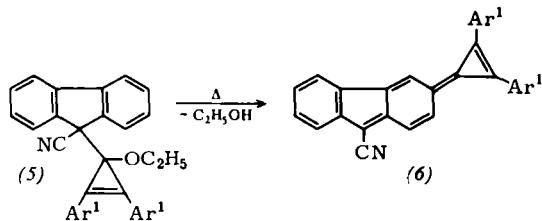


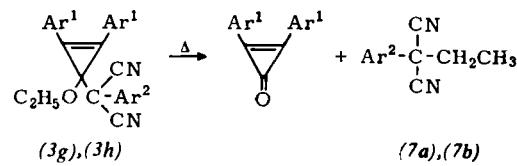
Verb.	Ar <sup>1</sup>	Fp (°C)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm) ( $\epsilon \cdot 10^{-4}$ ) [a]	Ausb. (%)
(4a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	200 (Zers.)	503 (3,9) [3]	10
(4b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	> 340	527 (8,1)	26
(4c)	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	228–229	533 (1,8)	7
(4d)	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	218–219	513 (2,05)	56
(4e)	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	240 (Zers.)	504 (7,05)	95
(4f)	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	300 (Zers.)	537 (10,5)	72

[a] In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Das 1:1-Addukt (5) aus (1b) und 9-Cyan-fluoren ergibt beim Erhitzen das *p*-chinoide System (6) [(5), Fp = 219–220 °C (Zers.), 81 % Ausbeute; (6), Fp > 340 °C, 38 % Ausbeute,  $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 582 nm,  $\epsilon = 3,0 \cdot 10^4$ ]. (6) konnte nur mit einem mol CH<sub>3</sub>COOH als Kristallsolvat aus Eisessig/Acetanhydrid rein erhalten werden.



Die Struktur der Chinodimethane (4) wird durch IR- und NMR-spektroskopische Befunde gestützt. Die IR-Spektren zeigen die charakteristische Absorption der Methylenecyclopropen-Gruppierung<sup>[1]</sup> bei ca. 1850 cm<sup>-1</sup>, die NMR-Spektren lediglich aromatische (bei Ar<sup>1</sup> = *p*-Anisyl auch OCH<sub>3</sub>-) Protonen. Für die *p*-chinoide Anordnung in (4a) und (4b) spricht die Tatsache, daß bei Blockierung der *p*-Stellung zur Malonsäure-dinitril-Gruppierung, also aus Addukten z.B. des (4-Methyl-*o*-naphthyl)- (3g) und des (4-Biphenyl)-malonsäure-dinitrils (3h) mit (1a) *kein* Chinodimethan, sondern äthylierte Aryl-malonsäure-dinitrile (7a) bzw. (7b) gebildet werden, deren Struktur durch Synthese auf unabhängigem Wege bewiesen wurde. Die Äthylierung ist auch beim Erhitzen von (3c) die Hauptreaktion.



Die *o*-chinoide Struktur von (4c) und (4d) wird u.a. durch den UV-spektroskopischen Befund nahegelegt, daß sich die langwelligen Maxima in ihrer Lage nur relativ geringfügig von denen des *p*-chinoiden (4b) unterscheiden; danach sind ein „amphi-chinoide“ System in (4c) und ein vinylog-*p*-chinoide System in (4d) wenig wahrscheinlich.

#### 2-(1-Äthoxy-2,3-di-*p*-anisyl-2-cyclopropenyl)-2-phenyl-malonsäure-dinitril (3e):

Zu einer Suspension von 20 mmol (1b)<sup>[1]</sup> und 2,8 g (≈20 mmol) Phenyl-malonsäure-dinitril in 35 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan tropfte man während 5 min 2,60 g (≈20 mmol) Diisopropyläthylamin in 5 ml 1,2-Dichloräthan; dabei trat Erwärmung und Orangefärbung ein, der Bodenkörper löste sich auf. Nach 45 min wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 100 ml Benzol digeriert; es blieben 4,36 g (≈20 mmol) Diisopropyläthylammonium-tetrafluoroborat zurück. Die Benzollösung hinterließ nach Abziehen des Solvens ein rötlches Öl, das beim Anreiben mit 20 ml Äthanol kristallisierte: 3,70 g (42 %) (3e), Fp = 180 °C (Zers.); Dünnschichtchromatogramm (Benzol) einheitlich.

#### 2-(4-(2,3-Di-*p*-anisyl-2-cyclopropenyliden)-2,5-cyclohexadienyliden)malonsäure-dinitril (4e):

1,00 g (≈2,3 mmol) (3e) wurde 10 min auf 160 °C erhitzt, wobei das Produkt sich karminrot färbte und Äthanol entwich. Nach Erkalten wurde in 20 ml Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (150 g Kieselgel Merck, 0,05–0,2 mm) chromatographiert. Nach der Elution von Spuren (3e) durch Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 wurde das am Start verbleibende rote Produkt durch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol 9:1 eluiert: 0,85 g (95 %) (4e), Fp = 230–235 °C; karminrote Nadeln aus Glykolmonomethyläther, Fp = 240 °C (Zers.).

