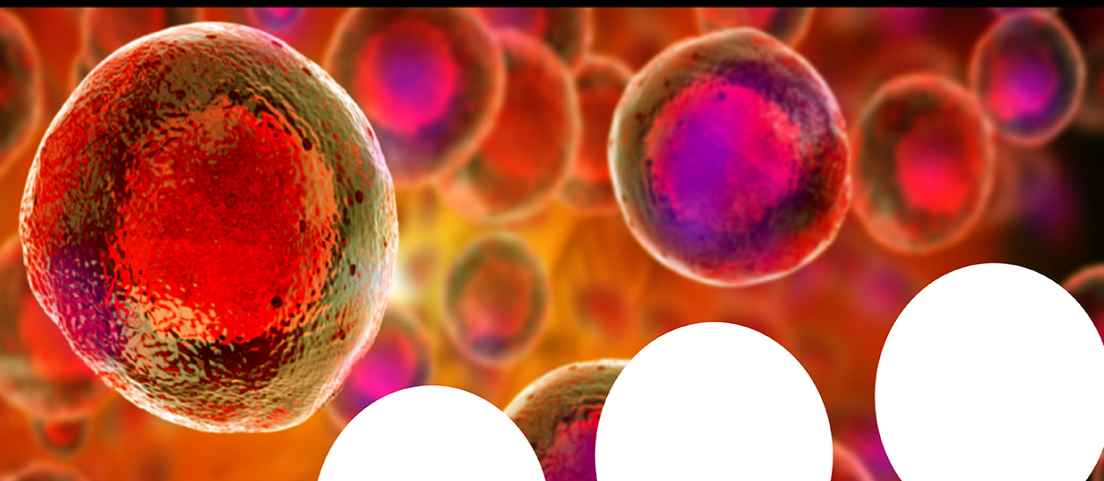


# Your research is important and needs to be shared with the world



## Benefit from the Chemistry Europe Open Access Advantage

- Articles published open access have higher readership
- Articles are cited more often than comparable subscription-based articles
- All articles freely available to read, download and share.

**Submit your paper today.**



[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)

## ZUR KENNTNIS TRICYCLISCHER HEPTALEN-DERIVATE

VON KLAUS HAFNER und GISELA SCHNEIDER

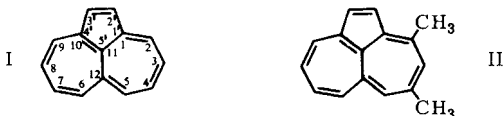
*Herrn Professor Dr. Karl Ziegler in Verehrung und Dankbarkeit zum 65. Geburtstag gewidmet*

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

Eingegangen am 22. Juni 1963

Es wird über Substituenteneinflüsse auf die Lichtabsorption des Cyclopentadienoheptalens (I) sowie über dessen Reaktionen mit elektrophilen und nucleophilen Agenzien berichtet. In Übereinstimmung mit MO- und LCAO-Berechnungen verhält sich I wie ein Azulen mit in 1.8-Stellung angegliederter Dienbrücke, deren  $\pi$ -Elektronen an der Resonanz des bicyclischen  $10\pi$ -Elektronensystems teilnehmen. Ausgehend von II konnte das aus drei 7-Ringen und einem 5-Ring aufgebaute tetracyclische System XXXIII gewonnen werden.

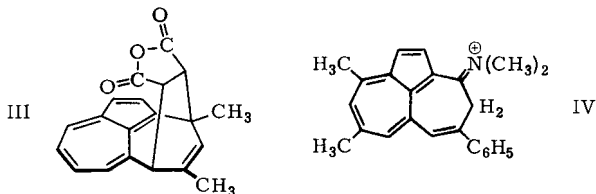
Vor einiger Zeit berichteten wir<sup>1-4)</sup> über Synthesen verschiedener Derivate des Cyclopentadieno-(1'.5'.4':1.11.10)-heptalens (I), das sowohl als Azulen- als auch als Heptalen-System betrachtet werden kann.



Die thermische Stabilität, die Bereitschaft zur elektrophilen Substitution, die Fähigkeit zur Bildung stabiler Trinitrobenzolate sowie die UV- und sichtbaren Absorptionsspektren der tricyclischen  $(4n + 2)\pi$ -Systeme vom Typ I veranlaßten uns seinerzeit, diesen Verbindungen einen „aromatischen“ Charakter zuzuschreiben<sup>1)</sup>. Angeregt durch die Synthese des 2,4-Dimethyl-Derivats II wurden kürzlich vor allem von ASGAR ALI und COULSON<sup>5)</sup> sowie von BOEKELHEIDE und Mitarbeitern<sup>6)</sup> und STREITWIESER JR.<sup>7)</sup> MO-, LCAO- und VB-Kalkulationen für dieses Molekül ausgeführt.

- 1) K. HAFNER und J. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* **624**, 37 (1959).
- 2) K. HAFNER, H. PELSTER und J. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 62 (1961).
- 3) K. HAFNER, H. PELSTER und H. PATZELT, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 80 (1961).
- 4) K. HAFNER und K.-F. BANGERT, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 98 (1961).
- 5) M. ASGAR ALI und C. A. COULSON, *Molecular Physics* **4**, 65 (1961).
- 6) A. ROSOWSKY, H. FLEISCHER, S. T. YOUNG, R. PARTCH, W. H. SAUNDERS JR. und V. BOEKELHEIDE, *Tetrahedron [London]* **11**, 121 (1960).
- 7) A. STREITWIESER JR., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1961, S. 294 und 349.

Bereits in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> äußerten wir aufgrund der Beobachtung, daß II\*) mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Toluol eine Diensynthese unter Bildung von III eingeht, die Vermutung, daß es sich bei diesem Kohlenwasserstoff um ein Azulen mit einer Dienbrücke in 1.8-Stellung handelt, bei dem die  $\pi$ -Elektronen der konjugierten Dienbrücke mehr oder weniger an der Resonanz des bicyclischen Systems beteiligt sind, und nicht um ein dem Acenaphthylen homologes „Acephylen“.



Diese Anschauung wurde weiterhin durch die Protonierung des 2-Dimethylamino-4-phenyl-7.9-dimethyl-cyclopentadienoheptalens, bei der nicht das Ammonium-Salz, sondern unter Verlust der tricyclischen Konjugation das Immonium-Salz IV entsteht, gefestigt<sup>4)</sup>. Ebenfalls reagiert II weder mit Brom noch mit Diazoessigester oder Osmiumtetroxyd analog dem Acenaphthylen<sup>8)</sup> an der Brückendoppelbindung C-2'—C-3', sondern stets, wie auch bei den Umsetzungen mit Dienophilen, unter Addition an eine der die beiden 7-Ringe bildenden Dienbrücken.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß in Einklang mit der HÜCKEL-Regel<sup>9)</sup> das Azulen mit 10  $\pi$ -Elektronen dem Heptalen mit 12  $\pi$ -Elektronen energetisch überlegen ist. Der typische Cyclopolyolefin-Charakter des von DAUBEN JR. und BERTELLI<sup>10)</sup> synthetisierten, thermisch sehr unbeständigen Heptalens bestätigte inzwischen diese Vermutung.

Im folgenden sollen einige weitere Untersuchungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von I bzw. seinen Derivaten, die im wesentlichen mit den bisherigen Vorstellungen und den Ergebnissen der theoretischen Betrachtungen in gutem Einklang stehen, mitgeteilt werden.

#### ABSORPTIONSSPEKTREN DER CYCLOPENTADIENOHEPTALENE

Zum Studium des Substituenteneinflusses auf die Lichtabsorption von I wurden die visuellen Absorptionsspektren von 13, vornehmlich alkylierten Derivaten von I gemessen.

\*) *Anmerkung bei der Korrektur* (6. 2. 1964): Das Dipolmoment von II beträgt 1.29 D ( $P_{200} = 107.6$  ccm,  $R_D = 69.4$  ccm bei 20°). Zur DK-Messung diente das Gerät DM 01 der Fa. WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTEN, Weilheim/Obb.; die Berechnung erfolgte nach M. GOLDSMITH und G. W. WHELAND, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2632 (1948), sowie nach G. HEDESTRAND, J. physic. Chem. **2**, 428 (1929).

8) M. BLUMENTHAL, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1092 (1874); R. PETTIT, Chem. and Ind. **1956**, 1306; J. Amer. chem. Soc. **82**, 1972 (1960); R. CRIEGEE, Liebigs Ann. Chem. **522**, 75 (1936).

9) E. HÜCKEL, Z. Physik. **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 752 (1937).

10) H. J. DAUBEN JR. und D. J. BERTELLI, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4659 (1961).

