

Cyclopentadienylidene, XV<sup>1)</sup>

## Cyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-thion, ein stabiles Tropothion

Gunther Seitz<sup>\*)</sup>\*, Rolf A. Olsen, Thomas Kämpchen und  
Rudolf Matusch

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover,  
Bischofsholer Damm 15, D-3000 Hannover, und  
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 7. September 1978

Cyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-one (**2**) lassen sich nach zwei Methoden in stabile Thioanalogue **5** überführen, die chemisch als Methiodide **6** und durch Reaktion mit 9-Diazo-1,8-diazafluoren (**8**) bzw. Diphenyldiazomethan (**11**) charakterisiert werden können. Dipolmomente von **2** und **5** werden mitgeteilt, spektroskopische Daten von **5** und deren Folgeprodukte diskutiert.

### Cyclopentadienylidenes, XV<sup>1)</sup>

#### Cyclohepta[c]pyrrole-6(2H)-thione, a Stable Tropothione

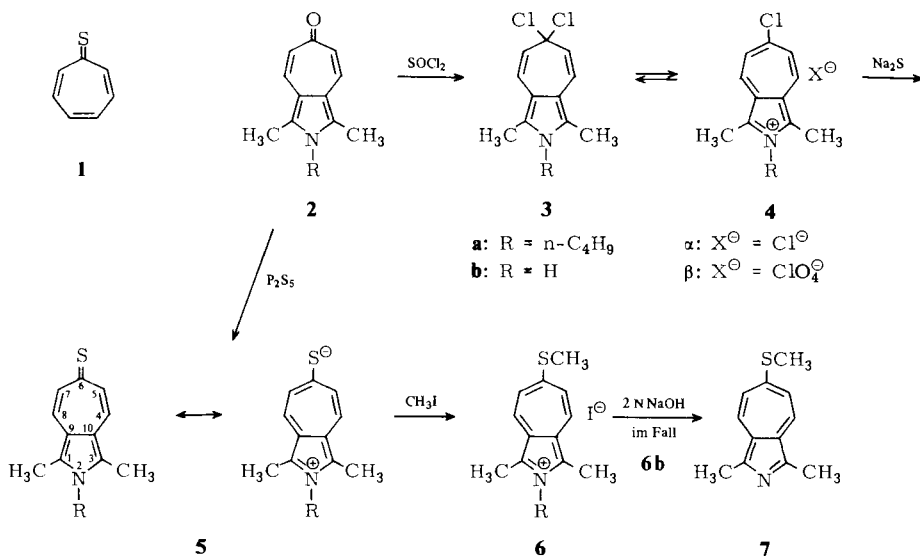
Cyclohepta[c]pyrrole-6(2H)-thiones (**5**) are synthesized in two ways from cyclohepta[c]pyrrole-6(2H)-ones (**2**). The thiones are characterized by reaction with methyl iodide, 9-diazo-1,8-diazafluorene (**8**), and diphenyldiazomethane (**11**), respectively. Dipole moments of **2** and **5** are reported, spectroscopic data of **5** and of some reaction products are discussed.

2,4,6-Cycloheptatrien-1-thion (**1**)<sup>2)</sup>, das Schwefelanalogon des Tropons, ist in verdünnter Lösung spektroskopisch sicher nachzuweisen und intermediär via Cycloadditionsreaktionen<sup>3a)</sup> abzufangen, jedoch als Reinsubstanz nicht isolierbar<sup>3b)</sup>. Wir fanden, daß im Gegensatz zu **1** Cyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-thione **5** bei Raumtemperatur durchaus stabile und gut handhabbare Verbindungen darstellen und berichten hier über Synthesewege, spektroskopische Eigenschaften und einige chemische Reaktionen von **5**.

