

# ELEKTRONENSTRUKTUR VON NICHTALTERNIERENDEN KOHLENWASSERSTOFFEN- DEREN ANALOGA UND DERIVATEN—XVII†

## KATA-KONDENSIERTE TRICYCLISCHE SYSTEME

R. FLEISCHER, K. HAFNER, J. WILDGRUBER,

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt  
und

P. HOCHMANN, R. ZAHRADNÍK

Institut für Physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

(Received in Germany 6 April 1968; Received in the UK for publication 15 April 1968)

**Zusammenfassung**— HMO-Grossen von 9 kata-kondensierten, aus 5- und 7-gliedrigen Ringen bestehenden, tricyclischen Systemen lassen vermuten, dass diese Verbindungen existenzfähig sind. Die Elektronenspektren der Systeme II und V werden mit Hilfe der LCI-SCF-Methode diskutiert. Ferner wird gezeigt, dass die Reihenfolge der Stellungen für die elektrophile Reaktivität des Anions und die nucleophile Reaktivität des Kations, die sich von demselben ungeraden Grundsystem ableiten, theoretisch identisch ist.

**Abstract** HMO-values of 9 cata-condensed tricyclic systems (which consist of 5- and 7-membered rings) indicate that these compounds are stable enough to exist. The electronic spectra of systems II and V are discussed using the LCI-SCF-method. It can be shown that the sequence of electrophilic reactivity of the positions in the anion and of the nucleophilic reactivity in the cation (which are derived from the same odd-membered parent system) is theoretically identical.

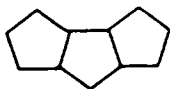
Die untersuchten Systeme I–IX gehören nach unserer Klassifizierung<sup>1</sup> in die Gruppe III (tricyclische Systeme), (i) (kata-kondensierte), Typ a. Die Gruppe umfasst ungerade Systeme, die aus 5- und 7-gliedrigen Ringen bestehen. Anionen und Kationen, die sich von diesen Systemen ableiten, haben abgeschlossene Elektronenschalen.

Die HMO-Berechnungen wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Für die SCF-LCI-Berechnungen nach Pariser, Parr und Pople<sup>2</sup> bedienten wir uns einer kürzlich beschriebenen Variante<sup>3</sup> mit den Parametern  $\beta_{CC}^{ort} = -2.318$  eV,  $\gamma_{CC} = 10.84$  eV.

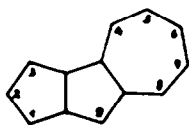
### RESULTATE UND DISKUSSION

Die natürlichen Ionen der Systeme I–IX, d. h. die Ionen, in deren Grundzustand alle bindenden MO's besetzt und alle antibindenden unbesetzt sind, können sowohl Anionen als auch Kationen sein, je nachdem, ob die Moleküle mehr 5- oder mehr 7-gliedrige Ringe enthalten. So sind die natürlichen Ionen der Systeme II und III Anionen, die von VI und VII dagegen Kationen (Tabelle 1). Die spezifischen Delokalisierungsenergien<sup>4,5</sup> und die Energien der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten MO's sprechen dafür, dass bei II, V und VI neben den natürlichen Ionen auch die unnatürlichen und die entsprechenden Radikale existenzfähig sein sollten.

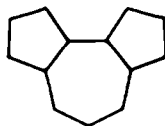
† XVI Mitteilung: *Coll. Czech Chem. Comm.* im Druck.



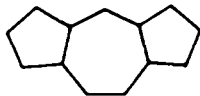
I



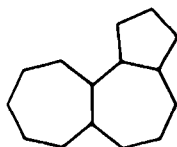
II



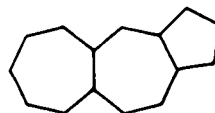
III



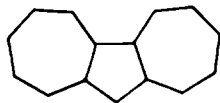
IV



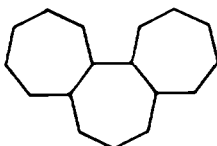
V



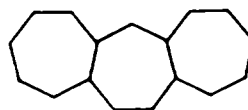
VI



VII

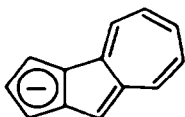


VIII

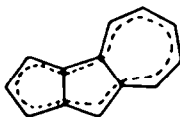


IX

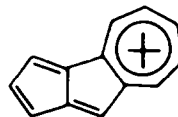
Für das tricyclische System II erscheinen folgende Formen möglich:



"Natürliches" Ion  
( $n_e = 14$ )  
II A

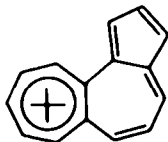


Radikal  
( $n_e = 13$ )  
II R

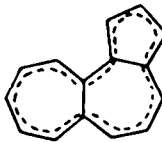


"Unnatürliches" Ion  
( $n_e = 12$ )  
II C

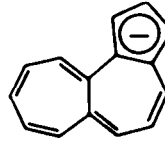
Ähnliches gilt für das System V:



"Natürliches" Ion  
( $n_e = 14$ )  
V C



Radikal  
( $n_e = 15$ )  
V R



"Unnatürliches" Ion  
( $n_e = 16$ )  
V A

In den Formeln II und V wurden absichtlich zwei Schreibweisen kombiniert, um die wahrscheinliche  $\pi$ -Elektronenverteilung (im Einklang mit den Moleküldiagrammen) am besten zu beschreiben.

TABELLE I HMO-ENERGIEGRÖßEN KATA-KONDENSIRTER TRICYCLISCHER SYSTEME\* (IN  $\beta$ -EINHEITEN)