Die Spektren (Abb. 1 und 2)<sup>11)</sup> zeigen im visuellen Gebiet eine Abhängigkeit der Struktur und der Lage der Absorptionsmaxima von *Art und Stellung der Substituenten am tricyclischen System*, während sie im UV-Bereich zwei Gebiete maximaler Absorption besitzen, deren Strukturierung durch Substituenten nur unwesentlich beeinflusst wird. Besonders auffällig ist die Abnahme der Feinstruktur in den Spektren derjenigen

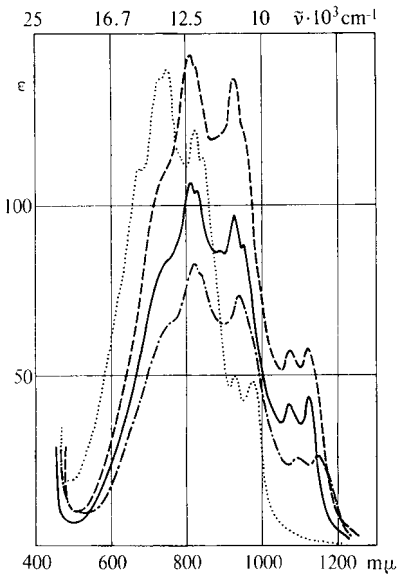


Abb. 1

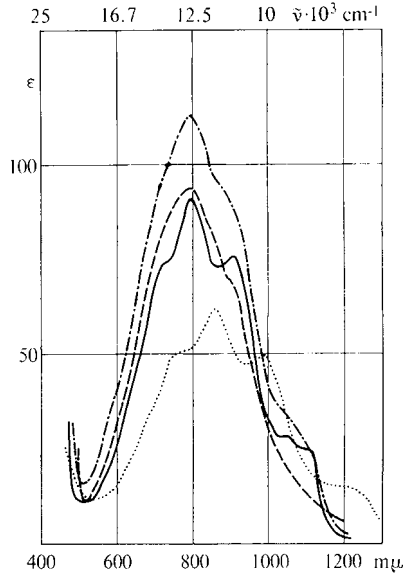


Abb. 2

Abbildung 1. Absorptionsspektren in n-Hexan von

- 2-Methyl-cyclopentadienoheptalen<sup>11)</sup>
- - - 4-Methyl-cyclopentadienoheptalen<sup>11)</sup>
- · - 2-Methyl-4-phenyl-cyclopentadienoheptalen<sup>11)</sup>
- · · 2-Methyl-4-methoxy-cyclopentadienoheptalen<sup>11, 12)</sup>

Abbildung 2. Absorptionsspektren in n-Hexan von

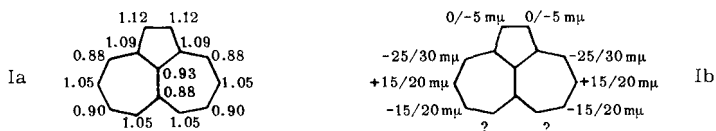
- 3',2,4-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen<sup>11, 12)</sup>
- - - 2',2,4-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen<sup>11)</sup>
- · - 2',3',2,4-Tetramethyl-cyclopentadienoheptalen<sup>11)</sup>
- · · 2'-Methyl-3-isopropyl-cyclopentadienoheptalen<sup>11)</sup>

Kohlenwasserstoffe, die in 2'- und 2-Stellung alkyliert sind (Abb. 2), gegenüber denen der in 2'-Stellung unsubstituierten Derivate (Abb. 1). Andererseits haben Alkylgruppen

<sup>11)</sup> Die Darstellung dieser Cyclopentadienoheptalen-Derivate sowie von 2-Äthyl-4-methyl- und von 2,4,9-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen wird im experimentellen Teil beschrieben. — Folgende, bereits veröffentlichte Spektren seien zum Vergleich herangezogen: 2,4-Dimethyl-<sup>1)</sup>, 2,4,7-Trimethyl-<sup>2, 3)</sup> und 2-Dimethylamino-4-phenyl-7,9-dimethyl-cyclopentadienoheptalen<sup>4)</sup>.

<sup>12)</sup> J. SCHNEIDER, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1959.

in 2'- bzw. 3'-Stellung keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima. In den anderen Positionen des tricyclischen Systems besitzen Alkyl- und Arylgruppen einen ähnlichen Einfluß auf die Lichtabsorption von I wie auf die des Azulens. Unter Berücksichtigung der berechneten *Elektronendichteverteilung* in I (Ia)<sup>5-7</sup> bewirken Alkylgruppen an Positionen hoher Elektronendichte eine bathochrome und an solchen geringer Elektronendichte eine hypsochrome Verschiebung



der Absorptionsmaxima gegenüber denen des unsubstituierten Systems. Die *Verschiebungsbeträge* gibt Ib wieder. Ähnlich wie Phenylgruppen in 4- und 8-Stellung des Azulens hat auch der Phenylrest des 2-Methyl-4-phenyl-Derivats von I nur einen sehr geringen Einfluß auf die Lichtabsorption, denn sein Spektrum gleicht fast vollständig dem der nur in 2-Stellung methylierten Verbindung. Während dieses Verhalten im Falle der in 4- oder 8-Stellung arylierten Azulene auf sterische Mesomeriehemmung zurückzuführen ist, müssen hier andere, noch unbekannte Gründe dafür verantwortlich sein.

Elektronen-spendende *Methoxy- und Dialkylaminogruppen* bewirken, wie beim Azulene, als Substituenten in Positionen geringer Elektronendichte eine starke hypsochrome Verschiebung (40–60 mμ) der Lichtabsorption von I, wie die Absorptionsspektren des 2-Methyl-4-methoxy-<sup>12)</sup> und des 2-Dimethylamino-4-phenyl-7.9-dimethylcyclopentadienoheptalens<sup>4)</sup> lehren.

#### REAKTIONEN VON II MIT ELEKTROPHILEN AGENZIEN

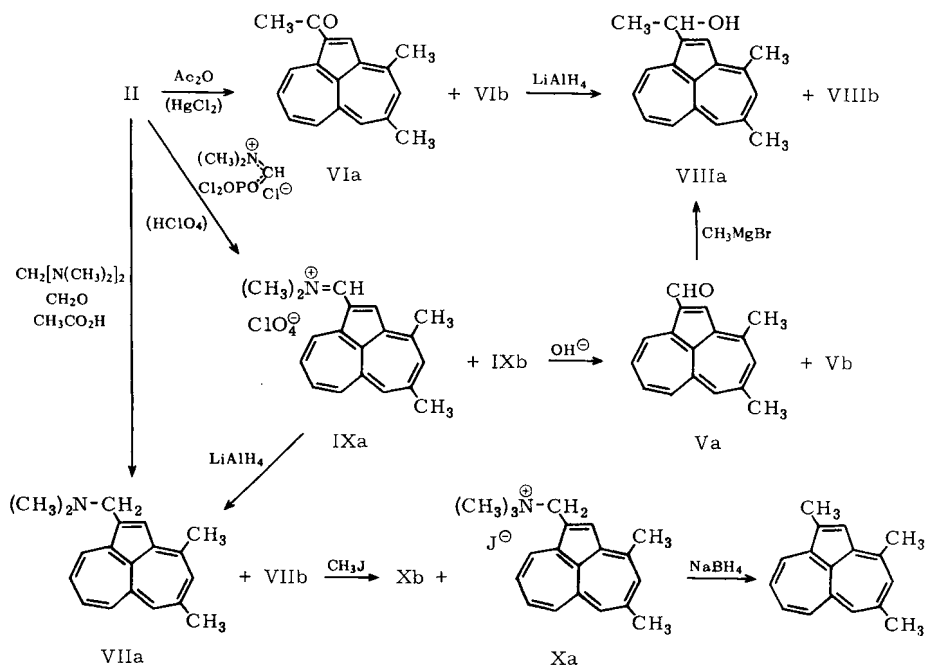
Wie wir bereits mitteilten<sup>1)</sup>, läßt sich der tricyclische Kohlenwasserstoff II leicht nach VILSMEIER<sup>13)</sup> *formylieren*. Die erneute Untersuchung dieser Substitutionsreaktion zeigte, daß dabei zwei verschiedene Aldehyde von II, nämlich Va und b, im Verhältnis 9:1 entstehen, die sich chromatographisch voneinander trennen lassen. Ganz entsprechend führt auch die *Acetylierung* mit Acetanhydrid in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid zu zwei Acetyl-Derivaten VIa und b im Verhältnis 15:1, die in ihrem chemischen und spektroskopischen Verhalten den beiden Aldehyden gleichen. Auch die *Aminomethylierung* von II mit Bis-dimethylamino-methan, Paraformaldehyd und Eisessig<sup>14)</sup> liefert zwei isomere MANNICH-Basen VIIa und b des tricyclischen Systems im ungefähren Verhältnis 10:1, deren Absorptionsspektren<sup>15)</sup> denen der isomeren  $\alpha$ -Hydroxyäthyl-Derivate VIIIa und b gleichen, die durch Reduktion der isomeren

<sup>13)</sup> A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 119 (1927).

<sup>14)</sup> K. HAFNER und W. SENF, Liebigs Ann. Chem. **656**, 34 (1962).

<sup>15)</sup> Die Absorptionsmaxima und molaren Extinktionskoeffizienten aller in dieser Arbeit beschriebenen Derivate von II sind im experimentellen Teil angegeben.

Aldehyde mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  bzw. der Acetylverbindungen mit  $\text{LiAlH}_4$  gewonnen wurden. Ebenfalls gelangt man zu den beiden isomeren MANNICH-Basen VIIa und b durch Reduktion des bei der VILSMEIER-Formylierung von II zunächst erhaltenen Gemischs der zwei isomeren Immonium-Salze IXa und b mit Lithiumalanat.



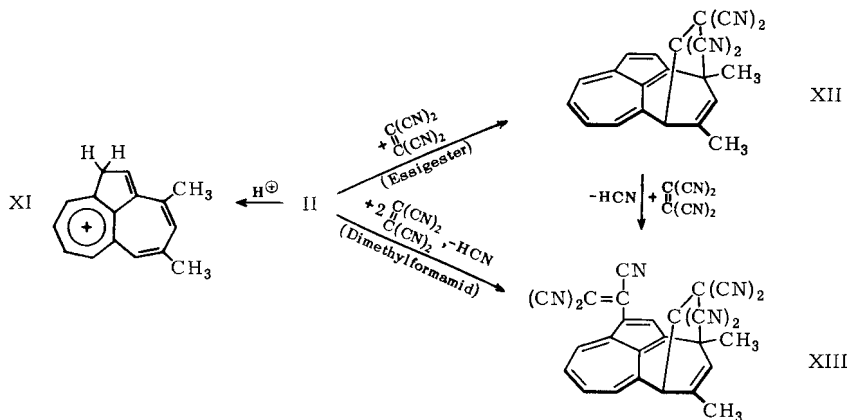
Da die direkte Alkylierung von II nach FRIEDEL-CRAFTS sich nicht verwirklichen ließ, erschien es aussichtsreich, durch Umwandlung der auf dem Wege der elektrophilen Substitution in II eingeführten funktionellen Gruppen in Alkylgruppen und Vergleich der dabei entstehenden Verbindungen mit bereits bekannten Alkyl-Derivaten von II die für die elektrophile Substitution bevorzugten Positionen von II zu ermitteln.

