-H), 3.99 (brs; 2H, NH<sub>2</sub>), 5.80 (dd, *J* = 10.1, 3.7 Hz; 1H, 8-H), 6.23–6.31 (m; 2H, 4-, 7-H), 6.40 (dd, *J* = 11.1, 6.0 Hz; 1H, 6-H), 6.54 (dd, *J* = 11.1, 6.4 Hz; 1H, 5-H), 6.53–6.57 (m; 2H, Aromaten-H), 6.68 (s; 1H, 3-H), 6.69–6.74 (m; 2H, Aromaten-H).

**6h**: C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub> Ber. 270.10312 Gef. 270.10250 (MS)

b) Dinitril **7h**: 200 mg **6h** werden in 250 ml Dichlormethan 1 h bestrahlt, unter Bestrahlung i. Vak. eingengt (*T* < 40°C) und an Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Die langsam laufende tiefdunkelrote Zone ergibt 30 mg (15%) dunkelrotes Öl, das aus Tetrachlormethan kristallisiert. Schmelzverhalten: bis ca. 140°C Umwandlung in **6h** (hellgelber Feststoff), ohne zu schmelzen; Schmp. von **6h** 188–189°C. — IR (KBr): ≈ 3470, 3380 (NH), 3040, 2930, 2860, 2210 s (C≡N), 1630 s, 1600 s, 1510 s, 1460 s, 1430 m, 1335 s, 1250 s, 1210 w, 1175 m, 1110 w, 830 s, 730 m cm<sup>-1</sup>. — UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 258, 456 nm (4.5). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.08 (brs; 2H, NH<sub>2</sub>), 5.91 (dd, *J* = 12.1, 7.0 Hz; 1H, 5-H), 6.03 (d, *J* = 12.1 Hz; 1H, 6-H), 6.19–6.32 (m; 3H, 2- bis 4-H), 6.21 (s; 1H, 8-H), 6.62 (mc; 1H, 1-H), 6.67–6.70 (m; 2H, Aromaten-H), 6.27–7.31 (m; 2H, Aromaten-H).

CAS-Registry-Nummern

**5a**: 94111-24-7 / **5b**: 102780-17-6 / **5c**: 102780-18-7 / **5d**: 102780-19-8 / **5e**: 102780-20-1 / **5f**: 94111-23-6 / **5g**: 102780-21-2 / **6a**: 94111-20-3 / **6b**: 102780-11-0 / **6c**: 102780-12-1 / **6d**: 102780-13-2 / **6e**: 102780-14-3 / **6f**: 102780-15-4 / (±)-**6f**: 94111-19-0 / **6g**: 102780-16-5 / **6h**: 102780-27-8 / **7a**: 94111-22-5 / **7b**: 102780-22-3 / **7c**: 102780-23-4 / **7d**: 102780-24-5 / **7e**: 102780-25-6 / **7f**: 94111-21-4 / **7g**: 102780-26-7 / **7h**: 102780-28-9