Eingegangen am 22. Juli 1968 [Z 836]

[\*] cand. chem. K. Eiglmeier und Doz. Dr. Th. Eicher  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

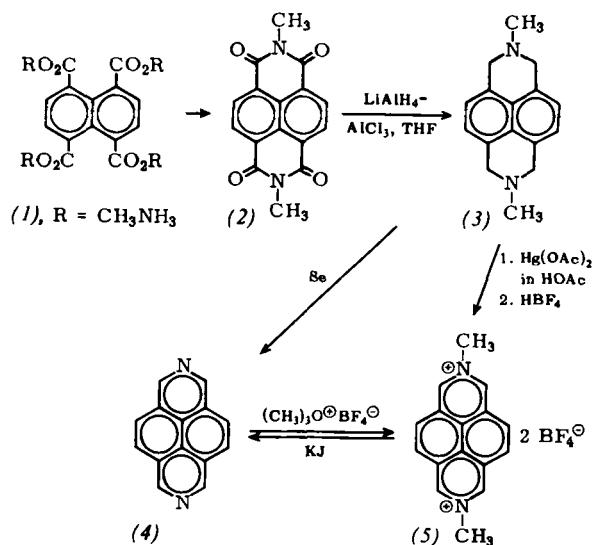
- [1] R. Breslow, Th. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson u. J. Posner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1320 (1965); Th. Eicher, Habilitations-schrift, Universität Würzburg, 1967.
- [2] R. Breslow, J. Lockhart u. H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2375 (1961).
- [3] (4a) wurde erstmals dargestellt von R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).
- [4] S. Andreades, J. Amer. chem. Soc. 87, 3941 (1965); Th. Eicher u. A. Löschner, Z. Naturforsch. 21b, 295, 899 (1966).

#### 2,7-Diazapyren und sein Bis(*N*-methyl)quartärsalz

Von E. F. Lier, S. Hünig und H. Quast<sup>[\*]</sup>

Für das Studium des Redox-Verhaltens quaternärer, mehrkerniger Heteroaromatene<sup>[1]</sup> wurden 2,7-Diazapyren (4), das kürzlich erstmals auf einem theoretisch interessanten Weg erhalten wurde<sup>[2]</sup>, sowie dessen Bis(*N*-methyl)quartärsalz (5) benötigt. Wir teilen für beide Verbindungen eine ergiebige Synthese mit.

Die technisch leicht zugängliche 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure wird durch Eindampfen mit wässriger Methylamin-Lösung in ihr Tetrakis(*N*-methylammonium)salz (1) übergeführt. (1) (0,1 mol) wandelt sich bei einstündigem Erhitzen (150–203 °C) in *N*-Methylpyrrolidon (500 ml) in das Bis(*N*-methyl)imid (2)<sup>[3]</sup> um, das mit 89 % Ausbeute aus der Lösung bei 80 °C isoliert werden kann. Eintragen von (2) (0,1 mol) unter Eiskühlung in eine Suspension von LiAlH<sub>4</sub> (0,7 mol) + AlCl<sub>3</sub> (0,25 mol) in Tetrahydrofuran (600 ml) und anschließendes Kochen unter Rückfluß (3,5 Std.) liefert 70 % des Diamins (3). (3) hat das geforderte Äquivalenzgewicht; sein UV-Spektrum ähnelt dem des 1,4,5,8-Tetramethylnaphthalins<sup>[4]</sup>.



Dreistündiges Erhitzen von (3) (20 mmol) mit Selen (0,13 mol) auf 260–265 °C und anschließendes einstündiges Erhitzen auf 300–310 °C ergab (4), das nach Chromatographie an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol/Chloroform (20:1) in 80 % Ausbeute weitgehend rein in blaßgelben Kristallen anfällt. Nach Umkristallisieren aus Benzol liegt (4) analysenrein vor und zeigt die in [2] angegebenen NMR- und UV-Daten.

Trimethyloxonium-fluoroborat in Dichlormethan überführt (4) glatt in (5) (Ausbeute 84 %). (5) (1 mmol) lässt sich durch Erhitzen (1,5 Std., 265 °C) mit Kaliumjodid (16 mmol) in Triäthylenglykol (100 ml unter Stickstoff) in (4) zurückverwandeln (Ausbeute 50 % nach Chromatographie).