Während die WOLFF-KISHNER-Reduktion der beiden Aldehyde nicht zu definierten Produkten führte, gelang es, die beiden isomeren MANNICH-Basen mit Methyljodid in die Quartär-Salze Xa und b zu überführen. Von diesen ließ sich das Hauptprodukt der Aminomethylierung, Xa, mit Natriumborant in das auch durch Totalsynthese gewonnene 3'.2.4-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen überführen. Danach und in Übereinstimmung mit den Berechnungen der Elektronendichteverteilung in I (vgl. Ia) tritt die elektrophile Substitution hauptsächlich in 3'-Stellung (5-Ring) des tricyclischen

Systems II ein, während die gleichberechtigte 2'-Stellung vermutlich durch die benachbarte Methylgruppe in 2-Stellung sterisch behindert ist (vgl. auch S. 200).

Die Konstitution der bei allen bisher untersuchten elektrophilen Substitutionen von II in geringer Menge gleichfalls gebildeten isomeren Substitutionsprodukte konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Sicher jedoch steht bei ihnen der neu eingetretene Substituent an einem der beiden 7-Ringe; denn auch das 2'.3'.2.4-Tetramethyl-Derivat von I, in dem die beiden Positionen des 5-Rings substituiert sind, läßt sich, wenngleich auch nur mit geringer Ausbeute, nach dem VILSMEIER-Verfahren formylieren. Das Absorptionsspektrum des dabei erhaltenen Aldehyds gleicht dem des als Nebenprodukt bei der Formylierung von II gewonnenen Aldehyds Vb.

Nach diesen Ergebnissen dürfte auch die *Protonierung* von II zu zwei isomeren Salzen führen, von denen dem Hauptprodukt die Konstitution XI zugeschrieben werden kann. Gegenüber dem Azulene zeichnet sich II durch eine verminderte Basizität aus. Durch Ermittlung des Verteilungskoeffizienten konnte der  $H_0$ -Wert von II infolge der geringen Beständigkeit dessen konjugierter Säure nur größenordnungsmäßig zu  $-4.1$  bis  $-4.2$  bestimmt werden.



Mit *Tetracyanäthylen* reagiert II in Essigester bereits bei  $20^\circ$  unter Bildung des blauen Dienaddukts XII, dessen Absorptionsspektrum dem entsprechenden Maleinsäureanhydrid-Addukt<sup>1)</sup> gleicht. In Dimethylformamid setzt sich dagegen II mit 2 Moll. Tetracyanäthylen um. Dabei wird das primär gebildete Dienaddukt XII als Azulene rasch elektrophil substituiert zum entsprechenden Tricyanvinyl-Derivat XIII. Diese Folgereaktion steht in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen<sup>16)</sup>, wonach in 1- bzw. 3-Stellung unsubstituierte Azulene in polaren Lösungsmitteln mit Tetracyanäthylen leicht unter Tricyanvinylierung reagieren.

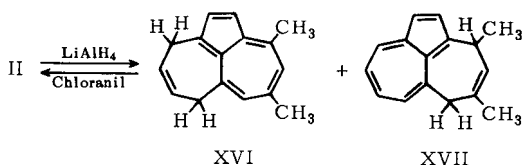
<sup>16)</sup> K. HAFNER und K.-L. MORITZ, Liebigs Ann. Chem. **656**, 40 (1962).

## REAKTIONEN VON II MIT NUCLEOPHILEN AGENZIEN

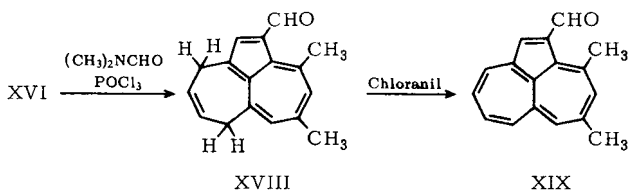
Während die Ergebnisse der elektrophilen Substitution und der Dienreaktionen von II darauf hindeuten, daß es sich bei diesem Kohlenwasserstoff um ein Azulen mit einer angegliederten, zweifach methylierten Dienbrücke in 1.8-Stellung (XIV) handelt, reagiert II mit nucleophilen Agenzien als 4.6-dimethyliertes Azulen mit einer Dien-



brücke in 1.8-Stellung gemäß XV. So vermag sich II mit *Lithiumalanat* unter partieller Reduktion des nicht-substituierten 7-Rings zur blauen Dihydroverbindung XVI umzusetzen, deren Absorptionsspektrum dem eines 1.4.6.8-Tetraalkyl-azulens gleicht. Nur in sehr geringer Menge entsteht auch bei dieser Umsetzung ein isomeres Produkt, bei dem es sich vermutlich um das im methylierten 7-Ring hydrierte Azulenderivat XVII handelt. Beide Verbindungen können leicht durch Dehydrierung mit Chloranil wieder in das Ausgangsprodukt II übergeführt werden.



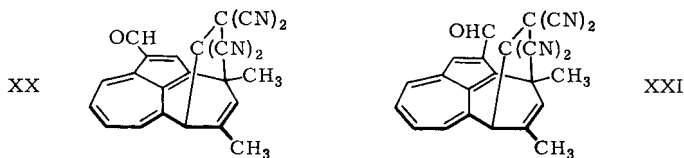
XVI läßt sich als Azulenderivat in der 2'-Stellung (3-Stellung des Azulens) durch VILSMEIER-Formylierung in den Aldehyd XVIII überführen, dessen Dehydrierung mit Chloranil das zu Va isomere 2'-Formyl-2.4-dimethyl-cyclopentadienoheptalen (XIX) ergibt. So ergänzt die Reaktionsfolge II  $\rightarrow$  XVI  $\rightarrow$  XVIII  $\rightarrow$  XIX die in 3'-Stellung erfolgende direkte elektrophile Substitution des Kohlenwasserstoffs II in willkommener Weise (s. S. 203).



Die *Absorptionsspektren* der beiden Aldehyde Va und XIX unterscheiden sich nicht, wohl dagegen die ihrer Dienaddukte mit Tetracyanäthylen (XX und XXI). Nach den

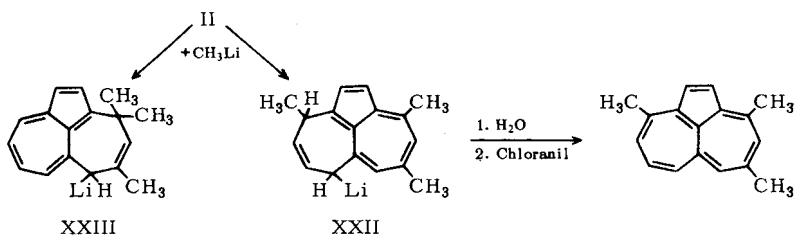


bekannten Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit der Lichtabsorption von Art und Stellung der Substituenten bei Azulenen sollte das Hauptabsorptionsmaximum eines 1.8-Dialkyl-2-formyl-azulens bei etwa  $665 \mu\mu$ , das eines 1.8-Dialkyl-3-formyl-azulens



dagegen bei etwa  $560 \mu\mu$  liegen<sup>16,17</sup>. In guter Übereinstimmung damit findet man das Hauptabsorptionsmaximum der Verbindung XX bei  $549 \mu\mu$  und das von XXI bei  $660 \mu\mu$ .

Auch *Methylithium* addiert sich an den nicht-substituierten 7-Ring von II unter Bildung der lithiumorganischen Verbindung XXII. Hydrolyse und Dehydrierung dieses Azulens-Derivats führen in guter Ausbeute zum 2.4.9-Trimethyl-cyclopenta-



dienoheptalen, dessen Konstitution durch sein Absorptionsspektrum bewiesen wird. Die daraus folgende Additionsrichtung der metallorganischen Komponente an II entspricht der theoretisch ermittelten Elektronendichteverteilung<sup>5-7</sup> in I, wonach der 2- und 9-Stellung die geringste Elektronendichte zukommt, so daß diese für nucleophile Angriffe bevorzugt sind. Auch bei der Darstellung von XXII entsteht in sehr geringer Menge ein zweites isomeres Azulens-Derivat, bei dem es sich nach seinem Absorptionsspektrum um die Verbindung XXIII handelt. Wie erwartet, läßt sich dieses Produkt nicht zum vollständig konjugierten System dehydrieren.

Die unterschiedliche Reaktivität der beiden 7-Ringe gegenüber *Dienophilen* einerseits und nucleophilen Agenzien andererseits dürfte auf dem induktiven Effekt der beiden Methylgruppen in 2- und 4-Stellung beruhen. Ebenso wie im Falle des 9.10-Dimethyl-anthracens nach Befunden von SAUER und Mitarbeitern<sup>18</sup>) die Bereitschaft zur

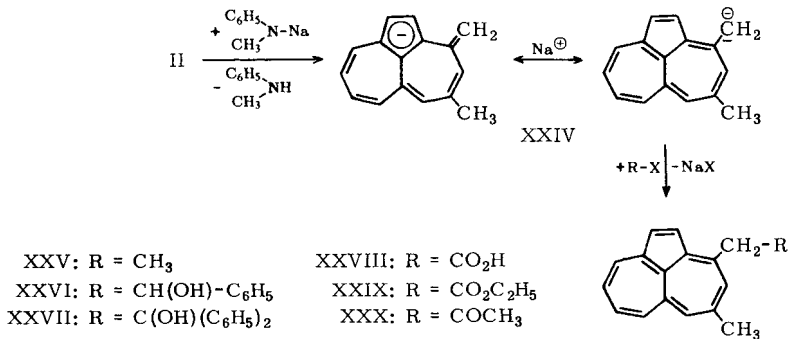
<sup>17</sup>) E. HEILBRONNER, in D. GINSBURG, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience Publ., Inc., New York 1959, S. 218 ff.; K. HAFNER und C. BERNHARD, *Liebigs Ann. Chem.* **625**, 108 (1959); M. SCHOLZ und W. TREIBS, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **65**, 120 (1961).

<sup>18</sup>) J. SAUER, D. LANG und A. MIELERT, *Angew. Chem.* **74**, 352 (1962).