System	Ion	n	m	W	$DE/m$	$k_3$	$k_1$	$k_{-1}$	$k_{-2}$	$E(N \rightarrow V_1)$	$kcm^{-1}$	$\mu$
I	Cyclopent[a]pentalenyl	A	12	13	14 8963	0 3766	0 2541	-0 2197	-1 4955	0 4738	12.3	812
II	Cyclopent[a]azulenyl	A	14	15	17 5138	0 3548	0 0959	-0 4650	-0 7596	0 5609	14.0	715
		C	12	15	17 3220	0 3420	0 5714	0 0959	-0 4650	0 4755		
III	Cyclopent[e]azulenyl	A	14	15	17 6782	0 3785	0 3320	-0 4041	-1 0000	0 7361	17.5	571
IV	Cyclopent[ $\eta$ ]azulenyl	A	14	15	17 6743	0 3782	0 2752	-0 4939	-0 8350	0 7691	18.1	553
V	Cyclopent[a]heptalenyl	C	14	17	20 1024	0 3589	0 8083	-0 0695	-0 4450	0 6258	15.2	658
		A	16	17	19 9634	0 3507	-0 0695	-0 4450	-0 3755	0 3755		
VI	Cyclopent[b]heptalenyl	C	14	17	20 0651	0 3567	0 4874	0 0814	-0 3803	0 5688	14.2	705
		A	16	17	19 9023	0 3471	-0 0814	-0 3803	0 2989	0 2989		
VII	Cyclobep[a]azulenyl	C	14	17	20 2094	0 3652	0 4641	-0 2373	-0 4450	0 7014	15.8	632
VIII	Cyclobep[a]heptalenyl	C	16	19	22 5656	0 3455	1 0691	-0 1749	-0 3912	0 3080	9.0	1110
IX	Cyclobep[b]heptalenyl	C	16	19	22 5522	0 3448	0 9106	-0 1455	-0 4450	0 3020	8.8	1135

\* n: Anzahl der  $\pi$ -Elektronen, m: Zahl der  $\sigma$ -Bindungen im  $\pi$ -System; W:  $\pi$ -Elektronenenergie,  $DE/m$ : Spezifische Delokalisierungsenergie;  $k_3, k_1, k_{-1}, k_{-2}$ : Energien der beiden höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale;  $E(N \rightarrow V_1)$ : Energie des ersten Übergangs.

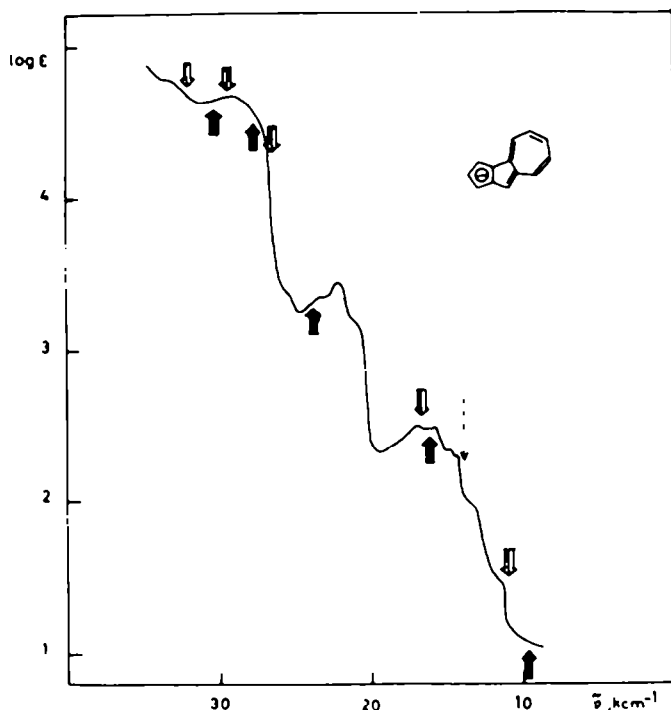
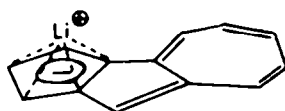


Abb. 1 UV-Absorptionsspektrum des Li-salzes des Anions IIA in Äther. Die Lagen der berechneten I.CI-SCF-Anregungsenergien sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

( $\Rightarrow$ ): Standard-Verfahren;  $\blackrightarrow$ : Modifizierte Werte, vgl. Tabelle II). Die HMO-Anregungsenergie der ersten Bande (Gl. (2)) ist mit einem gestrichelten Pfeil ( $\dashrightarrow$ ) angedeutet

Möglicherweise ist diese geringe Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment auf eine sehr feste Assoziation zwischen dem Anion II A und dem Li-Ion entsprechend XVIII zurückzuführen. Die Struktur XVIII wird durch die berechneten Werte der  $\pi$ -Elektronendichten gestützt.



XVIII

Die extreme Hydrolysen- und Autoxidationsempfindlichkeit von II A erschwert eine experimentelle Untersuchung des Einflusses des Kations und Lösungsmittels auf die Struktur von XVIII. Aus diesem Grund studierten wir den Einfluss, den eine Änderung des Ionisierungspotentials des  $2p_z$ -Kohlenstoff-orbitals und des C-C-Rumpf-Resonanzintegrals auf die Werte der theoretischen Anregungsenergien ausübt. (Diese Änderungen wurden nur für den 5-gliedrigen Ring, von dem allein eine Assoziation mit dem Li-Ion anzunehmen ist, vorgenommen). Es ist bemerkenswert, dass tatsächlich eine Abnahme der Werte des  $\gamma_{CC}$ -Integrals um 2 eV für die fünf entsprechenden Positionen zu Anregungsenergien führt, die mit dem experimentellen Ergebnis in besserer Übereinstimmung stehen.

Die Resultate der Berechnung von II A und C sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Neben den Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Polarisationsrichtungen der einzelnen Übergänge ist in dieser Tabelle die Beteiligung der individuellen Konfigurationen an den CI-Wellenfunktionen  $|E_r^1\rangle$  angegeben, wobei der Anteil der einzelnen Konfigurationen durch  $100 \cdot |A_{(i,j)}^{1,r}|^2$  beschrieben wird. Hierbei sind  $A_{(i,j)}^{1,r}$  die zu den einzelnen Konfigurationen  $|1, (i, j)\rangle$  gehörenden Entwicklungskoeffizienten:<sup>3</sup>

$$|E_r^1\rangle = \sum_{(i,j)} A_{(i,j)}^{1,r} |1, (i, j)\rangle \quad (1)$$

Die längstwelligten Banden zwischen dem sichtbaren und infraroten Gebiet sind nach den CI-Berechnungen fast reine  $N \rightarrow V_1$ -Übergänge.