Als Edukt zur Synthese von **5a** benutzten wir das Cyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-on **2a**<sup>4)</sup>, das mit Thionylchlorid nach der *Schönbergschen* Methode<sup>5)</sup> glatt in das Dichlorid **3a**  $\rightleftharpoons$  **4a** überführbar ist. Analytisch charakterisiert wurde das stabilere Perchlorat **4a** $\beta$ . Mit frisch bereiteter wäßriger Natriumsulfidlösung läßt sich **3a**  $\rightleftharpoons$  **4a** mit nahezu quantitativer Ausbeute in **5a** umwandeln, das in Form dunkelroter Kristalle isoliert werden kann. Daneben läßt sich **5a** auch nach der Phosphor(V)-sulfid-Methode<sup>6)</sup> direkt aus **2a** gewinnen, wenn man in Dimethylglycol als Lösungsmittel arbeitet und

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn.

festes Natriumhydrogencarbonat zusetzt. Die Ausbeuten fallen allerdings etwas geringer aus.



**5a** ist eine bei Raumtemperatur stabile Substanz, die im kristallinen Zustand relativ unempfindlich gegen Licht- und Lufteinfluß ist. In Lösung erfolgt langsame Zersetzung. Seine intensive Farbe verdankt **5a** einem längstwelligen Maximum (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bei  $\lambda_{\text{max}} = 423$  nm (lg  $\epsilon = 4.39$ ), das vergleichsweise zu dem von **2a**,  $\lambda_{\text{max}} = 373$  nm (lg  $\epsilon = 3.27$ ), um 50 nm bathochrom verschoben registriert wird.

Eine starke Beteiligung der dipolaren Resonanzstruktur am Grundzustand von **5a** ergibt sich einmal aus dem sehr hohen Dipolmoment  $\mu = 9.1$  D (Benzol), das um fast 1 D höher ist als das von **2a** mit  $\mu = 8.3$  D (Benzol)<sup>71</sup>. Informationen über das Ausmaß der Ladungstrennung im Grundzustand erhält man zudem aus <sup>13</sup>C-Verschiebungen, die erfahrungsgemäß stark auf Änderungen der Ladungsdichte ansprechen. So

Tab. 1. <sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen von **2a**, **4a**, **5a** und **6a** ( $\delta$ -Werte, TMS als interner Standard, Meßfrequenz 25.2 MHz)

Verb. Lösungsmittel	<b>2a</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>4a</b> CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	<b>5a</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>6a</b> CDCl <sub>3</sub>
C <sup>1,3</sup>	128.9	140.3	129.9	135.9
C <sup>9,10</sup>	118.7	128.7	121.8	125.0
C <sup>4,8</sup>	132.2	129.8	136.5	123.8
C <sup>5,7</sup>	125.9	147.0	127.4	142.6
C <sup>6</sup>	189.9	162.8	213.7	177.8
CH <sub>3</sub>	9.4	11.1	9.7	11.4
Butyl	44.1, 32.2, 19.7, 13.4	49.0, 32.7, 20.0, 13.6	47.6, 32.0, 20.0, 13.6	44.9, 32.3, 21.1, 14.0

findet man alle  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen von **5a** vergleichsweise zu **2a** signifikant tieffeldverschoben (s. Tab. 1). Die Werte erreichen aber nicht die der kationischen Chlorverbindung **4aß** bzw. der S-alkylierten Spezies **6a**, die in Form dunkelgrüner Kristalle anfällt, wenn man **5a** in Acetonitril mit überschüssigem Methyljodid behandelt.