DIELS-ALDER-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid gegenüber Anthracen bedeutsam gesteigert ist, trifft dies auch für den methylierten 7-Ring von II im Vergleich zum unsubstituierten 7-Ring zu. Umgekehrt überwiegt der elektrophile Charakter des letzteren den des substituierten Rings infolge geringerer Elektronendichte, so daß die Additionen nucleophiler Agenzien überwiegend an der unsubstituierten Dienbrücke eintreten.

Ebenso wie die Methylgruppen in 4.6- und 8-Stellung des Azulens, die Positionen geringster Elektronendichte des bicyclischen Systems, durch die positive Polarisierung des 7-Rings eine gewisse CH-Acidität besitzen und u. a. zum *Metall-Wasserstoff-Austausch* unter Bildung von 4.6- bzw. 8-Alkyliden-azuleniatsalzen<sup>3)</sup> befähigt sind, war auch von Methylgruppen in 2.4.7- und 9-Stellung von II ein solches Verhalten zu erwarten. Dabei sollten Methylgruppen in 2- und 9-Stellung in ihrer Acidität solche in 4- bzw. 7-Stellung aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichten in diesen Positionen übertreffen, nachdem ähnliche Unterschiede in der Reaktivität der Methylgruppen in 4- bzw. 8- und 6-Stellung des bicyclischen Azulens-Systems beobachtet wurden<sup>3)</sup>.

Tatsächlich reagiert II mit [*N*-Methyl-anilin]-natrium in ätherischer Lösung bereits bei  $-20^\circ$  unter Bildung der tiefroten Natriumverbindung XXIV, die oberhalb  $0^\circ$  rasch polymerisiert. Die Hydrolyse von XXIV führt in glatter Reaktion zum Ausgangskohlenwasserstoff zurück. Mit Methyljodid liefert das Natriumsalz das 2-Äthyl-4-methyl-cyclopentadienoheptalen (XXV), mit Benzaldehyd den sekundären Alkohol XXVI, mit Benzophenon den tertiären Alkohol XXVII, mit  $\text{CO}_2$  die Carbonsäure XXVIII, mit Chlorameisensäureäthylester deren Ester XXIX und mit Acetylchlorid das Keton XXX.

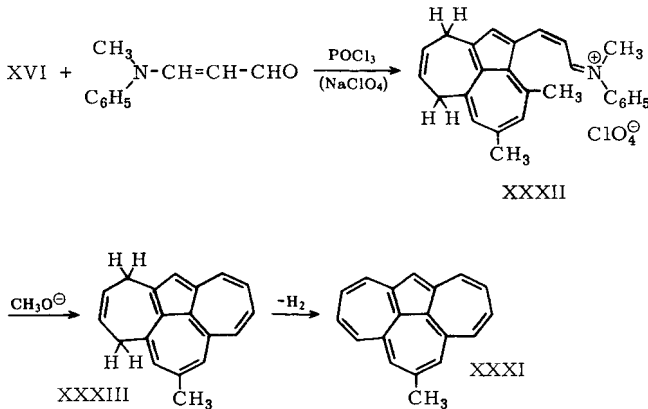


Die Konstitution des Natrium-Salzes XXIV und der aus diesem durch Umsetzung mit elektrophilen Agenzien gewonnenen Produkte XXV–XXX folgt aus den *NMR-Spektren* dieser Verbindungen.

Während das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs II für die Methylgruppe in 2-Stellung ein Protonensignal bei 8.1  $\tau$  und für die in 4-Stellung ein solches bei 8.34  $\tau$  aufweist<sup>19)</sup>, zeigen die Spektren des sek.- und tert.-Carbinols (XXVI bzw. XXVII) sowie das der Carbonsäure XXVIII nur noch das Protonensignal der 4-Methyl-Gruppe im Bereich zwischen 8.3–8.4  $\tau$  neben dem nach niedrigem Feld (7.2  $\tau$ ) verschobenen Signal der CH<sub>2</sub>-Gruppe in Position 2.

Die Reaktivität der Methylgruppe in 2-Stellung von II gegenüber elektrophilen Agenzien sowie die Möglichkeit der „indirekten“ elektrophilen Substitution der 2'-Stellung dieser Verbindung auf dem Umweg über die Dihydroverbindung XVI ermutigte uns zu *Versuchen zur Darstellung des tetracyclischen vollkonjugierten Kohlenwasserstoffs XXXI*, dem im Zusammenhang mit der Frage nach dem „aromatischen“ Charakter polycyclischer nicht-benzoider Systeme mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen Interesse zukommt.

Durch Umsetzung von XVI mit [*N*-Methyl-anilino]-acrolein in Gegenwart von POCl<sub>3</sub> erhielten wir in guter Ausbeute das Immonium-Salz XXXII. Dieses geht in Gegenwart von Natriummethylat leicht mit der benachbarten Methylgruppe in 2-Stellung eine intramolekulare Ringschlußreaktion unter Bildung des tetracyclischen Kohlenwasserstoffs XXXIII ein, der dabei in schwarzen Nadeln vom Schmp. 73–74° anfällt. Die Dehydrierung dieses Dihydroderivates zu XXXI führte jedoch bisher noch *nicht* zum Erfolg.



Herrn Professor Dr. K. ZIEGLER, Mülheim/Ruhr, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK und der DEGUSSA danken wir herzlich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. B. C. MCKUSICK, Du Pont de Nemours & Co., Wilmington/USA, danken wir für die Überlassung von Tetracyanäthylen.

<sup>19)</sup> E. G. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **624**, 47 (1959).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle *Schmelzpunkte* sind korrigiert. Für die Säulenchromatographie wurde *Aluminiumoxyd* (WOELM) verwendet. — Die *UV-Spektren* wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK2, die *IR-Spektren* mit einem BECKMAN-Spektralphotometer IR 4 aufgenommen.

### *Darstellung von Cyclopentadienoheptalen-Derivaten*

*2-Methyl-cyclopentadienoheptalen*. — In eine Lösung von 1.56 g (0.01 Mol) *4.8-Dimethyl-azulen*<sup>20)</sup> und 1.61 g (0.01 Mol) [*N-Methyl-anilino*]-*acrolein* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran wird unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung eine Mischung von 1.65 g (0.011 Mol) *POCl<sub>3</sub>* und 25 ccm absol. Tetrahydrofuran langsam eingetropft. Nach beendeter Umsetzung wird mit einer Lösung von 1.5 g (0.012 Mol) *NaClO<sub>4</sub>* in 50 ccm Methanol und anschließend mit Wasser versetzt. Dabei fällt das  $\langle\beta$ -[*4.8-Dimethyl-azulyl*-(1)-*vinyl*]-*N,N*-*dimethyl-ketimmonium-perchlorat* als grüner Kristallbrei aus, der mit Äther gewaschen und dann getrocknet wird. Ausbeute 2.6 g (65%); für die weitere Umsetzung braucht das Salz nicht gereinigt zu werden.

2.6 g des *Immonium-Salzes* werden in der früher beschriebenen Weise<sup>1)</sup> mit einer *Natrium-methylat*-Lösung (5 g Natrium in 100 ccm absol. Methanol) umgesetzt. Dabei wird das *Immonium-Salz* mittels eines Heißextraktors langsam in die siedende Lösung eingebracht. Die Reaktionstemperatur soll 100° nicht übersteigen. Nach beendeter Umsetzung wird die grüne methanol. Lösung mit Wasser versetzt und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge wäscht man mit 2*n* *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, dann mit Wasser und trocknet über *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand an *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther (60–70°) chromatographiert. Man erhält 320 mg (28%) als braunrote Kristalle vom Schmp. 80–81° (aus Methanol). — *Absorptionsmaxima* (in *n*-Hexan): 1120 (1.64), 1070 (1.62), 954 (1.94), 928 (1.99), 887 (1.93), 832 (2.02), 813 (2.03), 745 (1.92), 424 (2.64), 389 (4.16), 385 (4.13), 370 (4.06)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ).

$C_{15}H_{12}$  (192.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.56 H 6.29

*Trinitrobenzolat*: Schwarze Nadeln (aus Äthanol), die sich oberhalb 160° zersetzen.

$C_{21}H_{15}N_3O_6$  (405.4) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37 Gef. C 62.93 H 4.07 N 10.46

*4-Methyl-cyclopentadienoheptalen*. — Die Darstellung erfolgt analog der für das 2.4.7-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen beschriebenen Synthese<sup>2)</sup>. In eine Lösung von 4.2 g (0.03 Mol) *4-Methyl-azulen*<sup>20)</sup> in 50 ccm absol. Äther werden bei –30° unter Reinstickstoff und Rühren 50 ccm einer 0.65*m* ätherischen Lösung von [*N-Methyl-anilin*]-*natrium*<sup>21)</sup> eingetropft. Danach wird kurz auf 20° erwärmt, wobei das sehr unbeständige *Natrium*-[*4-methylen-azuleniat*] ausfällt. Dieses setzt man in ätherischer Suspension bei –70° mit 5.95 g (0.045 Mol) *Acetylacetaldehyd-dimethylacetal*<sup>22)</sup> um. Die blaue Lösung wird noch 1 Stde. bei 20° gerührt, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Phase wäscht man neutral, trocknet über *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* und chromatographiert nach Entfernung des Äthers den Rückstand an *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (basisch, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther (60–70°), wobei eine blauviolette Zone,

<sup>20)</sup> K. HAFNER und H. WELDES, Liebigs Ann. Chem. **606**, 90 (1957).

<sup>21)</sup> K. ZIEGLER, L. JAKOB, H. WOLLTHAN und A. WENZ, Liebigs Ann. Chem. **511**, 64 (1934).

<sup>22)</sup> W. FRANKE, R. KRAFT, D. TIETJEN und H. WEBER, Chem. Ber. **86**, 793 (1953).

die 2.9 g des eingesetzten 4-Methyl-azulens zurück liefert, eluiert wird. Petroläther/Äther (3:7) dient zur Elution von  $\gamma$ -Azulyl-(4)- $\beta$ -hydroxy-isovaleraldehyd-dimethylacetal, das dabei als blaues Öl (400 mg) gewonnen und ohne weitere Reinigung zum Heptalen-Derivat umgesetzt wird.

