

Chimia 48 (1994) 501
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009-4293

Pentafulvene – Bausteine für Synthesen neuartiger, farbiger N-, P- und S-Heterocyclen

Klaus Hafner*

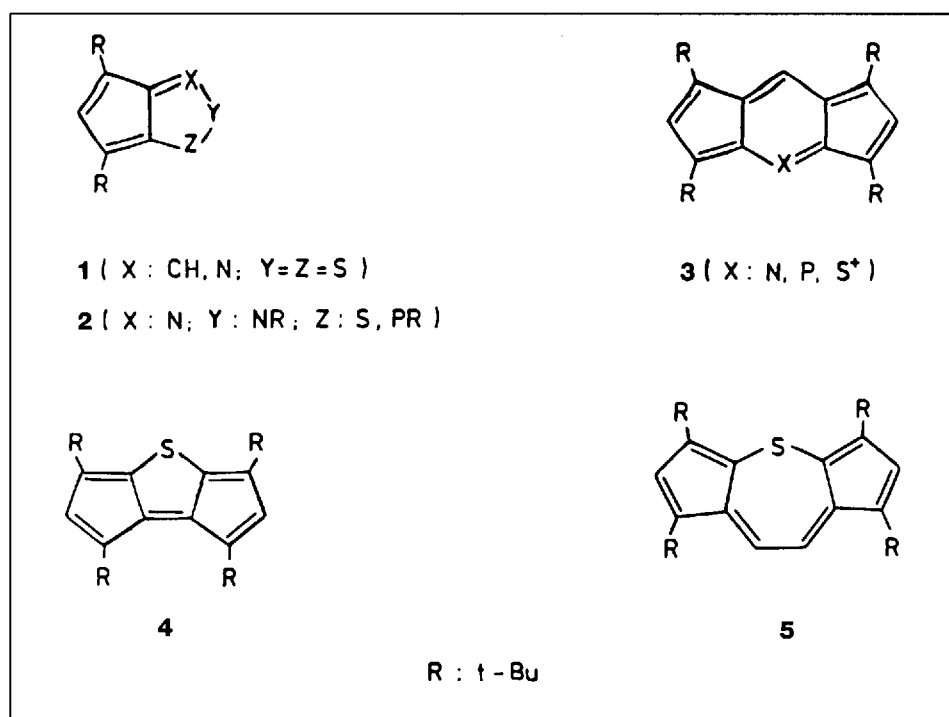
Funktionalisierte Pentafulvene sind durch verschiedene Substitutionsreaktionen des gekreuzt konjugierten Systems leicht zugänglich. Sie bewährten sich als Edukte für Synthesen zahlreicher neuer polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit ausgedehnten π -Elektronensystemen, die ein Studium der Zusammenhänge zwischen Struktur und Bindungsverhältnissen ermöglichen. Mit Hilfe pentafulvenoider Bausteine konnten jüngst ebenfalls die neuartigen, z.T. tiefarabigen Aza-, Phospha- und Thia-heterocyclen 1–5 durch zumeist recht einfache Synthesen erschlossen werden.

Mit den 10π -Elektronensystemen 1 [1] und 2 [2] konnten erstmals 'pentalenoide' Pseudoazulene hergestellt werden. Die 4-Hetero-s-indacene 3 [3] weisen gleich dem carbocyclischen Analogon [4] eine weitgehende Delokalisierung des formal antiaromatischen 12π -Perimeters auf. Den 12-

bzw. 14π -Elektronenenthaltenden Tricyclen 4 und 5 [5] kommt als isoelektronischen Heteroanaloga des noch unbekanntenen as-Indacens sowie des Dicyclopenten-

ta[a,e]cyclooctens [6] ebenso Interesse zu wie als potentiellen Vorstufen für Synthesen der Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten- bzw. as-Indacen-Systeme.

- [1] K. Hafner, B. Stowasser, V. Sturm, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 189.
 [2] P. Bitsch, Dissertation, TH Darmstadt, 1995.
 [3] T.S. Balaban, S. Schardt, V. Sturm, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1994**, 106, im Druck; *ibid. Int. Ed.* **1994**, 33, im Druck.
 [4] K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. Böhm, H.J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 646; *ibid. Int. Ed.* **1986**, 25, 630.
 [5] J. Reusswig, Dissertation, TH Darmstadt, 1992.
 [6] K. Hafner, G.F. Thiele, C. Mink, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1213; *ibid. Int. Ed.* **1988**, 27, 1191.