- <sup>1</sup>) *J. Daub, T. Knöchel und A. Mannschreck*, *Angew. Chem.* **96**, 980 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 960 (1984).
- <sup>2</sup>) <sup>2a)</sup> *R. Takeda und K. Katoh*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4056 (1983). — <sup>2b)</sup> *D. Meuche und S. Huneck*, *Chem. Ber.* **102**, 2493 (1969).
- <sup>3</sup>) Über die Bestimmung der absoluten Konfiguration von **2** siehe *N. Harada, J. Kohori, H. Uda, K. Nakanishi und R. Takeda*, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 423 (1985).
- <sup>4</sup>) Siehe auch <sup>4a)</sup> *K. Takahashi, N. Hirata, und K. Takase*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1285. — <sup>4b)</sup> *E. M. Arnett und K. E. Molter*, *Acc. Chem. Res.* **18**, 339 (1985).
- <sup>5</sup>) *W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. M. Rapp*, *Chem. Ber.* **116**, 1154 (1983).
- <sup>6</sup>) Übersicht über Heptafulvene: <sup>6a)</sup> *T. Asao und M. Oda* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, Herausg. H. Kropf)*, 4. Aufl., Bd. V/2c, S. 768, Thieme, Stuttgart 1985. — <sup>6b)</sup> *D. J. Bertelli*, *Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem.* **1**, 29 (1973). — <sup>6c)</sup> *D. Lloyd*, *Stud. Org. Chem.* **16**: Nonbenzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds, Elsevier, Amsterdam 1984. — <sup>6d)</sup> *F. Pietra*, *Chem. Rev.* **73**, 294 (1973). — <sup>6e)</sup> *E. D. Bergmann*, *Chem. Rev.* **68**, 41 (1968).
- <sup>7</sup>) Übersicht Photochromie: <sup>7a)</sup> *G. H. Brown* (Herausg.), *Photochromism, in Techniques of Chemistry (A. Weissberger)*, Bd. 3, Wiley-Interscience, N. Y. 1971. — <sup>7b)</sup> *E. Fischer*, *Chem. Unserer Zeit* **9**, 85 (1975). — <sup>7c)</sup> Siehe auch *G. Kämpf*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 1179 (1985), und dort zitierte Literatur.
- <sup>8</sup>) Ausschnitte aus <sup>8a)</sup> Dissertation *T. Knöchel*, Universität Regensburg 1985. — <sup>8b)</sup> Diplomarbeit *S. Gierisch*, Universität Regensburg 1985.
- <sup>9</sup>) Über die Darstellung von **5** siehe <sup>9a)</sup> *A. Bäumler, J. Daub, W. Pickl und W. Rieger*, *Chem. Ber.* **118**, 1857 (1985). — <sup>9b)</sup> *J. Daub, S. Gierisch, T. Knöchel, E. Salbeck und G. Maas*, *Z. Naturforsch., im Druck*.
- <sup>10</sup>) Definition von  $\alpha$  und  $\beta$  siehe Lit. <sup>9b)</sup> und <sup>11)</sup>.
- <sup>11</sup>) *J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer und K. M. Rapp*, *Chem. Ber.* **118**, 1836 (1985).
- <sup>12</sup>) Siehe auch *J. C. van de Grampel, A. J. Cuperus und Aaffe Vos*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 587 (1971).
- <sup>13</sup>) *E. M. Arnett, E. B. Troughton, A. T. Mc Phail und K. E. Molter*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6172 (1983).
- <sup>14</sup>) <sup>14a)</sup> *H. Shimanouchi, T. Ashida, Y. Sasada, M. Kakudo, I. Murata und Y. Kitahara*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 2322 (1966). — Über Aussagen zur Molekülstruktur vergleichbarer Verbindungen durch Kristallstrukturanalyse und Mikrowellenspektroskopie siehe auch <sup>14b)</sup> *C. Kabuto, M. Oda und Y. Kitahara*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4851. — <sup>14c)</sup> *R. Thomas und P. Coppens*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 1800 (1972). — <sup>14d)</sup> *H. Shimanouchi, Y. Sasada, C. Kabuto und Y. Kitahara*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 1267, 1273 (1974). — <sup>14e)</sup> *A. Bauder, C. Keller und M. Neuenschwander*, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 281 (1976). — <sup>14f)</sup> *W. Bauer, T. Laube und D. Seebach*, *Chem. Ber.* **118**, 764 (1985). — <sup>14g)</sup> *C. Reichardt, Kyeong-Yeol Yun, W. Massa, R. E. Schmidt, O. Exner und E. U. Würthwein*, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1997. — <sup>14h)</sup> *W. Henslee und R. E. Davis*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 1267 (1974).
- <sup>15</sup>) Dihydroazulene: <sup>15a)</sup> *P. G. Gassman und T. Nakai*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5897 (1971). — <sup>15b)</sup> *S. Kuroda, T. Asao, M. Funamizu, H. Kurihara und Y. Kitahara*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 251. — <sup>15c)</sup> *T. Toda, K. Saito und T. Mukai*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1981. — <sup>15d)</sup> *H. Prinzbach und H. J. Herr*, *Angew. Chem.* **84**, 117, (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 135 (1972). — <sup>15e)</sup> *H. Prinzbach, H. J. Herr und W. Regel*, *Angew. Chem.* **84**, 113 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 131 (1972).
- <sup>16</sup>) *D. J. Bertelli, C. Golino und D. L. Dreyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3329 (1964).
- <sup>17</sup>) *W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1099 (1975).
- <sup>18</sup>) *H. Tsuruta, T. Sugiyama und T. Mukai*, *Chem. Lett.* **1972**, 185.
- <sup>19</sup>) *D. J. Bertelli, T. G. Andrews jr. und P. O. Crews*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5286 (1969).
- <sup>20</sup>) *T. Mukai, H. Tsuruta und T. Sugiyama*, *Japan. Kokai* 73 103.559 (Cl. 16 D 43), 25. Dec. 1973, *Appl.* 72 35.016, 07. Apr. 1972 [*Chem. Abstr.* **80**, P 82505g (1974)].
- <sup>21</sup>) *C. Jutz*, *Chem. Ber.* **97**, 2050 (1964).
- <sup>22</sup>) Vgl. *C. Reichardt*, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, S. 189, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
- <sup>23</sup>) *A. Mannschreck, H. Koller und R. Wernicke*, *Kontakte (Merck)* **1985**, 40.
- <sup>24</sup>) Über vergleichbare thermische Rückreaktionen: <sup>24a)</sup> *D. J. Bertelli, P. O. Crews und S. Griffin*, *Tetrahedron* **24**, 1945 (1968). — <sup>24b)</sup> *K. Komatsu, S. Tanaka, S. Saito, und K.*