0.4 g (15 mMol) *Acetal* werden in 50 ccm absol. Äther mit 3.1 g (0.02 Mol)  $POCl_3$  15 Min. kräftig geschüttelt. Die grüne Lösung läßt man unter Eiskühlung in 2n NaOH einlaufen, wäscht die ätherische Phase neutral, trocknet über  $Na_2SO_4$  und chromatographiert nach Entfernung des Lösungsmittels den Rückstand an  $Al_2O_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther (60–70°). Neben 100 mg des eingesetzten Acetals erhält man 142 mg (68%, bez. auf umgesetztes Acetal) 4-Methyl-cyclopentadienoheptalen als braunrote Kristalle vom Schmp. 26–27° (gereinigt über das Trinitrobenzolat), die sehr autoxydationsempfindlich sind. — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 1140 (1.43), 1085 (1.41), 941 (1.87), 838 (1.91), 822 (1.92), 753 (1.81), 458 (2.36), 393 (4.08), 388 (4.02), 372 (3.96)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ).

$C_{15}H_{12}$  (192.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 91.21 H 8.37

*Trinitrobenzolat*: Feine, schwarze Nadeln, die sich oberhalb 170° zersetzen.

$C_{21}H_{15}N_3O_6$  (405.4) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37 Gef. C 62.79 H 3.99 N 10.35

2-Methyl-4-phenyl-cyclopentadienoheptalen. — Analog dem 2-Methyl-Derivat von I aus 4.8-Dimethyl-6-phenyl-azulen<sup>23</sup>, [*N*-Methyl-anilino]-acrolein und  $POCl_3$  nebst anschließender Umsetzung des zunächst entstehenden Immonium-Salzes mit methanol. *Natriummethylat*-Lösung. Braunviolette Kristalle vom Schmp. 89–90° (aus Äthanol); Ausbeute 26% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 1118 (1.76), 1068 (1.76), 927 (2.14), 892 (2.08), 829 (2.15), 813 (2.16), 749 (2.04), 465 (2.85), 435 (2.95), 394 (4.16), 388 (4.14), 376 (4.15)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ).

$C_{21}H_{16}$  (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.58 H 6.34

*Trinitrobenzolat*: Schwarze Nadeln vom Schmp. 164–165° (aus Äthanol).

$C_{27}H_{19}N_3O_6$  (481.5) Ber. C 67.35 H 3.98 N 8.73 Gef. C 67.86 H 4.07 N 8.58

2-Methyl-4-methoxy-cyclopentadienoheptalen<sup>12</sup>. — Analog dem 2-Methyl-Derivat von I aus 4.8-Dimethyl-6-methoxy-azulen<sup>23</sup>, [*N*-Methyl-anilino]-acrolein und  $POCl_3$  nebst anschließender Umsetzung des zunächst entstehenden Immonium-Salzes mit methanol. *Natriummethylat*-Lösung. Hellbraune Blättchen vom Schmp. 94° (aus Äthanol); Ausbeute 42% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 973 (1.68), 930 (1.70), 847 (2.06), 823 (2.09), 780 (2.06), 749 (2.15), 733 (2.14), 677 (2.04), 448 (3.03), 438 (2.59), 420 (3.00), 390 (4.10), 386 (4.07), 373 (4.13)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ).

$C_{16}H_{14}O$  (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 Gef. C 86.12 H 6.24

*Trinitrobenzolat*: Graugrüne Nadeln vom Schmp. 166° (aus Äthanol).

$C_{22}H_{17}N_3O_7$  (435.4) Ber. N 9.65 Gef. N 9.67

3'.2.4-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen<sup>12</sup>. — Darstellung analog dem 2-Methyl-Derivat von I aus 2.4.6.8-Tetramethyl-azulen<sup>23</sup>, [*N*-Methyl-anilino]-acrolein und  $POCl_3$  nebst anschließender Umsetzung des zunächst entstehenden Immonium-Salzes mit methanol. *Natrium-*

<sup>23</sup> K. HAFNER und H. KAISER, Liebigs Ann. Chem. **618**, 140 (1958).

*methylat*-Lösung. Braunrote Blättchen vom Schmp. 74° (aus Äthanol); Ausbeute 14% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 1038 (1.45), 906 (1.88), 897 (1.96), 732 (1.87), 464 (2.41), 455 (2.30), 432 (2.75), 393 (4.15), 381 (4.10) m $\mu$  (log  $\epsilon$ ).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.35 H 7.61 Mol.-Gew. 217

*Trinitrobenzolat*: Graugrüne Nadeln vom Schmp. 217° (aus Äthanol).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (433.4) Ber. N 9.70 Gef. N 9.72

*2'.2.4-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen*. — 19.8 g (0.1 Mol) *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd*-(1)<sup>24</sup> werden in 110 ccm Äthanol gelöst und mit 38 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird mit 400 ccm Äthanol verdünnt, langsam in eine auf 220° erhitzte Lösung von 29 g *KOH* in 120 ccm Diäthylenglykol eingetropf und das sich dabei bildende Azulen-Derivat zusammen mit dem Äthanol abdestilliert. Aus dem Destillat isoliert man nach Chromatographie an *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther 6 g (33%) *1.4.6.8-Tetramethyl-azulen* als blaue Kristalle vom Schmp. 50–51° (aus Methanol). — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 689 (107), 627 (335), 600 (383), 576 (441), 563 (415) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.03 H 8.42

*Trinitrobenzolat*: Violette Kristalle vom Schmp. 187–188° (aus Äthanol).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (397.4) Ber. C 60.45 H 4.82 N 10.58 Gef. C 60.64 H 4.90 N 10.58

Analog der Darstellung des 2-Methyl-Derivats von I erhält man aus *1.4.6.8-Tetramethyl-azulen*, [*N-Methyl-anilino*]-*acrolein* und *POCl<sub>3</sub>* nebst nachfolgender Umsetzung des zunächst entstehenden Immonium-Salzes mit methanol. *Natriummethylat*-Lösung *2'.2.4-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen* als rotbraunes Öl, das sich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe löst. — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 1050 (1.52), 880 (1.97), 796 (2.05), 468 (2.56), 435 (2.78), 395 (4.11), 380 (4.06) m $\mu$  (log  $\epsilon$ ).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 90.88 H 7.56

*Trinitrobenzolat*: Grüne Nadeln vom Schmp. 212–213° (aus Äthanol).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (433.4) Ber. C 63.73 H 4.42 N 9.70 Gef. C 63.48 H 4.37 N 9.86

*2'.3'.2.4-Tetramethyl-cyclopentadienoheptalen*. — Durch Formylierung von *2.4.6.8-Tetramethyl-azulen*<sup>23</sup> mit *POCl<sub>3</sub>*/Dimethylformamid, in der für den *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd*-(1)<sup>24</sup> beschriebenen Weise, erhält man 93% d. Th. *2.4.6.8-Tetramethyl-azulen-aldehyd*-(1) in roten Kristallen vom Schmp. 110–111° (aus Äthanol). — *Absorptionsmaximum* (in n-Hexan): 508 (604) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O (212.3) Ber. C 84.86 H 7.60 O 7.54 Gef. C 84.75 H 7.60 O 7.92

Diesen *Aldehyd* überführt man, in der voranstehend für die Darstellung des *1.4.6.8-Tetramethyl-azulens* beschriebenen Weise, in das *Hydrazon* und unterwirft dieses der *Wolff-Kishner-Reduktion*. Man erhält 62% d. Th. *1.2.4.6.8-Pentamethyl-azulen* in blauen Blättchen vom Schmp. 73–74° (aus Methanol). — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 670 (84), 650 (126), 608 (298), 593 (336), 562 (387) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub> (198.3) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.33 H 8.92

<sup>24</sup> K. HAFNER und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **625**, 108 (1959).

*Trinitrobenzolat*: Schwarze Nadeln vom Schmp. 205—206° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{21}N_3O_6$  (411.4) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.32 H 5.02 N 10.42

Analog der Darstellung des 2-Methyl-Derivats von I erhält man aus 1.2.4.6.8-Pentamethylazulen, [*N*-Methyl-anilino]-acrolein und  $POCl_3$  nebst nachfolgender Umsetzung des zunächst entstehenden Immonium-Salzes mit methanol. *Natriummethylat*-Lösung 2'.3'.2.4-Tetramethylcyclopentadienoheptalen als rotbraune Nadeln vom Schmp. 58—59° (aus Methanol); Ausbeute 30% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 790 (1.97), 477 (2.64), 445 (2.77), 397 (4.10), 384 (4.05)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ).

$C_{18}H_{18}$  (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.16 H 7.83

2'-Methyl-3-isopropyl-cyclopentadienoheptalen. — Die Darstellung erfolgt analog der des 2-Methyl-Derivats von I aus Guajazulen, [*N*-Methyl-anilino]-acrolein und  $POCl_3$  nebst nachfolgender Umsetzung des zunächst entstehenden Immonium-Salzes mit methanol. *Natriummethylat*-Lösung. Rotbraune Kristalle vom Schmp. 43—44° (aus Methanol). — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 1175 (1.18), 992 (1.70), 859 (1.79), 777 (1.71), 466 (2.24), 394 (4.24), 381 (4.13)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ).

$C_{18}H_{18}$  (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.37 H 7.41

*Trinitrobenzolat*: Grüne Kristalle vom Schmp. 181—182° (aus Äthanol).