*Korrespondenz: Prof. Dr. K. Hafner
 Institut für Organische Chemie
 Technische Hochschule Darmstadt
 Petersenstrasse 22
 D-64287 Darmstadt

Chimia 48 (1994) 501–502
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009-4293

Organic Pigment Solid Solutions and Their Uses

Michael J. Greene* and Gamil A. Guirgis

The commercial importance of solid solutions has been well documented since the 1960's. These types of products remain an important part of high performance pigment producers' product lines;

however, the understanding of the technical aspects of mixed crystals and their packing phenomena are not well documented.

The term 'solid solution' describes a

well recognized physical property of certain solid substances. In a solid solution, the molecules of the components enter into the same crystal lattice, usually (but not always) the crystal lattice characteristic of one of the components. The X-ray pattern of the resulting crystalline solid is characteristic and can be clearly differentiated from the pattern of a physical mix-

*Correspondence: Dr. M.J. Greene
 Miles Inc.
 P.O. Box 118088
 Charleston, SC 29401, USA

Chimia 48 (1994) 501
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009-4293

Pentafulvene – Bausteine für Synthesen neuartiger, farbiger N-, P- und S-Heterocyclen

Klaus Hafner*

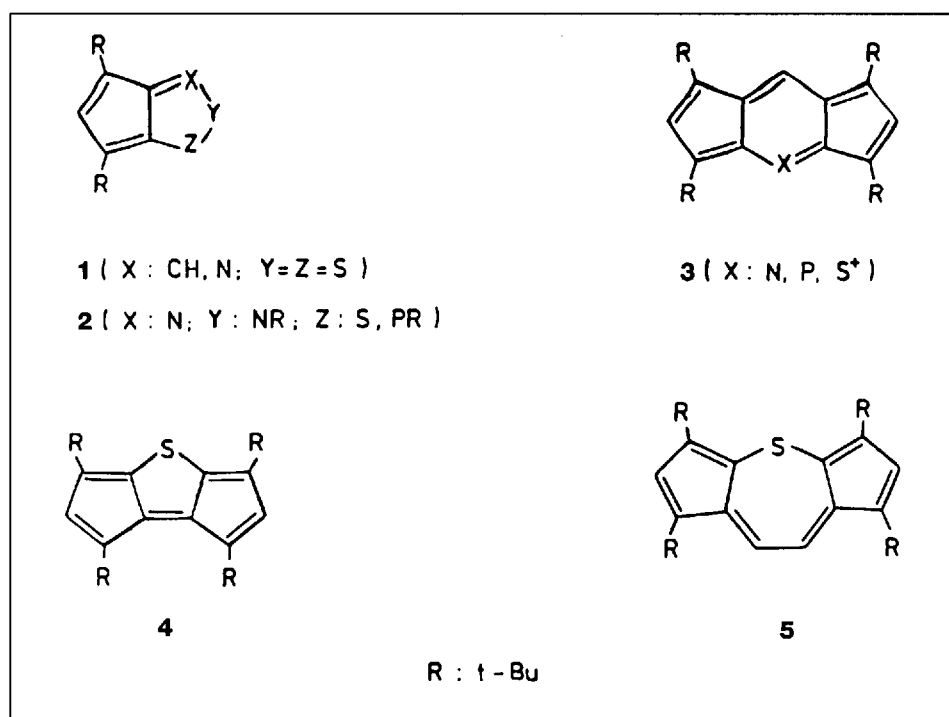
Funktionalisierte Pentafulvene sind durch verschiedene Substitutionsreaktionen des gekreuzt konjugierten Systems leicht zugänglich. Sie bewährten sich als Edukte für Synthesen zahlreicher neuer polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit ausgedehnten π -Elektronensystemen, die ein Studium der Zusammenhänge zwischen Struktur und Bindungsverhältnissen ermöglichten. Mit Hilfe pentafulvenoider Bausteine konnten jüngst ebenfalls die neuartigen, z.T. tiefarbigigen Aza-, Phospha- und Thia-heterocyclen 1–5 durch zumeist recht einfache Synthesen erschlossen werden.