TABELLE 2. CI-SCF-SPEKTRALCHARAKTERISTIKEN DER SYSTEME II A, II C UND V C\*

System	$\alpha$	$\Delta E_0^1(\text{eV})$	$\lambda(\text{m}\mu)$	$\log f_0$	Dominierende Konfigurationen <sup>b</sup>
II A	1	1 365	908	-1 47	7,8(91 3)
	2	2 100	590	-1 95	6,8(46 8); 7,9(46 3)
	3	3 320	373	-0 44	6,9(67 8); 7,9(23 8)
	4	3 670	338	0 01	5,8(47 3); 6,8(16 8); 7,9(16 3); 6,9(10 1)
	5	3 965	313	0 01	5,8(48 7); 6,8(20 2); 6,9(17 1)
	6	4 697	264	-0 58	5,9(73 5); 4,8(15 4)
	7	5 285	235	-0 93	7,10(92 3)
	8	5 502	225	-0 18	7,11(39 6); 4,8(36 8); 5,9(17 0)
II A'	1	1 231	1007	1 53	7,8(89 7)
	2	1 879	660	-2 05	6,8(47 2); 7,9(45 5)
	3	2 990	414	0 57	6,9(67 3)
	4	3 445	360	-0 01	5,8(48 0)
	5	3 752	330	-0 04	5,8(48 3)
	6	4 613	269	0 41	5,9(72 8)
	7	5 168	240	0 75	7,10(90 2)
	8	5 330	233	-0 24	4,8(39 6); 7,11(36 2)
II C	1	1 105	1121	-1 92	6,7(95 0)
	2	2 624	472	-1 44	6,8(48 3); 5,7(43 6)
	3	3 643	340	-0 02	6,8(37 1); 5,7(32 5); 6,9(25 3)
	4	3 799	326	-0 79	5,8(80 5); 5,7(8 8)
	5	4 193	296	-0 39	6,9(45 5); 4,7(29 2)
	6	4 428	280	-0 31	4,7(56 3); 5,8(8 9); 3,8(8 6)
	7	4 696	264	-0 53	3,7(73 0); 4,8(11 4)
	8	4 947	251	-1 36	5,9(66 0); 4,8(16 6); 3,8(8 6)
V C	1	1 622	764	-1 30	7,8(86 3)
	2	2 217	559	-1 72	6,8(53 3); 7,9(42 4)
	3	3 162	392	-0 57	6,9(30 5); 6,8(25 1); 7,9(19 1); 7,10(17 4)
	4	3 371	368	-0 85	7,10(71 5); 6,9(14 4)
	5	3 648	340	0 05	6,9(47 0); 7,9(21 4); 6,8(15 5)
	6	4 213	294	-0 70	6,10(62 0); 4,8(12 3); 5,8(9 9)
	7	4 474	277	-0 22	5,8(68 4); 6,10(12 0)
	8	5 212	238	-2 15	7,11(77 0)

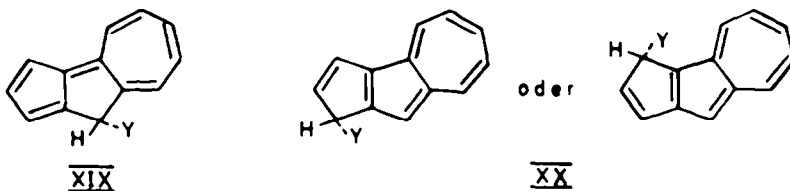
\*  $\Delta E_0^1$ : Anregungsenergien für den Übergang aus dem Grundzustand in den  $\alpha$ -ten Zustand,  $f_0$ : Oszillatorstärken für den Übergang  $0 \rightarrow \alpha$ .

<sup>b</sup> Die MO-Bahnen wurden durchlaufend numeriert (1 bezeichnet die energetisch günstigste MO-Bahn). Das prozentuale Gewicht der dominanten Konfigurationen wird in Klammern angegeben.

<sup>c</sup> Diese Berechnung wurde mit dem modifizierten Wert von  $\gamma_{CC}$  (8 84 eV) in den Stellungen 1, 2, 3, 3a, 9a durchgeführt.

Anionen, Radikale und Kationen, die sich vom gleichen System ableiten, unterscheiden sich untereinander durch den Verlust je eines Elektrons; elektrophile, radikalische und nucleophile Agentien durch den Gewinn eines Elektrons. Durch Kombination eines Anions mit einem Elektrophil, eines Radikals mit einem Radikal usw. gelangt man daher formal zum gleichen Produkt; in diesem wird ein  $\pi$ -Zentrum durch eine neue  $\sigma$ -Bindung blockiert und damit aus der Konjugation entfernt; ein Rumpf- $\pi$ -System, dessen  $\pi$ -Elektronen-Energie von der Energie des Ausgangs- $\pi$ -Systems um die Wheland'sche Atomlokalisierungsenergie differiert, bleibt zurück. Dabei lassen sich isomere Produkte formulieren, die sich durch die Blockierung nicht identischer Zentren unterscheiden, d.h. verschiedene Rumpfsysteme besitzen. Falls die Bildungsreaktion *thermodynamisch kontrolliert* ist, stehen die isomeren Endprodukte untereinander und mit den Ausgangsmaterialien - den drei Paaren Anion - Elektrophil, Radikal - Radikal und Kation - Nucleophil - im Gleichgewicht. Die Bildungsenergien der Isomeren aus dem Anion differieren von denen aus dem Kation bzw. Radikal nur um einen konstanten Betrag; die Produkte entstehen also in den drei Reaktionen im gleichen Verhältnis. Dies gilt notwendigerweise auch dann, wenn man allgemein die  $\pi$ -Elektronenenergien der Rumpf- $\pi$ -Systeme berücksichtigt. Allerdings darf man nur dann vom  $\pi$ -System auf das Gesamtsystem schliessen, wenn alle anderen Energiebeiträge konstant oder proportional zur Änderung der  $\pi$ -Elektronenenergien sind. Die Atomlokalisierungsenergien sind in diesem Fall ein Mass für die Bildungstendenz der Isomeren; die Berechnung braucht daher nur für ein Ausgangssystem, etwa das Kation, durchgeführt zu werden.

Für das System II wurden die Wheland'schen Atomlokalisierungsenergien nach zwei Methoden berechnet (Tabelle 3). Nach der HMO-Methode ist das Sesquifulvalenderivat XIX bevorzugtes Produkt, während die SC-Methode nach Coulson und Golembiewski<sup>10</sup> das Azulenderivat XX vorhersagt.



Tatsächlich entsteht bei der Protonierung von II A das Azulenderivat X (XX: Y = H); die Absorptionsspektren des Protonierungsprodukts von II A und des Ausgangskohlenwasserstoffs (Abb 2) sind identisch.