Durch 30 min Kochen von (3) (10 mmol) mit Quecksilber(II)-acetat [5] (41 mmol) in Eisessig (200 ml) lässt sich (5) unmittelbar gewinnen: Die abgekühlte, filtrierte Lösung wird mit 100 ml Wasser und 25 ml Tetrafluoroborsäure ( $d = 1,22$ ) versetzt. Beim fraktionierenden Einengen im Vakuum fällt zunächst eine orangefarbene Verbindung unbekannter Konstitution ( $\text{Fp} = 274$ –276 °C) aus, danach (5) (Ausbeute 20 %). Das Elektronenspektrum von (5) zeigt drei strukturierte Banden, deren langwellige gegenüber der von (4) um 32 nm bathochrom verschoben ist. Die blaue Fluoreszenz von (4) wird beim Übergang in (5) wesentlich verstärkt. Im NMR-Spektrum erscheinen erwartungsgemäß drei Singulets. (5) nimmt in Acetonitril oder Dimethylformamid bei –0,43 Volt reversibel ein Elektron auf [6]. Das grüne Radikalkation ist durch ein EPR-Spektrum mit Hyperfeinstruktur nachweisbar [7].

Daten der neuen Verbindungen: (NMR-Spektren-Angaben in ppm, TMS = 0). (1): ab 130 °C Zers.; NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 2,55 (12 H), S; 7,70 (4 H), S; (2):  $\text{Fp} > 350$  °C; NMR (Trifluoressigsäure): 3,28 (6 H), S; 8,52 (4 H), S; IR (Nujol): 1670, 1660, 1583  $\text{cm}^{-1}$ ; (3):  $\text{Fp} = 237$ –239 °C (geschlossenes Röhrchen); NMR (Trifluoressigsäure): 4,52 (8 H), M; 7,22 (4 H), S; 8,18 (breit, 2 H); (4):  $\text{Fp} = 283$ –284 °C (geschlossenes Röhrchen), [2]: 304–306 °C; (5):  $\text{Fp} > 330$  °C; NMR ( $\text{D}_6\text{-Dimethylsulfoxid}$ ): 4,95 (6 H), S; 8,97 (4 H), S; 10,37 (4 H), S.

Eingegangen am 2. August 1968 [Z 849]

[\*] Dr. E. F. Lier, Prof. Dr. S. Hünig und Dr. H. Quast  
Institut für Organische Chemie der Universität  
89 Würzburg, Röntgenring 11

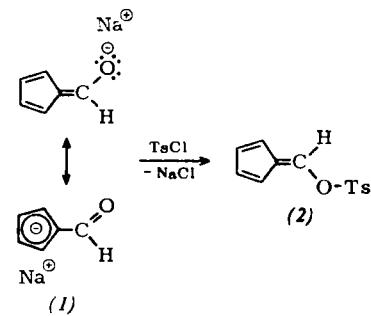
- [1] S. Hünig u. J. Groß, Tetrahedron Letters 1968, 2599.
- [2] W. Jenny u. H. Holzrichter, Chimia 22, 247 (1968).
- [3] Erwähnt von S. F. Nelsen, J. Amer. chem. Soc. 89, 5925 (1967).
- [4] W. L. Mosby, J. Amer. chem. Soc. 75, 3348 (1953).
- [5] Zur Methode vgl. N. J. Leonard, A. S. Hay, R. W. Fulmer u. V. W. Gash, J. Amer. chem. Soc. 77, 439 (1955); J. Knabe, Arch. Pharmaz. 292, 652 (1959).
- [6] Gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; Leitsalz  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$ ; vgl. das Erratum in Tetrahedron Letters 1968, Nr. 39.
- [7] Messungen von Dr. D. Scheutzow.

### Eine einfache Synthese substituierter Fulvene aus 6-Fulvenyl-tosylaten

Von K. Hafner, W. Bauer und G. Schulz [\*]

6-Dimethylamino-fulven [1] und seine Derivate eignen sich als Ausgangsprodukte für die Darstellung nichtbenzoider cyclisch konjugierter  $\pi$ -Elektronensysteme [2]. In der Umsetzung von 6-Fulvenyl-tosylaten mit nucleophilen Partnern fanden wir ein einfaches Verfahren zur Einführung funktioneller Gruppen in die 6-Stellung des fulvenoiden Systems.

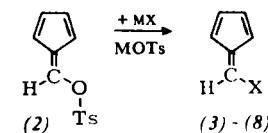
Während Natrium-formylcyclopentadienid (1) [3] mit dem Vilsmeier-Komplex aus Dimethylformamid und Dimethylsulfat [4] oder mit Kohlendioxid unter C-Acylierung den 6-Dimethylamino-fulven-2-carbaldehyd bzw. die 6-Hydroxy-fulven-2-carbonsäure liefert, beobachtet man bei der Umsetzung mit Acyl-halogeniden die Bildung von *O*-Acylie rungsprodukten [5]. Mit Tosylchlorid reagiert (1) in Äther bei –5 °C zum 6-Fulvenyl-tosylat (2) [Ausbeute: 60 %; gelbe



Nadeln (aus Äther) vom Zers.-P. 47–48 °C; UV-Spektrum in n-Hexan:  $\lambda_{\text{max}} = 226$  nm ( $\log \epsilon = 4,11$ ), 261 (4,34), 358 (2,51); NMR-Spektrum in  $\text{CCl}_4$ :  $\tau = 2,25$  (2 H), D, und  $\tau = 2,70$  (3 H), D,  $\tau = 3,80$  (4 H), M,  $\tau = 7,64$  (3 H), S.