- Okamoto*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 3425 (1977). — <sup>24c)</sup> Lit. <sup>14d)</sup>. — <sup>24e)</sup> Lit. <sup>15d)</sup>. — <sup>24f)</sup> Lit. <sup>18)</sup>. — <sup>24g)</sup> *H. Prinzbach* und *L. Knothe*, Pure Appl. Chem. **58**, 25 (1986).
- <sup>25)</sup> Weitere verwandte photochrome Systeme mit Sechs- und Zehnelektronen-Umlagerungen: a) Spiropyrane: *R. Heiligman-Rim*, *T. Bercovici* und *E. Fischer*, Mol. Photochem. **1**, 23, 189 (1969). — b) 1,8a-Dihydroindolizine: *G. Hauck* und *H. Dürr*, Angew. Chem. **91**, 1010 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 945 (1979); *P. Spang* und *H. Dürr*, Angew. Chem. **96**, 227 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **23**, 241 (1984). — c) Dihydroxanthenone: *K. R. Huffman*, *M. Loy*, *W. A. Henderson jr.* und *E. F. Ullman*, J. Org. Chem. **33**, 3469 (1968). — d) Fulgide: *P. J. Darcy*, *R. J. Hart* und *H. G. Heller*, J. Chem. Soc., Perkin Trans 1 **1978**, 571.
- <sup>26)</sup> Dissertation *S. Gierisch*, in Planung.
- <sup>27)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 51876 und CSD 51822, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>28)</sup> *N. Walker* und *D. Stuart*, Acta Crystallogr., Sect. A **39**, 158 (1983).
- <sup>29)</sup> Alle Rechnungen wurden mit dem Structure Determination Package von Enraf-Nonius (Delft, Holland) durchgeführt.
- <sup>30)</sup> *S. J. Fiske*, *S. E. Hull*, *L. Lessinger*, *G. Germain*, *J. P. Declercq* und *M. M. Woolfson*, Univ. York (England) und Univ. Louvain (Belgien) — MULTAN 82 von *P. Main*, Univ. York (England).
- <sup>31)</sup> Organikum, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Wissenschaften Berlin 1976.

[40/86]