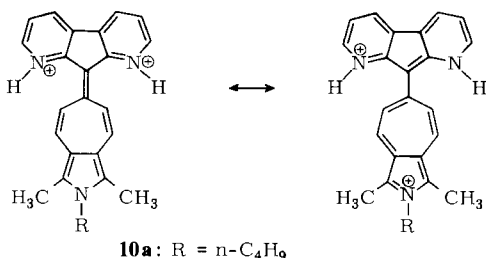
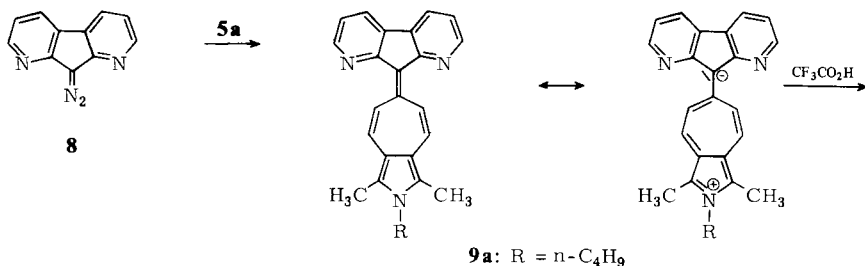
1,3-Dimethylcyclohepta[c]pyrrol-6(2*H*)-thion (**5b**) läßt sich in mäßigen Ausbeuten nach der Phosphor(V)-sulfid-Methode aus **2b** gewinnen und ist insbesondere in Lösung weniger stabil als **5a**. Da **5b** durch Umkristallisation schwer analysenrein zu erhalten ist, wurde es mit Methyljodid am Schwefel alkyliert zum stabilen schwarzvioletten Salz **6b**, aus dem durch Behandeln mit 2 *N* NaOH<sup>8)</sup> Iodwasserstoff eliminiert werden kann unter Bildung des bisher unbekannten 6-Methylthio-2-azaazulens **7**. Während **5b** tiefrot ist, längstwelliges Maximum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bei  $\lambda_{\text{max}} = 404 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.26$ ), verdanken **6b** und **7** ihre intensive Farbe der azulenoiden Struktur mit nur schwach ausgeprägten längstwelligigen Maxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.18$ ) bzw.  $\lambda_{\text{max}} = 672 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 2.70$ ).

In den relativ einfachen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5**, **6** und **7** werden die Siebenringprotonen jeweils als spiegelsymmetrisches AA'XX'-Teilspektrum registriert. Die Resonanz bei tiefster Feldstärke muß für **5b** [Signale bei  $\delta = 7.33$  bzw.  $7.45$  (verbr. d, 2 H, 4-H und 8-H) und  $6.88$  bzw.  $6.99$  (verbr. d, 2 H, 5-H und 7-H)] den Protonen 4-H und 8-H zugeordnet werden. Auf Grund einer homoallylischen Kopplung mit den Methylprotonen am Pyrrolring sind die Signale für 4-H und 8-H stärker verbreitert und im Habitus leicht unterscheidbar von denen für 5-H und 7-H. Durch Einstrahlen der Resonanzfrequenz der Methylprotonen läßt sich dieses Unterscheidungsmerkmal aufheben. Für **6a**, **b** und **7** liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Hier findet man die entsprechenden Signale für 5-H und 7-H bei tiefstem Feld registriert (s. exp. Teil), wie durch Doppelresonanzexperimente beweisbar ist und wie nach den  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für C-4 und C-8 einerseits bzw. C-5 und C-7 andererseits in **5a** bzw. **6a** auch zu erwarten ist (s. Tab. 1).

Gleichermaßen wie beispielsweise 4-Thiopyrone<sup>9)</sup> läßt sich **5a** nach der „Diazomethode“<sup>(10)</sup> in ein neuartiges Dipyrido-heterosesquifulvalen-System **9a** bzw. Heptafulven-System **12c** überführen, wenn man es mit 9-Diazo-1,8-diazafluoren (**8**)<sup>(11)</sup> bzw. Diphenyldiazomethan (**11**)<sup>(12)</sup> in inertem Lösungsmittel erhitzt.

**9a** stellt eine hochschmelzende, grünmetallisch glänzende, dunkelrote Verbindung dar mit einem längstwelligen Maximum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bei  $516 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.54$ ), das durch Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität nur geringfügig im Sinne einer positiven Solvatochromie beeinflußt wird. Fügt man der Methylenchloridlösung von **9a** Trifluoressigsäure zu, beobachtet man eine drastische Änderung von Lage und Intensität der Banden. Dabei erfolgt regiospezifische Protonierung an beiden Pyridinstickstoffatomen zu **10a**, wie sich an Hand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **9a** und **10a** belegen läßt (s. Abb. und Tab. 2).

