

BENZ-AZPENTALEN-SALZE ¹

Heinz Paul und Alfons Weise

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität
Berlin

Im Rahmen unserer Arbeiten über Dehydrierungsprodukte von Indeno-pyrrolen waren wir an einer Probe des von W. Treibs ² beschriebenen Dehydro-cyclopenteno-[b]-indols (Schmp. 297⁰) interessiert, um es mit den Dehydrierungsprodukten des von uns synthetisierten Indeno-[2.1:b]-pyrrols (III) zu vergleichen.

Es gelang uns nicht, das "Benz-azpentalen" von Treibs aus dem Cyclopenteno-[b]-indol (I) erneut darzustellen.

Dagegen zeigte es sich, daß beide Verbindungen leicht und in vorzüglichen Ausbeuten bei der geeigneten Dehydrierung Azpentaleniumsalze geben.

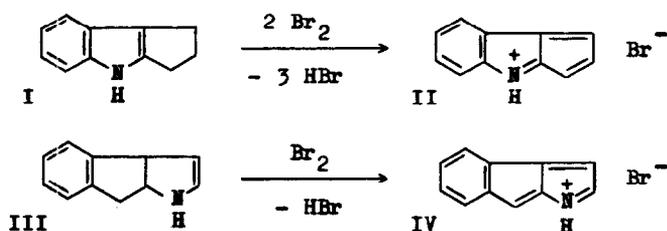
Cyclopenteno-[b]-indol (I) gibt mit Bromsuccinimid oder auch Brom in Tetrachlorkohlenstoff in nahezu 100 % Ausbeute das 2.3-Benz-1-azpentalen-hydrobromid (II), das sich in Wasser und Kohlenwasserstoffen nicht löst. Dagegen ist es in Äthanol, Aceton, Dimethylsulfoxyd oder Dimethylformamid

¹ v. Mitteilung über Bicyclo-[3.3.0]-octane.

² W. Treibs, Naturwissenschaften 46, 170 [1959]

mit tief violetter Farbe löslich. Mit äthanolischer Kalilauge, oder durch Einleiten von Ammoniakgas in die Lösung des Salzes, läßt sich die Base in Freiheit setzen, die sich mit tief brauner Farbe in Äther löst, aber daraus bisher nicht rein isoliert werden konnte. Aus der einigermaßen beständigen ätherischen Lösung der Base kann mit geeigneten Säuren das entsprechende Salz erhalten werden, so z.B. mit Chlorwasserstoffgas ein violettes Hydrochlorid, das auch bei der Dehydrierung des Cyclopenteno-[b]-indols (I) mit Chloranil in quantitativer Reaktion entsteht.

Die freie Base läßt sich in äthanolischer Lösung mit Äthyljodid oder Dimethylsulfat zu violetten Quartärsalzen umsetzen.



Völlig gleichartig verhält sich das Indeno-[2.1:b]-pyrrol (III), das wir uns durch Kondensation von 2-Aminoindanon-(1)-hydrochlorid mit Natrium-oxalessigsäuredi-äthylester, Verseifung und Decarboxylierung darstellen.

Das violette Hydrobromid des 4.5-Benz-1-azpentalens (IV) entsteht durch Umsatz von Indeno-[2.1:b]-pyrrol (III) mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff und Dehydrobromierung im Stickstoffstrom. Die Ausbeute an feinen violetten Kriställchen beträgt 96 % d.Th..

Durch Anwendung von Dehydrierungsmitteln in sauren Milieu ließen sich ein violett-schwarzes 4.5-Benz-1-aspentalen-sulfat und ein blaurotes Phosphat erhalten. Aus diesen Salzen kann die braunfarbene Base ebenfalls freigesetzt werden, die mit Säuren erneut Salze gibt und sich allerdings schwieriger als die 2.3-Benz-1-aspentalen-base mit Äthyljodid quarternieren läßt. Die 4.5-Benz-1-aspentalen-base ist unbeständiger als ihr Isomeres.

Die Hydrobromide beider Benz-aspentalene weisen im Bereich der C-N - Schwingung ihrer Infrarotspektren eine starke Absorption auf, deren Maximum bei 1615 cm^{-1} liegt.

Die Farbigkeit der Benz-aspentalen-salze könnte durch eine Immonium-carbenium-Mesomerie erklärbar sein.