Die verschiedenen Rumpfsysteme (z. B. XIX und XX) unterscheiden sich wesentlich. Systeme mit starker Bindungsalternanz wie XIX stehen solchen mit recht guter Delokalisierung gegenüber (z. B. XX); es ist somit nicht überraschend, dass die HMO-Methode in diesem Fall versagt. Bei Verwendung von HMO-Lokalisierungsenergien für nichtalternierende Systeme ist daher Vorsicht geboten. Anscheinend wurde die SC-Methode zur Berechnung von Lokalisierungsenergien bisher nicht benutzt. Deshalb haben wir ihre Abhängigkeit von der Iterationszahl in Abb. 3 graphisch dargestellt.

Trotz der genannten Bedenken ist es berechtigt, die Acidität von X (XX: Y = H) und die Pseudobasizität von XX (Y = OH) mit Hilfe der HMO-Lokalisierungsenergien abzuschätzen;<sup>11</sup> X (XX: Y = H) ist danach vergleichbar mit Phenalen

TABELLE 3. ATOMLOKALISIERUNGSENERGIEN FÜR II (IN  $\beta$ -EINHEITEN)

Position	Anion (II A)		Cation (II C)	
	$A_p$		$A_p$	
	HMO	SC HMO*	HMO	SC-HMO*
1	1689	1412	1497	1251
2	2070	1649	1878	1488
3	1714	1424	1522	1263
4	2096	1893	1905	1732
5	2056	1644	1864	1483
6	2084	1828	1892	1667
7	2090	1644	1899	1483
8	1986	1789	1794	1628
9	1583	1414	1391	1253

\* Für die Bestimmung der Resonanzintegrale diente:

$$\beta_{p,q} = 1/\exp \left\{ \left[ 0.127 - \frac{0.18}{1 + 0.77(1 - p_{pq} p_{qp})} \right] \cdot 0.316 \right\}$$

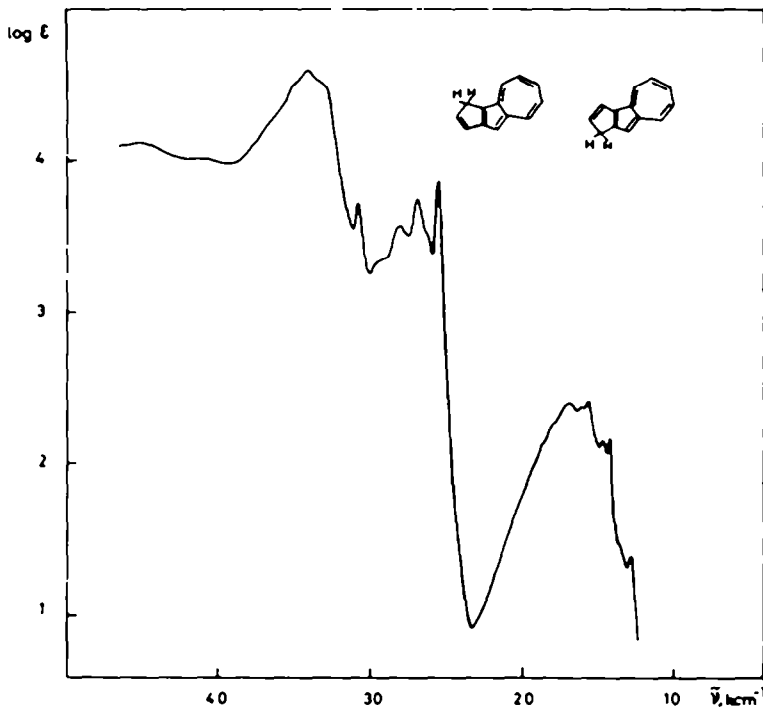


Abb. 2 UV-Absorptionsspektrum des 1- bzw. 3H-Cyclopent[a]azulens (Xa bzw. b) in n-Hexan

oder Inden ( $pK_A$  22), XX ( $Y = OH$ ) mit 7-Hydroxy-1,2,5,6-dibenzotropiliden ( $pK_R - 3.7$ ).

Abb. 4 zeigt die SCF-Moleküldiagramme von II A und C. Es ist bemerkenswert, dass im Kation II C das C-Atom 3 des 5-Rings die kleinste Elektronendichte trägt.

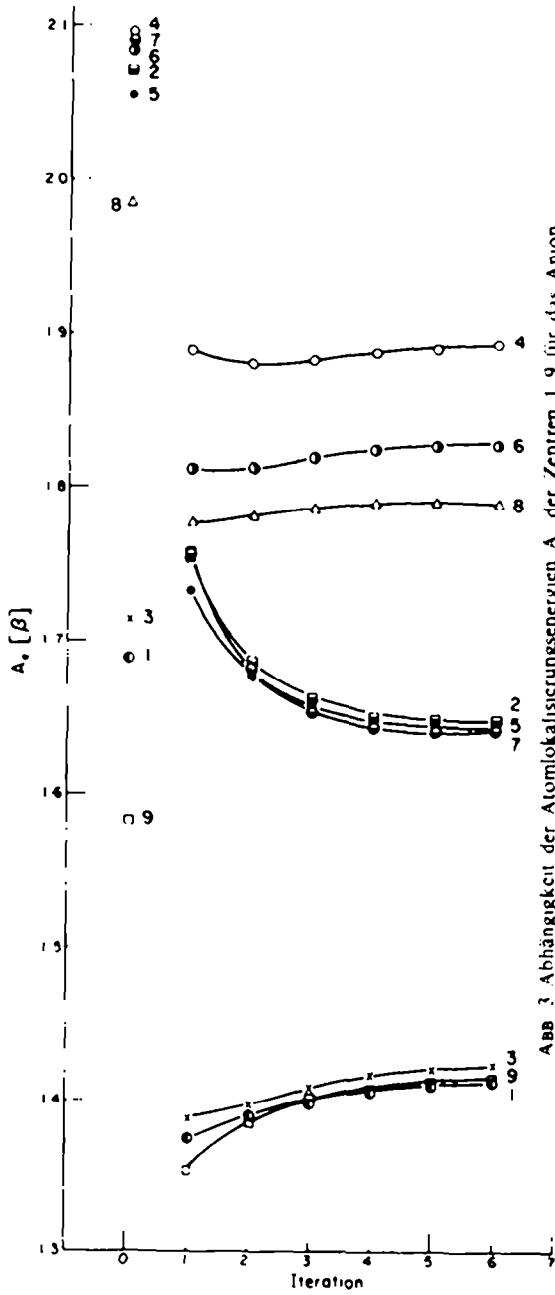


Abb. 3. Abhängigkeit der Atomlokalisierungsenergien  $A_n$  der Zentren 1-9 für das Anion IIIA von der Anzahl der Iterationen der SC-Methode. Die nullte Iteration: Wheland'sche Lokalisierungsenergie.