Kennzeichnend für **9a** ist ein AMX-System für die Pyridin- und ein spiegelsymmetrisches AA'XX'-Teilspektrum für die Siebenringprotonen, deren chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Tab. 2 zusammengefaßt sind. Die Methylprotonen im ankondensierten Pyrrolring werden als verbreitertes Singulett bei  $\delta = 2.38$  registriert; die Siebenringwasserstoffatome 5-H und 7-H sind dem starken Nachbargruppeneffekt der freien Elektronenpaare am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoff der beiden



Pyridinringe ausgesetzt<sup>14)</sup> und werden bei ungewöhnlich niedriger Feldstärke registriert. Fügt man zur Chloroformlösung überschüssige Trifluoressigsäure, so erhält man das Spektrum der zweifach protonierten Spezies **10a**, deren relevantes Teilspektrum die Abbildung zeigt. Durch Protonierung beider Pyridin-Stickstoffatome wird der Anisotropieeffekt der freien Elektronenpaare aufgehoben; dementsprechend kommen die Signale für 5-H und 7-H jetzt bei höherem Feld zur Resonanz. Im Gegensatz dazu findet man alle anderen Signale signifikant paramagnetisch verschoben, die Methylsignale beispielsweise von  $\delta = 2.38$  für **9a** nach  $\delta = 2.80$  für **10a**, was als guter Hinweis zu werten ist für eine Delokalisierung der positiven Ladungen im Sinne der für **10a** angegebenen Resonanzformeln. Die drei magnetisch nicht äquivalenten Pyridiniumprotonen werden wiederum als AMX-System registriert, wobei die H<sub>A</sub>-Protonen durch Kopplung mit den NH-Protonen zusätzlich aufgespalten werden; letztere kommen als breites Signal bei  $\delta = 14.2$  (rel. Intensität 1.8) zur Resonanz. Verwendet man deuterierte Trifluoressigsäure, so tritt dieses Signal nicht auf, der A-Teil des AMX-Systems wird folgerichtig als scharfes Quadruplett registriert. Ungewöhnlich ist, daß

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte bei 100.1 MHz, TMS als interner Standard) von **9a**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ , sowie von **10a**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$  nach Zusatz von Trifluoressigsäure

Verb.	n-Butyl-H	Methyl-H	Siebenring-H	1,8-Diaza-9-fluorenylidene-H
<b>9a</b>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math>\downarrow</math> mc 0.97         </div> <div style="text-align: center;"> <math>\downarrow</math> m 1.1 -1.8         </div> <div style="text-align: center;"> <math>\downarrow</math> mc 3.86         </div> </div>	s 2.38	verbr. d $\text{H}^{5,7}$ 9.33 $\text{H}^{4,8}$ 7.13 9.46 7.26 $N \approx J_{4,5} = 12.4 \text{ Hz}^{a)}$	$\text{H}_A$ ( $J_{AM}$ ) $\text{H}_M$ ( $J_{MX}$ ) $\text{H}_X$ ( $J_{AX}$ ) [Hz] 8.62 qc (1.71) 8.02 qc (7.60) 7.12 qc (4.88)
<b>10a</b>	mc 1.06	m 1.2 -2.0	mc 4.40	s 2.80
			$\text{H}^{5,7}$ 8.44 $\text{H}^{4,8}$ 7.58 8.55 7.74 $N \approx J_{4,5} = 10.8 \text{ Hz}^{a)}$	8.53 mc (1.10) 8.93 qc (7.55) 7.58 qc (6.25) NH $\approx 14.2 \text{ mc}$

<sup>a)</sup> Die hohe Kopplungskonstante von 12.4 Hz weist auf eine hohe Bindungsordnung von weitgehend lokalisierten olefinischen C=C-Doppelbindungen des Siebenringes hin im Sinne der unpolaren Resonanzformel für **9a**. Für **10a** ist die entsprechende Kopplung mit 10.8 Hz kleiner und deutet eine Delokalisierung der positiven Ladungen über das ganze System an<sup>13)</sup>.