Mit den 10π -Elektronensystemen 1 [1] und 2 [2] konnten erstmals 'pentalenoide' Pseudoazulene hergestellt werden. Die 4-Hetero-s-indacene 3 [3] weisen gleich dem carbocyclischen Analogon [4] eine weitgehende Delokalisierung des formal antiaromatischen 12π -Perimeters auf. Den 12-

bzw. 14π -Elektronenenthaltenden Tricyclen 4 und 5 [5] kommt als isoelektronischen Heteroanaloga des noch unbekanntenen as-Indacens sowie des Dicyclopenten-

ta[a,e]cyclooctens [6] ebenso Interesse zu wie als potentiellen Vorstufen für Synthesen der Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten- bzw. as-Indacen-Systeme.

- [1] K. Hafner, B. Stowasser, V. Sturm, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 189.
[2] P. Bitsch, Dissertation, TH Darmstadt, 1995.
[3] T.S. Balaban, S. Schardt, V. Sturm, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1994**, 106, im Druck; *ibid. Int. Ed.* **1994**, 33, im Druck.
[4] K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. Böhm, H.J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 646; *ibid. Int. Ed.* **1986**, 25, 630.
[5] J. Reusswig, Dissertation, TH Darmstadt, 1992.
[6] K. Hafner, G.F. Thiele, C. Mink, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1213; *ibid. Int. Ed.* **1988**, 27, 1191.



*Korrespondenz: Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie
Technische Hochschule Darmstadt
Petersenstrasse 22
D-64287 Darmstadt

Chimia 48 (1994) 501–502
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009-4293

Organic Pigment Solid Solutions and Their Uses

Michael J. Greene* and Gamil A. Guirgis

The commercial importance of solid solutions has been well documented since the 1960's. These types of products remain an important part of high performance pigment producers' product lines;

however, the understanding of the technical aspects of mixed crystals and their packing phenomena are not well documented.

The term 'solid solution' describes a

well recognized physical property of certain solid substances. In a solid solution, the molecules of the components enter into the same crystal lattice, usually (but not always) the crystal lattice characteristic of one of the components. The X-ray pattern of the resulting crystalline solid is characteristic and can be clearly differentiated from the pattern of a physical mix-

*Correspondence: Dr. M.J. Greene
Miles Inc.
P.O. Box 118088
Charleston, SC 29401, USA

ture of the same components in the same proportions. Thus, the X-ray peaks of each component of a physical mixture can be distinguished, whereas a characteristic of a solid solution is a disappearance and/or shift of many of these peaks.

Solid solutions have been reported for numerous classes of organic pigments, but quinacridones have enjoyed the most success as commercial products and patented technologies. Quinacridone solid solutions are often characterized by their perform-

ance properties in paint, *i.e.* higher fastness properties and more brilliant colors. *Miles* is pursuing a program to study solid solutions and to infer from solid solution crystal homogeneity, specific performance improvements in organic pigments.

Chimia 48 (1994) 502–503
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Synthesis of Polycyclic Arenes Involving Nitrile Anion and Dipolar Nucleophilic Additions to Arynes

Edward R. Biehl*

We report here three quick and efficient polycyclic syntheses which involve a nucleophilic addition to an aryne in the key step.