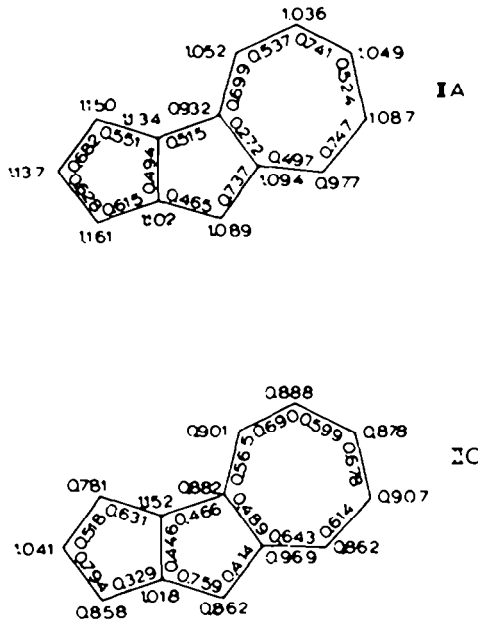
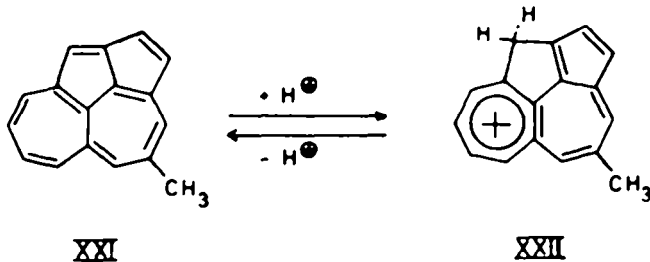


Abb 4 SCF-Moleküldiagramme der Systeme IIA und IIC.

Von dem System V konnte bisher nur ein Derivat des Kations V C dargestellt werden. 5-Methyl-pentaleno[2,1,6-def]heptalen (XXI) wird in starken Säuren unter Bildung von XXII protoniert.<sup>12</sup> Mit Triäthylamin liefert XXII den Ausgangskohlenwasserstoff XXI zurück.



Das Elektronenspektrum von XXI in Methylchlorid/54 proz.  $\text{HBF}_4$  (Abb. 5) stimmt befriedigend mit den Ergebnissen der HMO- und LCI-SCF-Berechnungen (Tabelle 2) überein. Abb. 6 zeigt das SCF-Moleküldiagramm von V C.

Zwischen der Schwingungszahl der ersten experimentellen Bande in den Elektronenspektren stark delocalisierter Ionen und der nach der HMO-Methode berechneten Energie des  $N \rightarrow V_1$ -Übergangs besteht ein linearer Zusammenhang.<sup>4</sup> Für Tropylium-artige Ionen gilt danach:<sup>13</sup>

$$\bar{\nu}_{\text{exp}}(\text{kcm}^{-1}) = 19,90 E(N \rightarrow V_1) + 2,83 \quad (2)$$

Da alle Ringe in den Systemen I-IX cyclisch konjugiert sind, sie enthalten keine Polyenkette, ist (2) zur groben Abschätzung der Lage der ersten Bande dann

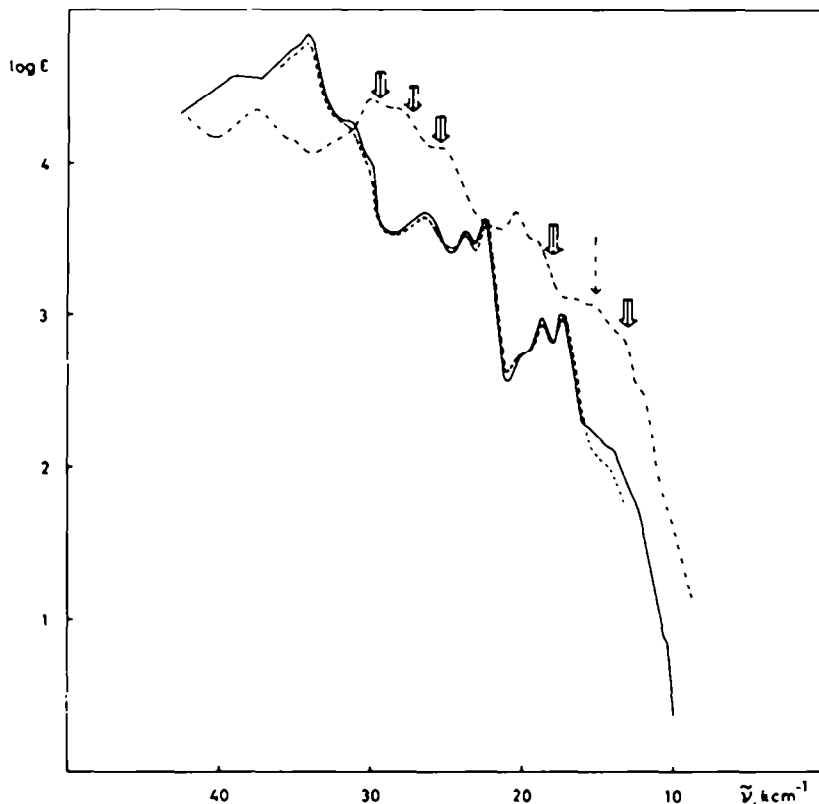
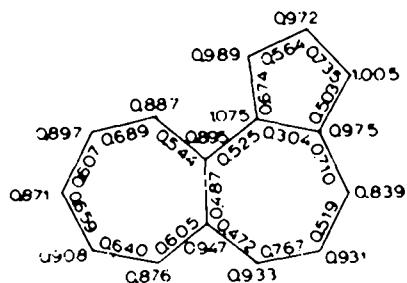


Abb 5 UV-Absorptionsspektren von

- - - Pentaleno[2.1.6-def] heptalen (XXI) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :54 proz.  $\text{HBF}_4$  (50:1) bei  $-40^\circ$
- · · Pentaleno [2.1.6-def] heptalen (XXI) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Deprotonierung von XXII mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  bei  $-40^\circ$
- - - Pentaleno [2.1.6-def] heptalen (XXI) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $20^\circ$

Die LCl-SCF-Anregungsenergien für das Kation VC sind mit dicken Pfeilen angedeutet. Der gestrichelte Pfeil entspricht der HMO-Anregungsenergie der ersten Bande, die mit Gl. 2 berechnet wurde.