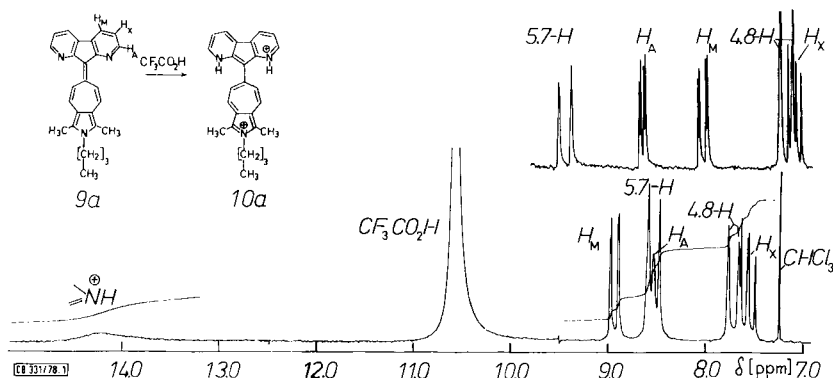


Abb.:  $^1\text{H}$ -NMR-Teilspektren (100.1 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard) von **9a** (oben) und **10a** (unten) nach Zusatz von Trifluoressigsäure

in der konjugaten Säure **10a** die Signale der  $\text{H}_M$ -Protonen bei kleinerer Feldstärke registriert werden als die  $\text{H}_A$ -Protonen, wie durch das Kopplungsmuster des  $\text{H}_M$ -Quadrupletts ersichtlich ist – möglicherweise bedingt durch einen verstärkten paramagnetischen Anisotropieeffekt der den  $\text{H}_M$ -Protonen eng benachbarten Pyridinium-ringsysteme.

Auch das intensiv gelbe Heptafulven **12c** reagiert als  $\pi$ -Base und wird durch Trifluoressigsäure regiospezifisch an der exocyclischen Methylenfunktion zu **13c** protoniert, wie das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  nach Zugabe der äquivalenten Menge

Säure ausweist; zusätzlich zu den erwarteten Signalen findet man ein Singulett der relativen Intensität 1 bei  $\delta = 5.73$ , das von dem Proton am zentralen  $sp^3$ -Zentrum herrühren muß. Die Protonierung des gelben Heptafulvensystems ist von einem Farbumschlag nach Blau begleitet, wodurch sich das Azaazulenium-Kation in **13c** mit einem längstwelligsten Maximum bei 652 nm ( $\lg \epsilon = 3.21$ ) zu erkennen gibt. Durch Zugabe von verdünnter Natronlauge läßt sich **12c** aus **13c** regenerieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Geräte Varian T 60A und XL 100, Tetramethylsilan als innerer Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 281. – Elektronenspektren: Zeiss-PMQ3-Photometer. – Massenspektren: Gerät MAT 111, Varian. – Schmelzpunkte: Linström-Gerät, unkorrigiert.

*2-Butyl-6-chlor-1,3-dimethylcyclohepta[c]pyrrolium-perchlorat (4a)*: 2.3 g (10 mmol) **2a** werden in 50 ml trockenem Benzol gelöst, mit 2 ml frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt und nach 12 h Rühren eine Mischung aus 4 ml Eisessig, 4 ml Acetanhydrid und 1.9 g 65proz. Perchlorsäure zugefügt. Nach 1/2 h wird der kristalline Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und nach Trocknen an der Luft aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 3.3 g (96%) dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 176°C (Zers.).

IR (KBr): 1588 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1084  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{ClO}_4^\ominus$ ). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 242 (4.11), 267 (4.04), 306 (4.83), 344 (3.95), 668 nm (3.14). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 0.93$ –1.09 (m, 3 H,  $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ ), 1.43–2.02 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.99 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.67 (mc, 2 H,  $\text{N}$ – $\text{CH}_2$ ), 7.65 und 7.76 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}} = 11$  Hz, 2 H, 4-H und 8-H), 8.73 und 8.83 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}} = 11$  Hz, 2 H, 5-H und 7-H). – MS (70 eV):  $m/e = 249$  (5%,  $\text{M} - \text{ClO}_4^\ominus$ ).