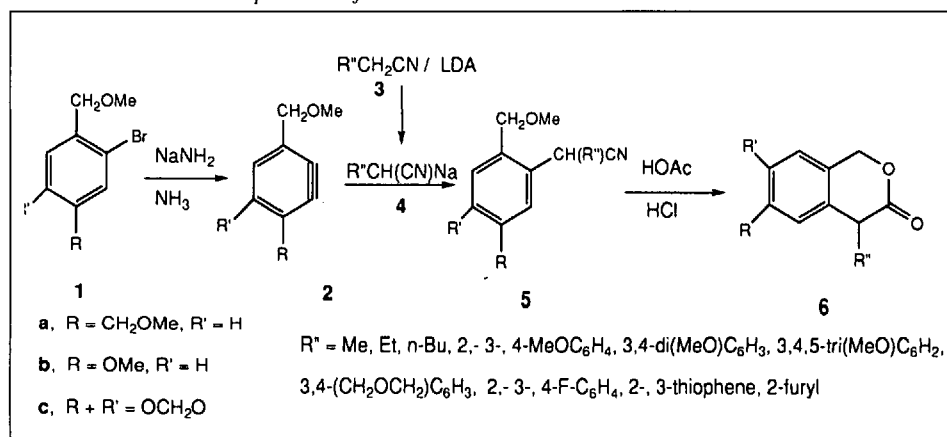
Method 1. This method involves the preparation of 4-substituted isochromanones **6**, valuable *ortho*-diquinomethane precursors, by the intermolecular nucleophilic addition of α -sodio nitriles **4** to arynes **2a–c**, generated by the reaction of the appropriate aryne precursors **1a–c** with sodamide in liquid ammonia (*Scheme 1*). The resulting *ortho* methoxy-methylarylacetonitriles **5a–c** then undergo acid catalyzed cyclization to 4-alkyl- and 4-aryl-isochromanones **6a–c** [1]. The overall yields of 4-alkyl derivatives are much higher (40–70%) than those of 4-aryl derivatives (15–50%) due to extensive aryne amination by ammonia in the α -sodioarylacetonitrile reactions.

Method 2. Since *Method 1* is the method of choice for 4-arylisochranones, we attempted to increase their yields by substituting lithium diisopropylamide (LDA) and THF for sodamide and ammonia in the first aryne addition step [2]. However, these reactions give rearranged 2-aryl-methylbenzonitriles, likely by a tandem addition-rearrangement pathway [3]. This unexpected result led to the development

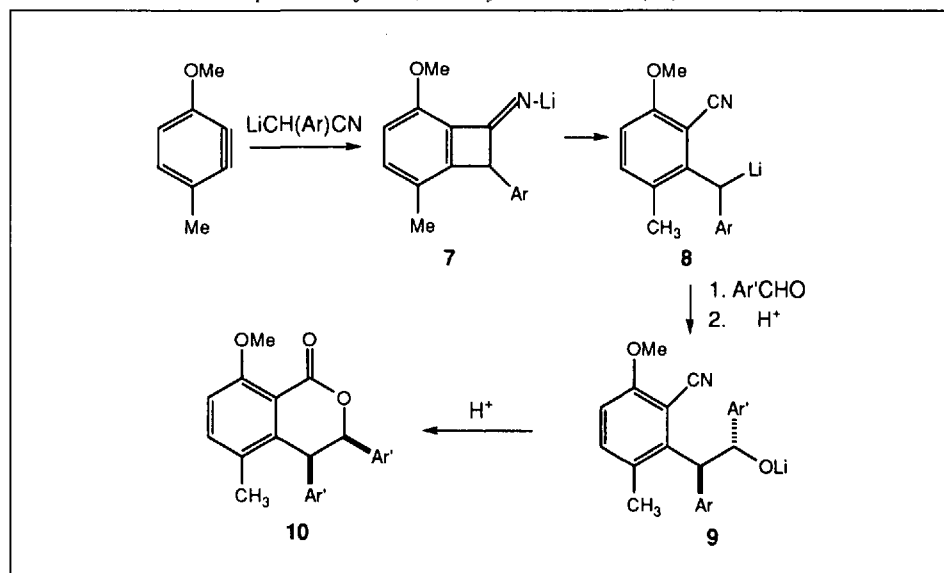
of a second aryne-nucleophilic annelation method (*Scheme 2, Method 2*), in which rearranged 2-(α -lithioaryl)methyl benzonitriles **8** formed by the ring opening of benzocyclobutenium aryne-nucleophile adduct **7**, are diastereomerically trapped with aromatic aldehyde producing *anti*-3,4-diaryl alcoholates **9** which cyclized smoothly to *cis*-3,4-diarylisocoumarins **10** in overall yields generally > 60% [4].

Method 3. *Sammes* [5] showed initially that anthraquinones can be prepared conveniently by the [2+4] cycloaddition of 3-lithiophthalides to arynes, which we designate as *Method 3*. We have extended this

Scheme 1. Method 1: Preparation of Isochromanones



Scheme 2. Method 2: Preparation of *cis*-3,4-Diarylisocoumarins (**10**)



*Correspondence: Prof. Dr. E.R. Biehl
Department of Chemistry
Southern Methodist University
Dallas, TX 75275, USA