VC

Abb 6 SCF-Moleküldiagramm des Kations VC

brauchbar, wenn es sich um natürliche Ionen handelt.  $14\text{--}18\text{ kcm}^{-1}$  ist der vorausgesagte Bereich für alle natürlichen Ionen ausser I, VIII und IX (Tabelle 1). Wir vermuten, dass die ersten Banden der antihückel'schen Ionen II C, V A und VI A im nahen IR auftreten, da sie dem Fluorenyl-Kation ähneln.<sup>14</sup>

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Vorbemerkungen.* Zur chromatographischen Reinigung der Substanzen diente neutrales Aluminiumoxid Aktivitätsstufe IV der Firma M. Woelm, Eschwege. Bei dem verwendeten Petroläther handelt es sich um eine Fraktion vom Siedebereich  $40\text{--}60^\circ$ . Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Infrarot-Spektrophotometer IR-5A der Firma Beckman, die der Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich mit einem Beckman-Spektrophotometer DK-2 und die der NMR-Spektren mit einem NMR-Spektrometer A 60 der Firma Varian Associates und einem NMR-Spektrometer R 10 (60 MHz) der Firma Perkin-Elmer mit Tetramethylsilan als internem Standard. Die Schmelzpunkte wurden mit den Monokopen der Firma Reichert, Wien, und der Firma Bock, Frankfurt/M., bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit dem Osmometer der Firma Mechrolab durchgeführt.

*Tropyl-cyclopentadien (XII).* XII wurde erstmals von Doering und Krauch ohne Angabe experimenteller Einzelheiten beschrieben.<sup>6</sup>

In 250 ml (0.24 Mol) einer 0.96 molaren Lösung von Cyclopentadiennatrium in absol. THF werden unter Rühren und Reinststickstoffatmosphäre 43.6 g (0.2 Mol) Tropyliumjodid† eingetragen. Man rührt die Reaktionsmischung 1 Side. nach, versetzt dann mit Wasser, extrahiert die wässrige Phase mehrmals mit Äther, wäscht die vereinigten Ätherextrakte mit Wasser neutral und trocknet über gegl.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das nach dem Abziehen des Äthers erhaltene dunkelrote Öl wird i. H. V. destilliert. Ausbeute: 14 g (45%) gelbes Öl (Kp.:  $48^\circ/10^{-2}$  Torr), das rasch zu hellgelben Kristallen vom Schmp.  $24\text{--}26^\circ$  erstarrt (Gef. C.  $92.06$ , H.  $7.94$ ; M = 159. Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ : C,  $92.23$ ; H,  $7.74\%$ ; M = 156.2).

*Tropyl-cyclopentadien-lithium (XIII).* 125 ml (0.1 Mol) einer 0.8 molaren ätherischen Methylolithium-Lösung werden langsam unter Rühren und Reinststickstoffatmosphäre bei  $20^\circ$  in eine Lösung von 15.6 g (0.1 Mol) Tropyl-cyclopentadien (XII) in 50 ml absol. Äther getropft. Es fällt sofort XIII als farblosler Niederschlag aus. Man ruht noch eine halbe Side. nach und entfernt dann das Lösungsmittel durch Abdestillieren i. Vak.

Dabei erhält man das Lithium-Salz XIII als farblosen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Rückstand.

Zur Bestimmung des Lithium-Gehaltes wurde XIII unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss von der Reaktionslösung abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Eine abgewogene Probe wurde mit Wasser hydrolysiert und das gebildete Lithiumhydroxid mit  $n/10$  HCl (Merck's Universalindikator) titriert (Gef. Li, 4.18. Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Li}$ : Li,  $4.28\%$ ). Die Hydrolyse von XIII führt zum Tropyl-cyclopentadien (XII) zurück.

*2-Tropyl-6-dimethylamino-fulven (XV).* In eine Lösung von 16.22 g (0.1 Mol) Tropyl-cyclopentadien-lithium (XIII) in 100 ml absol. THF tropft man unter Reinststickstoffatmosphäre und Rühren bei  $-10^\circ$  19.9 g (0.1 Mol) des Komplexes XIV aus 1 Mol Dimethylformamid und 1 Mol Dimethylsulfat.<sup>7</sup> Die tiefrote Reaktionsmischung wird bei  $20^\circ$  2 Stdn. nachgerührt, anschliessend mit 100 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wäscht man mit Wasser, trocknet über gegl. Natriumsulfat und entfernt anschliessend den Äther durch Abdestillieren i. Vak. Als Rückstand wird ein rotes, allmählich durchkristallisierendes Öl erhalten, das durch mehrmaliges Extrahieren mit siedendem Petroläther gereinigt wird. Aus den auf diese Weise erhaltenen gelben Petroläther-Lösungen kristallisiert beim Abkühlen das 2-Tropyl-6-dimethylamino-fulven (XV) in gelben Blättchen vom Schmp.  $83.5\text{--}84.5^\circ$  aus Ausbeute: 10.8 g (51%). An der Luft färben sich die gelben, bei  $-50^\circ$  unter Reinststickstoff beständigen Kristalle rasch dunkel.

UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ :  $319.5\text{ m}\mu$  (34,100), Schulter bei  $255\text{ m}\mu$  (4500). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): starke C—C-Bande bei  $1625\text{ cm}^{-1}$ . NMR ( $\text{CCl}_4$ ): Signale bei  $\tau = 7.60\text{--}7.40$  (1H) (Multiplett, C—Proton);  $7.00$  (6H) (Singulett,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe);  $4.80\text{--}4.40$  (2H) (Multiplett,  $\text{C}_6$ - und  $\text{C}_{13}$ -Protonen);  $4.20\text{--}3.20$  (8H) (Multiplett,

† Tropyliumjodid wird nach einer modifizierten Methode von D. N. Kursanov u. M. E. Vol'pin<sup>8</sup> dargestellt: 1 Mol Tropiliden setzt man bei  $60^\circ$  in 1,2-Dichloräthan mit 2 Mol Phosphorpentachlorid um. Das so erhaltene Salz wird möglichst rasch in kaltem Äthanol gelöst und durch Zutropfen von 1.1 Mol HJ in Tropyliumjodid überführt. Ausbeute: 71%; Schmp.:  $127\text{--}129^\circ$  (Zersetzung).

$C_2$ -,  $C_3$ -,  $C_4$ -,  $C_6$ -,  $C_9$ -,  $C_{10}$ -,  $C_{11}$ -,  $C_{12}$ -Protonen) (Gef.: C, 85.56; H, 8.25; N, 6.60; M = 211. Ber.: für  $C_{13}H_{11}N$ ; C, 85.26; H, 8.11; N, 6.63%; M = 211.3).

1-bzw. 3H-Cyclopent[a]azulen (X). 10 g (47 mMol) 2-Tropyl-6-dimethylamino-fulven (XV) werden mit 100 g 4,4'-Diamino-diphenylmethan (XXIII) innig vermischt und in kleinen Anteilen in eine auf 280° erhitze Schmelze der Base XXIII, durch die überhitzter Wasserdampf geleitet wird (250°), eingetragen. Die Reaktionsprodukte werden in einer wassergekühlten Vorlage aufgefangen. Das blaugüne, mit XXIII vermischte Kondensat wird in 1 l. Aceton durch Erwärmen gelöst und anschliessend die tiefgrüne Aceton-Wasserlösung mit 1:1 Petroläther extrahiert. Die vereinigten Petrolätherextrakte wäscht man mit Wasser und trocknet über gegl. Natriumsulfat. Das nach Abziehen des Petroläthers i. Vak. zurückbleibende dunkle Öl wird an  $Al_2O_3$  mit Petroläther chromatographiert, wobei sich zwei blaue Zonen eluieren lassen. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man aus der vorlaufenden blauen Zone XI (0.73 g; 9%) als Öl und aus der zweiten blauen Zone X (0.44 g; 6%) als erstarrtes Öl. Die weitere Reinigung der Azulene erfolgt durch mehrmaliges Chromatographieren an  $Al_2O_3$  mit Petroläther, Überführung in die Trinitrobenzolate, deren Spaltung durch Chromatographie an  $Al_2O_3$  sowie nachfolgende Sublimation der Azulene i. H. V. XI wird in Form blauer Kristalle vom Schmp. 35° erhalten. UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 238 (16,500), 255 (Sch.), 277 (60,700), 284 (Sch.), 287 (73,100), 304 (8970), 322 (1900), 335 (3620), 344 (2590), 351 (5220), 359 (Sch.), 367 (1160), 388 (Sch.), 551 (201), 569 (Sch.), 584 (259), 594 (Sch.), 616 (212), 638 (221), 676 (89), 704  $\mu$  (88). NMR ( $CCl_4$ ): Signale bei  $\tau$  = 7.92-6.75 (6H) (Multipl., 3 Methylengruppen); 3.44-2.41 (4H) (Multipl.,  $C_5$ -,  $C_6$ -,  $C_7$ -,  $C_9$ -Protonen), 2.41-1.85 (2H) (Multipl.,  $C_4$ - und  $C_8$ -Protonen). (Gef.: C, 92.68; H, 7.14; M = 169. Ber.: für  $C_{13}H_{12}$ ; C, 92.81; H, 7.19%; M = 168.2).

Trinitrobenzolat: Tiefbraune Nadeln vom Schmp. 135-137°. (Gef.: C, 59.64; H, 3.89; N, 11.16. Ber.: für  $C_{19}H_{15}N_3O_6$ ; C, 59.84; 3.96; N, 11.02%.)

X gewinnt man als tiefblaue Kristalle vom Schmp. 90° die bei -50° unter Reinststickstoffatmosphäre beständig sind. UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 221 (12,900), 230 (Sch.), 244 (10,300), 284 (Sch.), 293 (39,300), 301 (32,900), 305 (Sch.), 325 (5210), 341 (2250), 345 (Sch.), 355 (Sch.), 357 (3720), 362 (Sch.), 372 (5540), 381 (Sch.), 393 (7230), 554 (Sch.), 569 (Sch.), 591 (252), 621 (238), 640 (259), 679 (142), 705 (149), 743 (Sch.), 777  $\mu$  (25). NMR ( $CCl_4$ ): Signale bei  $\tau$  = 6.74 (2H) (Multipl.,  $C_1$ - bzw.  $C_3$ -Protonen); 3.50-2.50 (6H) (Multipl.,  $C_2$ -,  $C_5$ - bzw.  $C_7$ -,  $C_9$ -Protonen); 2.15-1.8 (2H) (Multipl.,  $C_4$ - und  $C_8$ -Protonen). (Gef.: C, 93.67; H, 6.23; M = 167. Ber.: für  $C_{13}H_{10}$ ; C, 93.94; H, 6.06%; M = 166.2).

Trinitrobenzolat. Braunschwarze Nadeln vom Schmp. 137-139° (Gef.: C, 60.04; H, 3.63. Ber.: für  $C_{19}H_{13}N_3O_6$ ; C, 60.16; H, 3.45%.)

Cyclopent[a]azulenyl-lithium (II A). 24 ml (0.55 mMol) einer 0.023 molaren äther. Lösung von Methyl-lithium tropft man langsam unter Rühren und Reinststickstoffatmosphäre in eine Lösung von 83 mg (0.50 mMol) 1- bzw. 3H-Cyclopent[a]azulen (X) in 30 ml absol. Äther. Die so erhaltene grüne Lösung des II A versetzt man bei -20° mit wenig Wasser, wobei augenblicklich Blaufärbung eintritt. Nach dem Neutralwaschen der Ätherphase mit Wasser und Trocknen mit gegl.  $Na_2SO_4$  destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und löst den festen blauen Rückstand in n-Hexan. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung ist identisch mit dem der Verbindung X. 80 mg (96%) 1- bzw. 3H-Cyclopent[a]azulen (X) werden zurückgewonnen.