$C_{24}H_{21}N_3O_6$  (447.4) Ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39 Gef. C 64.85 H 4.79 N 9.33

#### Reaktionen der Cyclopentadienoheptalene mit elektrophilen Agenzien

*Formylierung von 2.4-Dimethyl-cyclopentadienoheptalen*<sup>1)</sup> (II): Zu einer Lösung von 6.2 g (0.03 Mol) II in 60 ccm Dimethylformamid + 120 ccm absol. Benzol tropft man bei 20° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 4.9 g (0.033 Mol)  $POCl_3$ . Die tiefrote Lösung wird in 180 ccm eisgekühlte 2n NaOH eingegossen und diese Mischung mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten  $CH_2Cl_2$ -Auszüge wäscht man mit Wasser neutral, trocknet über  $Na_2SO_4$  und chromatographiert nach Entfernen des Lösungsmittels den krist. braunen Rückstand mit Äther an  $Al_2O_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe II). Dabei eluiert man zunächst eine geringe Menge II. Die zweite, schmale rotbraune Zone liefert 0.5 g (7%) Aldehyd Vb als braunes Öl. — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 686 (2.16), 483 (3.61), 464 (3.68), 445 (3.61), 399 (4.02)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ). — *IR-Spektrum* (in KBr): 1665  $cm^{-1}$  (CO).

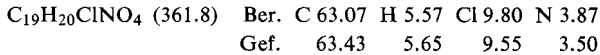
$C_{17}H_{14}O$  (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 O 6.83 Gef. C 86.22 H 6.05 O 7.42

Eine dritte, breite braungrüne Zone liefert 4.2 g (60%) Aldehyd Va als fast schwarze, quaderförmige Kristalle vom Schmp. 160—161° (aus Glykolmonomethyläther; Lit.<sup>1)</sup> 162°). — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 978 (2.16), 865 (2.51), 769 (2.53), 712 (2.39), 466 (3.79), 439 (3.70), 402 (4.05), 387 (4.00), 364 (3.92)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ). — *IR-Spektrum* (in KBr): 1657  $cm^{-1}$  (CO).

$C_{17}H_{14}O$  (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 O 6.83 Gef. C 86.96 H 6.05 O 7.20

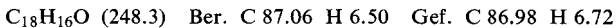
*N.N.2.4-Tetramethyl-cyclopentadienoheptalen-aldimmonium-perchlorate* (IXa und b). — In eine Lösung von 2.1 g (0.01 Mol) II in 25 ccm Dimethylformamid tropft man bei 20° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Mischung von 1.65 g (0.011 Mol)  $POCl_3$  und 5 ccm Dimethylformamid. Nach ca. 15 Min. wird die rote Lösung in 150 ccm Eiswasser gegossen und dazu eine Lösung von 1.5 g (0.012 Mol)  $NaClO_4$  in 50 ccm Wasser gegeben. Dabei fällt das

Gemisch der isomeren Immonium-Salze als Kristallbrei aus. Man erhält 2,4 g (66%) feinkristallines, rotbraunes Pulver, das sich aus Ameisensäure/Eisessig (1:5) umkristallisieren läßt. Eine Trennung der beiden Isomeren gelingt auf diesem Wege nicht.

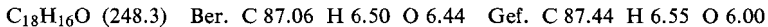


*Hydrolyse:* Aus dem Immoniumsalz-Gemisch in Aceton erhält man mit  $2n$  NaOH die beiden Aldehyde *Va* und *b*.

*Acetylierung von 2,4-Dimethyl-cyclopentadienoheptalen*<sup>1)</sup> (*II*): 4,1 g (0,02 Mol) *II* werden mit 8,2 g (0,03 Mol)  $\text{HgCl}_2$  in 60 ccm Acetanhydrid 5–10 Min. auf  $110^\circ$  erwärmt. Dabei färbt sich die zunächst grüne Lösung braungrün. Man versetzt mit 150 ccm Äther und läßt diese Mischung in 150 ccm eisgekühlte  $2n$  NaOH einlaufen. Die ätherische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels der braunschwarze krist. Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Äther chromatographiert. Dabei lassen sich drei Zonen eluieren: Die voranlaufende rotbraune Zone liefert 100 mg (2%) *Keton VIb* als braunes zähes Öl. — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 1025 (1,54), 890 (1,97), 790 (2,08), 499 (2,87), 395 (4,02), 378 (3,96)  $\text{m}\mu$  (log  $\epsilon$ ). — *IR-Spektrum* (in KBr):  $1660 \text{ cm}^{-1}$  (CO).

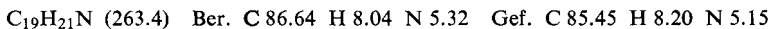


Die zweite, braungrüne Zone ergibt 1,5 g (30%) *Keton VIa* als schwarze Nadeln vom Schmp.  $150\text{--}151^\circ$  (aus Glykolmonomethyläther). — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 983 (2,10), 865 (2,47), 768 (2,50), 710 (2,36), 462 (3,70), 438 (3,67), 400 (4,08), 386 (4,03), 364 (3,96)  $\text{m}\mu$  (log  $\epsilon$ ). — *IR-Spektrum* (in KBr):  $1640 \text{ cm}^{-1}$  (CO).

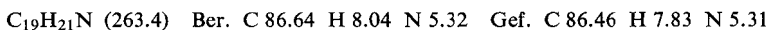


Die dritte, nachlaufende braune Zone liefert ca. 150 mg eines dunkelbraunen, unbeständigen Öls, dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

*Aminomethylierung von II:* a) Eine Lösung von 2,1 g (0,01 Mol) *II*, 0,3 g (0,01 Mol) *Paraformaldehyd*, 0,5 g (0,005 Mol) *N.N.N'.N'-Tetramethyl-diaminomethan* und 2 ccm *Eisessig* in 100 ccm Benzol wird 24 Stdn. gekocht. Danach extrahiert man mehrmals mit  $2n$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , macht die vereinigten sauren Auszüge mit  $2n$  NaOH alkalisch und extrahiert mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand chromatographiert man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch Aktiv.-Stufe II) mit Benzol. Dabei lassen sich zwei grüne Zonen eluieren. Die voranlaufende liefert 0,2 g (8%) der *Mannich-Base VIIb* als braunes Öl. — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 780 (2,12), 735 (2,11), 450 (2,48), 391 (4,08), 376 (4,02)  $\text{m}\mu$  (log  $\epsilon$ ).



Die nachlaufende Zone ergibt 2,2 g (85%) der *Mannich-Base VIIa* als braunes Öl. — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 1030 (1,59), 894 (1,99), 795 (2,06), 730 (2,00), 456 (2,48), 397 (4,06), 383 (4,03)  $\text{m}\mu$  (log  $\epsilon$ ).



Die beiden MANNICH-Basen sind nicht sehr beständig. Im Verlauf weniger Tage gehen sie in polymere Produkte über.



b) In eine Lösung von 1.1 g (0.003 Mol) des Gemisches der *Immoniumsalze IXa und b* in 50 ccm absol. Methylenchlorid tropft man unter Rühren und Reinststickstoff 24 ccm einer 0.25 *m* ätherischen Lösung von *Lithiumalanat*. Nach ca. 5 Min. wird unter Eiskühlung mit 50 ccm Methanol, anschließend mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und danach mit 2*n* NaOH alkalisch gemacht. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in der unter a) beschriebenen Weise. Man erhält hierbei die Basen VIIa und b im Verhältnis 10:1 (Ausbeute 85–90% d. Th.); Absorptionsspektren und Analysen entsprechen den nach a) erhaltenen Verbindungen.

*Quartärsalze Xa und b*. — Zur Darstellung werden die reinen *Mannich-Basen VIIa und b* in Äther gelöst und mit *Methyljodid* bei 0° umgesetzt. Dabei kristallisieren die Ammoniumsalze nach einigen Stunden aus. Man erhält das *3'-Trimethylammoniummethyl-2.4-dimethyl-cyclopentadienoheptalen-jodid (Xa)* als gelbes, feinkristallines Pulver, das sich oberhalb 170° zersetzt; Ausbeute 96% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in Methanol): 975 (2.01), 855 (2.39), 765 (2.44), 705 (2.34), 440 (2.84), 389 (4.06), 371 (4.01) m $\mu$  (log  $\epsilon$ ).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>JN (405.3) Ber. C 59.26 H 5.97 J 31.31 N 3.46  
Gef. 58.20 5.74 30.30 3.30

Das isomere *Ammoniumsalz Xb* wird als grünelbes, feinkristallines Pulver erhalten. — *Absorptionsmaxima* (in Methanol): 751, 700, 447, 388, 372 m $\mu$  (qualitativ).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>JN (405.3) Ber. J 31.31 Gef. J 30.20

Die beiden Salze Xa und b sind nur unterhalb 0° wenige Tage beständig.

*Reduktion von Xa*: In eine Lösung von 100 mg (0.25 mMol) *Jodmethylat Xa* in 25 ccm absol. Methanol + 25 ccm Methylenchlorid trägt man unter Rühren 19 mg (0.5 mMol) *NaBH<sub>4</sub>* ein und kocht 45 Min. Nach Zugabe von 20 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels der Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther chromatographiert. Man erhält 5.2 mg (9.6 %) braune Kristalle vom Schmp. 73–74° (aus Äthanol), die nach ihrem Absorptionsspektrum mit dem auf S. 205 beschriebenen *3'.2.4-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen*<sup>12)</sup> (Schmp. 74°) identisch sind (Mischprobe 72–74°).

*Umsetzung der Aldehyde Va und b mit Methylmagnesiumjodid*: a) Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 100 mg *Magnesium*-Spänen und CH<sub>3</sub>J in Äther tropft man eine Lösung von 500 mg *Va* in 100 ccm absol. Äther. Der zunächst ausfallende braunrote Niederschlag löst sich rasch wieder. Nach ca. 30 Min. versetzt man die grüne Lösung mit 50 ccm Methanol, anschließend mit Wasser, wäscht die ätherische Phase neutral und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Entfernung des Äthers wird der braune, ölige Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Äther chromatographiert. Man erhält 500 mg (94%) *3'-[ $\alpha$ -Hydroxy-äthyl]-2.4-dimethyl-cyclopentadienoheptalen (VIIIa)* als braune Kristalle vom Schmp. 98–100°. — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 1035 (1.69), 898 (2.10), 800 (2.17), 731 (2.05), 460 (2.44), 396 (4.17), 379 (4.11) m $\mu$  (log  $\epsilon$ ).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 O 6.39 Gef. C 85.61 H 7.37 O 6.47

b) *2'-[ $\alpha$ -Hydroxy-äthyl]-2.4-dimethyl-cyclopentadienoheptalen (VIIIb)* wird aus *Vb* analog der Darstellung von VIIIa erhalten. Grünbraunes Öl, das auch unterhalb –20° nur wenige Stunden beständig ist und sich beim Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktiv.-Stufe IV)

mit Äther rasch zersetzt. — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 735, 696, 450, 389, 378  $\mu$  (qu litativ).