Analog lassen sich aus Natrium-1-formylindenid und Kalium-9-formylfluorenid [6] das 1-Indenylidenmethyl-tosylat (Benzofulvenyl-tosylat) [Ausbeute 63 %; schwachgelbe Blättchen (aus Äthanol) vom  $\text{Fp} = 97$ –99 °C; UV-Spektrum in n-Hexan:  $\lambda_{\text{max}} = 227$  nm ( $\log \epsilon = 4,53$ ), 305 (3,82), 314 (3,90), 326 (4,79), NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\tau = 2,75$  (11 H), M,  $\tau = 7,67$  (3 H), S] bzw. das 9-Fluorenylidemethyl-tosylat (Dibenzofulvenyl-tosylat) gewinnen [Ausbeute: 50 %; schwachgelbe Kristalle (aus Äthanol) vom  $\text{Fp} = 103$ –105 °C; UV-Spektrum in n-Hexan:  $\lambda_{\text{max}} = 223$  nm ( $\log \epsilon = 4,69$ ), 228 (4,71), 247 (4,47), 257 (4,72), 274 (4,18), 283 (4,19), 300 (4,12), 313 (4,15); NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\tau = 2,4$  (13 H), M,  $\tau = 7,65$  (3 H), S] [7].

Mit sekundären Aminen, Alkoholaten, Carbanionen sowie Natriumazid reagiert das 6-Fulvenyl-tosylat (2) bereits unterhalb 0 °C unter C–O-Spaltung – vermutlich nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus – zu den an C-6 substituierten Fulvenen (3)–(8).



Verb.	M	X	Ausb. (%)	Fp (°C) Sdp. (°C/Torr)	UV(n-Hexan) $\lambda_{\text{max}}$ (nm) ( $\log \epsilon$ )	NMR ( $\tau$ )
(3)	K	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{N}$	51	65–66	336 (4,59)	2,45–2,9 (6 H), M; 3,27–3,73 (4 H), M; 6,38 (3 H), S
(4)	K	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$	39	95–96	301 (4,04) 351 (4,48)	2,4–2,98 (11 H), M; 3,6–4,02 (3 H), M; 5,0 (1 H), M
(5)	K	1-Carbazolyl	28	99–101	236 (4,69) 286 (4,17) 371 (4,37)	1,9–2,92 (9 H), M; 3,4–3,72 (4 H), M
(6)	K	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}$	20	60/10 <sup>-3</sup>	280 (4,32) 284 (4,32) 349 (2,68)	3,0 (1 H), S; 3,48–4,04 (4 H), M; 8,6 (9 H), S
(7) [8]	Li	$\text{C}_6\text{H}_5$				3,4 (1 H), S;
(8)	Na	$\text{N}_3$	50	ca. –40	296 (4,44)	3,5–4,0 (4 H), M

Entsprechend (2) reagieren auch dessen Benzo- und Dibenzo-Derivate mit nucleophilen Agentien. 1-Indenylidenmethyl-tosylat liefert mit Natriumazid in wäßrigem Methanol, Acetonitril oder Aceton das 1-Azidomethylen-inden (Azidobenzofulven) [Ausbeute: 21 %; schwachgelbe Nadeln (aus Petroläther) vom  $\text{Fp} = 76$ –78 °C (Zers.); UV-Spektrum in n-Hexan:  $\lambda_{\text{max}} = 236$  nm ( $\log \epsilon = 3,97$ ), 274 (4,40), 283 (4,49), 333 (4,25), 346 (4,12)] und 9-Fluorenylidemethyl-tosylat liefert mit Natriumazid in wäßrigem Methanol, Acetonitril oder Aceton das 9-Azidomethylen-fluoren (Azidofluorofulven) [Ausbeute: 20 %; schwachgelbe Nadeln (aus Petroläther) vom  $\text{Fp} = 103$ –105 °C (Zers.); UV-Spektrum in n-Hexan:  $\lambda_{\text{max}} = 223$  nm ( $\log \epsilon = 4,69$ ), 228 (4,71), 247 (4,47), 257 (4,72), 274 (4,18), 283 (4,19), 300 (4,12), 313 (4,15); NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\tau = 2,4$  (13 H), M,  $\tau = 7,65$  (3 H), S] [7].