II A kann durch vorsichtiges, unter Ausschluss von Luft- und Feuchtigkeitsspuren erfolgreiches Abdestillieren des Äthers i. Vak. in Kristallen isoliert werden. Das grüne, durch LiJ verunreinigte Salz ist unter Reinststickstoffatmosphäre einige Zeit haltbar. Rascher zersetzt sich II A in äther. Lösung; nach 10 Stdn. erhält man bei der Hydrolyse von II A in Äther nur noch eine geringe Menge des eingesetzten Kohlenwasserstoffs X zurück. UV (in absol. Äther, unter Reinststickstoffatmosphäre):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 300 (59,700), 346 (45,500), 368 (Sch.), 392 (Sch.), 427 (2170), 451 (2690), 476 (1490), 588 (307), 616 (297), 633 (300), 672 (213), 695 (190), 748 (94), 852  $\mu$  (30).

Die Berechnung der Extinktionen erfolgte unter Zugrundelegung der Konzentration des eingesetzten 1- bzw. 3H-Cyclopent[a]azulens (X).

9-Trityl-1- bzw. 3H-Cyclopent[a]azulen (XVI). Zu einer Lösung von 190 mg (1.14 mMol) X in 30 ml absol. Acetonitril tropft man unter Reinststickstoffatmosphäre und Rühren bei -30° eine Lösung von 386 mg (1.17 mMol) Tritylfluoroborat in 30 ml absol.  $CH_3CN$ . Die Farbe der Reaktionslösung schlägt dabei von Blau nach Gelborange um. Nach 15 min weiterem Rühren versetzt man mit Wasser, wobei sich die Lösung augenblicklich blau färbt, extrahiert mit Äther, wäscht den Ätherextrakt mit Wasser neutral und trocknet über gegl.  $Na_2SO_4$ . Anschliessend destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographiert den Rückstand an  $Al_2O_3$  mit Petroläther. Neben wenig X (Vorlauf) isoliert man als Hauptprodukt XVI, das aus dem Petroläthereluat bei 0° in blauen Nadeln auskristallisiert. Ausbeute: 83 mg

(18%). Durch Umkristallisation aus Petroläther erhält man ein Produkt vom Schmp. 205°. UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 228 (26,300), 309 (49,500), 317 (46,300), 321 (50,000), 332 (9100), 350 (2890), 366 (4760), 384 (5070), 403 (4280), 574 (Sch), 612 (332), 652 (Sch), 663 (299), 713 (135), 734  $m\mu$  (118). IR (KBr): Phenylschwingungen bei 700, 744, 1490  $\text{cm}^{-1}$ ; charakteristische Oberschwingungen von 1900–1770  $\text{cm}^{-1}$  weisen auf mono-substituiertes Phenyl hin. (Gef: C, 94.17; H, 5.95; M = 406 Ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}$ , C, 94.08; H, 5.92%; M = 408.5).

Protonierung des 1- bzw. 3H-Cyclopent[*a*]azulens (X) zum Azulenium-Salz XVII. In eine Lösung von 153 mg (0.92 mMol) X in 5 ml absol. Äther tropft man unter Reinstickstoffatmosphäre und Rühren bei  $-25^\circ$  1 mMol 54 proz. äther.  $\text{HBF}_4$ . Dabei fällt sofort XVII als gelber Niederschlag aus. Man rührt noch 10 min nach und filtriert dann unter völligem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit ab, wäscht mit absol. Äther und trocknet den Niederschlag i. H. V. UV-Spektrum von X in 70 proz.  $\text{HClO}_4$ :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 226 (17,000), 270 (13,800), 277 (Sch), 398 (Sch), 432 (14,400). NMR-Spektrum von X in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ : Signale bei  $\tau = 6.4$ – $6.0$  (2H) und  $5.9$ – $5.5$  (2H) (2 Multipletts, Methylenprotonen);  $2.9$ – $2.6$  (1H) und  $2.5$ – $2.2$  (1H) (2 Multipletts, Vinylprotonen);  $1.8$ – $0.6$  (5H) (Multiplett, 7-Ringprotonen).

Danksagung Wir danken Fraulein M. Woschke für die sorgfältige Messung der Spektren, Herrn Dr. D. Jung für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> R. Zahradník und J. Michl, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **30**, 515 (1965).
- <sup>2</sup> R. Parr, *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure* Benjamin, New York (1964).
- <sup>3</sup> P. Hochmann, R. Zahradník und V. Kvasnička, *Coll. Czech. Chem. Comm.* im Druck.
- <sup>4</sup> R. Zahradník, C. Párkányi, J. Michl und V. Horák, *Tetrahedron* **22**, 1341 (1966).
- <sup>5</sup> R. Zahradník, J. Michl und J. Pantič, *Ibid.* **22**, 1355 (1966).
- <sup>6</sup> D. N. Kursanov und M. E. Vol'pin, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **113**, 339 (1957), *Chem. Abstr.* **51**, 14572f (1957);  
W. v. E. Doering und H. Krauch, *Angew. Chem.* **68**, 661 (1956),  
D. N. Kursanov, *Uč. Zap. Khar'kovsk Gos. Univ.* **110**, Tr. Khim. Fak. i Nauchn. Issled. Inst. Khim. No. 17, 7–16 (1961); *Chem. Abstr.* **58**, 4399a (1963).
- <sup>7</sup> H. Brederick, *Angew. Chem.* **73**, 493 (1961).
- <sup>8</sup> Sukh Dev, *J. Indian Chem. Soc.* **34**, 126 (1957), *Chem. Abstr.* **51**, 16403g (1957).
- <sup>9</sup> K. Hafner, H. Pelster und J. Schneider, *Liebigs Ann.* **650**, 62 (1961).
- <sup>10</sup> C. A. Coulson und P. N. Skancke, *J. Chem. Soc.* 2775 (1962).
- <sup>11</sup> A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* S. 366, 416. Wiley, New York (1961).
- <sup>12</sup> K. Hafner, R. Fleischer und K. Fritz, *Angew. Chem.* **77**, 42 (1965); *Ibid.* (internat. Edit.) **4**, 69 (1965).
- <sup>13</sup> G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1221, 1243 (1960).
- <sup>14</sup> J. Michl, R. Zahradník und P. Hochmann, *J. Phys. Chem.* **70**, 1732 (1966).