*Reduktion von VIa*: Zu 30 ccm einer 0.27 *m* äther. Lösung von *Lithiumalanat* tropft man unter Rühren und Reinststickstoff eine Lösung von 1 g (0.04 Mol) *VIa* in 100 ccm absol. Äther. Nach ca. 5 Min. versetzt man mit 50 ccm Methanol und anschließend mit Wasser. Die ätherische Phase wird neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach Entfernung des Äthers der Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Äther chromatographiert. Man erhält 610 mg (60%) *VIIIa* als braune Kristalle vom Schmp. 98–100°, die mit dem voranstehenden Umsetzungsprodukt aus *Va* und  $\text{CH}_3\text{MgI}$  nach Mischprobe (97–99°), Absorptionsspektrum und Analyse identisch sind.

*Bestimmung des  $H_0$ -Wertes von II\**: Zur Bestimmung des *Verteilungskoeffizienten K* wurde ein bestimmtes Volumen einer *Stammlösung von II* in *n*-Hexan mit dem gleichen Vol. *wäßriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$*  bekannter Konzentration bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichts geschüttelt. Dabei wurde vorher die Säure mit *n*-Hexan, das *n*-Hexan mit ca. 50-proz. Schwefelsäure gesättigt. Nach 1 und 2 Min. Ausschütteldauer wurde jeweils die optische Dichte  $D_1$  der Hexanphase bestimmt und aus ihr, zusammen mit der optischen Dichte  $D_0$  der Stammlösung, *K* berechnet.

$$K = \frac{D_1}{D_0 - D_1} = \frac{c_1}{c_0 - c_1}$$

Aus den Werten der nachfolgenden Tabelle ergibt sich der  $H_0$ -Wert zu –4.14 bis –4.17.

% $\text{H}_2\text{SO}_4$	log <i>K</i> nach 1 Min.	2 Min.
60.1	–0.352	–0.422
59.9	–0.279	–0.343
57.2	+0.403	+0.320

*Umsetzung von II mit Tetracyanäthylen*: a) Zu 1.03 g (5 mMol) *II* in 100 ccm Petroläther (60–70°) tropft man eine Lösung von 0.64 g (5 mMol) *Tetracyanäthylen* in 15 ccm Essigester. Dabei färbt sich die zunächst grüne Lösung von *II* rasch blau, und das *Dienaddukt XII* fällt als blauer Niederschlag aus. Man erhält 1.55 g (93%) *XII* als tiefblaue Blättchen, die sich oberhalb 185° unter Braunfärbung zersetzen. Die Verbindung läßt sich durch Umfällen aus Essigester/Petroläther (1:2) reinigen. — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 708 (97), 643 (338), 610 (440), 590 (474), 572 (444)  $\mu$ . ( $\epsilon$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4$  (334.4) Ber. C 79.02 H 4.22 N 16.76  
Gef. 78.96 4.19 16.67 Mol.-Gew. 331

b) Zu 1.03 g (5 mMol) *II* in 50 ccm Dimethylformamid tropft man eine Lösung von 1.28 g (10 mMol) *Tetracyanäthylen* in 15 ccm Essigester. Dabei färbt sich die zunächst grüne Lösung rasch tiefblau und nach einigen Stunden rot. Man versetzt mit Wasser und extrahiert mit Methylenchlorid. Die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phasen werden mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibende dunkelrote Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe IV) mit Essigester chromatographiert. Man erhält 1.8 g (82%)

\* Nach PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER und S. WEBER, *Helv. chim. Acta* **32**, 574 (1949).

3'-Tricyanvinyl-Derivat XIII als violette Kristalle, die sich oberhalb 190° unter HCN-Entwicklung zersetzen. — *Absorptionsmaximum* (in Dimethylformamid): 487 m $\mu$ .

C<sub>27</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub> (435.4) Ber. C 74.47 H 3.01 N 22.52 Gef. C 75.10 H 3.65 N 21.79

### Reaktionen von II mit nucleophilen Agenzien

*Reduktion von II mit Lithiumalanat*: In eine Lösung von 0.5 g (2.5 mMol) II in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren und Reinststickstoff 10 ccm einer 0.27 m äther. LiAlH<sub>4</sub>-Lösung und erwärmt 5 Stdn. auf 55°. Danach versetzt man unter Eiskühlung mit 50 ccm Methanol und anschließend mit 20 ccm 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die blaue ätherische Phase wird neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das nach Entfernung des Lösungsmittels zurückbleibende sehr unbeständige, blaue Öl an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther (60–70°) chromatographiert. Aus dem Eluat der voranlaufenden blauen Zone läßt sich in geringer Menge ein blaues Öl (vermutlich die Verbindung XVII) isolieren. — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 736, 664, 613 m $\mu$ .

Die nachlaufende blaue Zone liefert 450 mg (90%) 2,4-Dimethyl-6,9-dihydro-cyclopentadienoheptalen (XVI) als unbeständiges blaues Öl. — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 696, 632, 605, 582 m $\mu$ .

*Trinitrobenzolat*: Lange, schwarze Nadeln (aus Äthanol), die sich oberhalb 140° zersetzen.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (421.4) Ber. C 62.70 H 4.54 N 9.97 Gef. C 63.13 H 4.72 N 9.86

*Dehydrierung*: Das Gemisch der Dihydroverbindungen XVI und XVII wird mit Chloranil in Benzol bei 65° im Laufe von 7 Stdn. zu II umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhält man II in 78-proz. Ausbeute zurück (Mischprobe).

*2'-Formyl-2,4-dimethyl-6,9-dihydro-cyclopentadienoheptalen (XVIII)*. — Zu 4.2 g (0.02 Mol) XVI in 75 ccm Dimethylformamid tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Mischung von 3.3 g (0.022 Mol) POCl<sub>3</sub> und 5 ccm Dimethylformamid. Nach ca. 10 Min. wird die rote Lösung in 200 ccm eisgekühlte 2n NaOH eingegossen und die wäßrige Lösung mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformlösungen werden neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand chromatographiert man an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther (60–70°)/Äther (2:3). Dabei lassen sich drei Zonen eluieren: je eine schmale blaugrüne sowie eine braunrote voranlaufende Zone und eine violette nachlaufende Zone, deren Eluat 1.1 g (23%) des Aldehyds XVIII in schwarzvioletten Nadeln vom Schmp. 123–124° (aus Petroläther) liefert. — *Absorptionsmaximum* (in n-Hexan): 548 (640) m $\mu$  ( $\epsilon$ ). — *IR-Spektrum* (in KBr): 1630 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O (236.3) Ber. C 86.40 H 6.83 O 6.77 Gef. C 86.15 H 6.94 O 7.00

Aus der mittleren braunroten Zone konnten 1.2 g (25%) eines isomeren Aldehyds als schwarzviolette Kristalle vom Schmp. 90–91.5° gewonnen werden. Die Konstitution dieser Verbindung wurde noch nicht aufgeklärt. — *Absorptionsmaximum* (in n-Hexan): 580 (542) m $\mu$  ( $\epsilon$ ). — *IR-Spektrum* (in KBr): 1624 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O (236.3) Ber. C 86.40 H 6.83 O 6.77 Gef. C 86.54 H 6.84 O 6.48

*2'-Formyl-2,4-dimethyl-cyclopentadienoheptalen (XIX)*. — 260 mg (1.1 mMol) XVIII werden mit 300 mg (1.2 mMol) Chloranil in 100 ccm Benzol 8 Stdn. auf 65° erwärmt. An-

schließend wird die grüne Mischung mehrmals mit 4-proz. Kalilauge, dann mit Wasser neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Benzol chromatographiert. Man erhält 170 mg (66%) XIX als schwarze Nadeln vom Schmp.  $144-145^\circ$  (aus Glykolmonomethyläther). — *Absorptionsmaxima* (in Benzol): 972 (2.14), 861 (2.47), 771 (2.50), 710 (2.38), 473 (3.44), 448 (3.56), 400 (4.22), 384 (4.08)  $\mu\text{m}$  (log  $\epsilon$ ). — *IR-Spektrum* (in KBr):  $1633\text{ cm}^{-1}$  (CO).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$  (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 O 6.83 Gef. C 86.63 H 6.14 O 7.17

*Dienaddukt XX des Aldehyds Va*: 400 mg (1.7 mMol) *Va* in 100 ccm Äther + 50 ccm Essigester werden mit einer Lösung von 220 mg (1.7 mMol) *Tetracyanäthylen* in 15 ccm Essigester umgesetzt. Dabei fällt XX in dunkelvioioletten Blättchen an, die sich oberhalb  $190^\circ$  zersetzen; Ausbeute 500 mg (85%). — *Absorptionsmaximum* (in Dimethylformamid): 549 (614)  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$  (362.4) Ber. C 76.23 H 3.89 N 15.46 O 4.42  
Gef. 76.04 3.91 15.28 4.93

*Dienaddukt aus der Acetylverbindung VIa*: Es wird analog dem voranstehenden Addukt mit *Tetracyanäthylen* als dunkelblaue Blättchen erhalten, die sich oberhalb  $200^\circ$  zersetzen; Ausbeute 90% d. Th. — *Absorptionsmaximum* (in Dimethylformamid): 553 (597)  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$  (376.4) Ber. C 76.58 H 4.28 N 14.89 O 4.25  
Gef. 76.15 4.64 14.92 4.48

*Dienaddukt XXI des Aldehyds XIX*: Darstellung analog XX. Grüne Blättchen, die sich oberhalb  $140^\circ$  violett färben und sich bei  $210^\circ$  zersetzen; Ausbeute 75% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in Dimethylformamid): 720 (380), 660 (695), 628 (678)  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$  (362.4) Ber. C 76.23 H 3.89 N 15.46 O 4.42  
Gef. 76.31 4.04 15.28 4.87

*Umsetzung von II mit Methylithium*: Zu einer Lösung von 2.1 g (0.01 Mol) *II* in 100 ccm absol. Äther tropft man bei  $20^\circ$  unter Rühren und Reinststickstoff 14 ccm 0.85 *m* äther.  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung. Nach 1 Stde. wird unter Eiskühlung mit 10 ccm Methanol versetzt und danach mit 20 ccm 2 *n*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die grünblaue organische Phase wäscht man neutral, trocknet sie über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernt den Äther. Der ölige Rückstand wird an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther ( $60-70^\circ$ ) chromatographiert. Man erhält 1.9 g (90%) blaues, unbeständiges Öl, das sich durch wiederholte Chromatographie in zwei Fraktionen auftrennen läßt. Aus der voranlaufenden Zone isoliert man in geringer Menge das *Hydrolyseprodukt von XXIII* als unbeständiges blaues Öl. — *Absorptionsmaxima* (in *n*-Hexan): 725, 658, 614  $\mu\text{m}$ .

*Trinitrobenzolat*: Schwarze Nadeln vom Schmp.  $115-116^\circ$  (aus Äthanol).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$  (435.4) Ber. C 63.44 H 4.86 N 9.65 Gef. C 63.40 H 4.96 N 9.93

Die nachlaufende breite Zone liefert das Hydrolyseprodukt von XXII, 2,4,9-*Trimethyl-6,9-dihydro-cyclopentadienoheptalen*, als unbeständiges blaues Öl. — *Absorptionsmaxima* (in *n*-Hexan): 696, 630, 603, 582  $\mu\text{m}$ .

*Trinitrobenzolat*: Violette Nadelchen (aus Äthanol); Schmp.  $143-146^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$  (435.4) Ber. C 63.44 H 4.86 N 9.65 Gef. C 63.67 H 4.69 N 9.81

2.4.9-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen. — 330 mg (1.5 mMol) XXII werden mit 390 mg (1.6 mMol) Chloranil in 100 ccm Benzol 7 Std. auf 65° erwärmt und, wie für XIX (S. 211) beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 240 mg (73 %) 2.4.9-Trimethyl-cyclopentadienoheptalen als grüne Kristalle vom Schmp. 84–85° (aus Methanol). — *Absorptionsmaxima* (in n-Hexan): 1004 (1.85), 967 (1.88), 868 (2.20), 850 (2.21), 770 (2.27), 700 (2.17), 444 (1.93), 417 (2.96), 392 (4.14), 373 (4.06) m $\mu$  (log  $\epsilon$ ).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.56 H 7.24 Mol.-Gew. 224

*Trinitrobenzolat*: Feine schwarze Nadeln (aus Äthanol), die sich oberhalb 170° zersetzen.

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (433.4) Ber. C 63.73 H 4.42 N 9.70 Gef. C 63.79 H 4.54 N 9.79

*Umsetzung von II mit [N-Methyl-anilin]-natrium*: In einer Rührfritte<sup>25)</sup> läßt man bei –25° zu einer Lösung von 500 mg (2.5 mMol) II in 50 ccm absol. Äther unter Rühren und Reinstickstoff 10 ccm 0.5 m äther. Lösung von [N-Methyl-anilin]-natrium<sup>21)</sup> tropfen. Dabei färbt sich die grüne Lösung durch Bildung des nur unterhalb 0° beständigen Natrium-[2-methylen-4-methyl-cyclopentadienoheptaleniats] (XXIV) rasch rot. Bei 20° fällt ein schwarzer Niederschlag aus, der in Äther oder Tetrahydrofuran unlöslich ist. — Mit Methanol oder Wasser wird XXIV unter Rückbildung von II hydrolysiert.

2-Äthyl-4-methyl-cyclopentadienoheptalen (XXV). — 1 g (5 mMol) II wird wie voranstehend in XXIV übergeführt und bei –40° mit 2.84 g (0.02 Mol) Methyljodid umgesetzt. Man läßt langsam auf 20° erwärmen und hydrolysiert nach ca. 90 Min. mit Wasser. Die organische Phase wäscht man mit 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann mit Wasser, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt den Äther. Der Rückstand wird an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther (60–70°) chromatographiert. Man erhält 500 mg (45 %) XXV als braune Kristalle vom Schmp. 56–58° (aus Methanol). — *Absorptionsmaxima* (in Hexan): 1060 (1.66), 910 (2.06), 803 (2.12), 742 (2.01), 454 (2.28), 423 (2.80), 392 (4.17), 374 (4.11) m $\mu$  (log  $\epsilon$ ).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.04 H 7.64

*Trinitrobenzolat*: Schwarze Nadeln vom Schmp. 181–182° (aus Äthanol).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (433.4) Ber. C 63.73 H 4.42 N 9.70 Gef. C 63.39 H 4.42 N 10.04

2-[ $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-4-methyl-cyclopentadienoheptalen (XXVI). — Darstellung analog dem voranstehenden XXV aus XXIV mit Benzaldehyd. Braune Kristalle vom Schmp. 158–160° (aus Glykolmonomethyläther); Ausbeute 48 % d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in Essigester): 1050 (1.64), 915 (2.04), 809 (2.10), 735 (2.01), 452 (2.43), 393 (4.11), 376 (4.05) m $\mu$  (log  $\epsilon$ ).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O (312.4) Ber. C 88.43 H 6.45 O 5.12 Gef. C 87.97 H 6.12 O 5.92

2-[ $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -diphenyl-äthyl]-4-methyl-cyclopentadienoheptalen (XXVII). — Darstellung analog XXV aus XXIV und Benzophenon. Rotbraune Blättchen vom Schmp. 188–189° (aus Glykolmonomethyläther); Ausbeute 50 % d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in Essigester): 1090 (1.76), 1050 (1.78), 915 (2.16), 810 (2.20), 745 (2.09), 449 (2.54), 422 (2.94), 392 (4.20), 372 (4.14) m $\mu$  (log  $\epsilon$ ).

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O (388.5) Ber. C 89.65 H 6.23 O 4.12 Gef. C 89.08 H 6.46 O 4.41

<sup>25)</sup> K. HAFNER, A. STEPHAN und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **650**, 42 (1961).

*4-Methyl-cyclopentadienoheptalen-essigsäure-(2)* (XXVIII). — Darstellung analog XXV aus XXIV und  $CO_2$ . Braune Kristalle vom Zers.-P. 148–149° (aus Glykolmonomethyläther); Ausbeute 46% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in Essigester): 1035 (1.64), 905 (2.05), 800 (2.12), 733 (2.03), 449 (2.39), 391 (4.17), 373 (4.08)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ).

$C_{17}H_{14}O_2$  (250.3) Ber. C 81.58 H 5.64 O 12.78 Gef. C 81.29 H 5.78 O 13.39

*4-Methyl-cyclopentadienoheptalen-essigsäure-(2)-äthylester* (XXIX). — Darstellung analog XXV aus XXIV und *Chlorameisensäureäthylester*. Braune Nadeln vom Schmp. 72–73° (aus Methanol); Ausbeute 47% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in Essigester): 1038 (1.64), 908 (2.05), 801 (2.11), 737 (2.00), 451 (2.24), 391 (4.16), 374 (4.07)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ).

$C_{19}H_{18}O_2$  (278.3) Ber. C 81.98 H 6.52 O 11.50 Gef. C 81.60 H 6.59 O 11.59

*2-Acetyl-4-methyl-cyclopentadienoheptalen* (XXX). — Darstellung analog XXV aus XXIV und *Acetylchlorid*. Schwarze Tafeln vom Schmp. 129–130° (aus Glykolmonomethyläther); Ausbeute 46% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in Essigester): 1040 (1.63), 910 (2.05), 805 (2.11), 735 (2.00), 452 (2.26), 392 (4.16), 375 (4.08)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ). — *IR-Spektrum* (in KBr): 1717  $cm^{-1}$  (CO).

$C_{18}H_{16}O$  (248.3) Ber. C 87.06 H 6.50 O 6.44

Gef. 86.85 6.35 7.11 Mol.-Gew. 255

*Tetracyclischer Kohlenwasserstoff XXXIII*. — Man setzt 4.1 g (0.02 Mol) XVI (S. 211) mit 3.22 g (0.02 Mol) [*N-Methyl-anilino*]-acrolein und 3.3 g (0.022 Mol)  $POCl_3$  in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran um, wie für das 2-Methyl-Derivat von I (S. 204) beschrieben ist, überführt mit  $NaClO_4$  in das Perchlorat und erhält 8 g (91%) *Aldimmonium-Salz XXXIII* (als Perchlorat) in grünen Kristallen.

8 g des *Immonium-perchlorats* werden entsprechend S. 204 mit methanol. *Natriummethylat*-Lösung umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird durch Chromatographie an  $Al_2O_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther (60–70°) gereinigt. Nach einer schmalen grünen, vorauslaufenden Zone eluiert man eine gelbbraune Zone, die 2–10% d. Th. an Kohlenwasserstoff XXXIII als schwarze Nadeln vom Schmp. 73–74° (aus Methanol) liefert. — *Absorptionsmaxima* (in Hexan): 1040 (1.69), 890 (2.11), 802 (2.17), 514 (3.01), 477 (3.07), 446 (3.08), 409 (4.09), 389 (3.99), 340 (3.82), 324 (4.11), 273 (4.74)  $m\mu$  (log  $\epsilon$ ).

$C_{19}H_{16}$  (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.05 H 6.61 Mol.-Gew. 242

*Trinitrobenzolat*: Schwarze Nadeln vom Schmp. 172–173° (aus Äthanol).

$C_{25}H_{19}N_3O_6$  (457.4) Ber. C 65.64 H 4.19 N 9.19 Gef. C 66.03 H 4.20 N 9.20