$[\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClN}][\text{ClO}_4]$  (348.2) Ber. C 51.73 H 5.50 N 4.02 Gef. C 51.67 H 5.49 N 4.00

*2-Butyl-1,3-dimethylcyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-thion (5a)*: 2.3 g (10 mmol) **2a** werden in 50 ml trockenem Benzol gelöst, mit 2 ml frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt und nach 16 h Rühren zunächst mit 300 ml absol. Ethanol, dann mit einer frisch bereiteten Lösung aus 13 g Natriumsulfid in 30 ml Wasser versetzt. Die dunkelrote Lösung wird nach 1/2 h in 500 ml Wasser gegossen und im Scheidetrichter mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird im Rotavapor eingengt und der dunkle kristalline Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Man erhält 2.3 g (94%) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 128°C.

IR (KBr): 2961, 2935, 2865, 1583, 1416, 1388, 1251, 1175, 1072, 1029, 829  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 233 (4.16), 312 (4.29), 423 nm (4.39). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.9$  (mc, 3 H,  $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ ), 1.1–1.8 (mc, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.9 (t, 2 H,  $\text{N}$ – $\text{CH}_2$ ), 6.91 und 7.02 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}} = 11.6$  Hz, 2 H, 5-H und 7-H), 7.37 und 7.48 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}} = 11.6$  Hz, 4-H und 8-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe allg. Teil. – MS (70 eV):  $m/e = 245$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NS}$  (245.4) Ber. C 73.42 H 7.80 N 5.71 S 13.07  
Gef. C 73.62 H 7.92 N 5.48 S 13.13

*2-Butyl-1,3-dimethyl-6-(methylthio)cyclohepta[c]pyrrolium-iodid (6a)*: 0.5 g (2 mmol) **5a** werden in 25 ml Acetonitril gelöst, mit 0.4 g (2.8 mmol) Methyljodid versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die nach Einengen der Lösung erhaltenen tief dunkelgrünen Kristalle werden aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (52%). Schmp. 178°C.

IR (KBr): 2950, 1574, 1410, 1252, 1010, 818  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 (4.28), 334 (4.52), 412 (4.65), 594 nm (3.29). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.01 (mc, 3 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.2–2.0 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.87 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.88 (s, 3 H,  $\text{SCH}_3$ ), 4.41 (mc, 2 H, N– $\text{CH}_2$ ), 7.39 und 7.50 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}}$  = 11 Hz, 2 H, 4-H und 8-H), 8.56 und 8.57 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}}$  = 11 Hz, 2 H, 5-H und 7-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe allg. Teil. – MS (70 eV):  $m/e$  = 260 (22%,  $\text{M}-\text{I}^\oplus$ ), 144 (100%).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NS}]\text{I}$  (387.3) Ber. C 49.62 H 5.73 N 3.62 Gef. C 49.50 H 5.62 N 3.64

*1,3-Dimethylcyclohepta[c]pyrrol-6(2H)-thion (5b)*: 1.7 g (10 mmol) **2b** werden in 350 ml Glycoldimethylether suspendiert und bei 0°C unter Rühren zunächst 18.5 g Phosphor(V)-sulfid, dann portionsweise 60 g  $\text{NaHCO}_3$  zugefügt. Anschließend läßt man 1 h bei Raumtemp. reagieren. Die grüngelbte Reaktionsmischung wird vorsichtig in 500 ml Wasser eingerührt und die jetzt rote Lösung mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird eingeeengt und das erhaltene Rohprodukt, 1.2 g (68%), zu weiteren Umsetzungen verwendet. Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 282°C (Zers.). Versuche, **5b** durch Umkristallisation aus Dimethylformamid/Wasser (1:4) zu reinigen, führten nicht zu einem analysenreinen Produkt.

IR (KBr): 1580 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1403, 1055  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 304 (3.99), 404 nm (4.26). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.44 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.88 und 6.99 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}}$  = 11.6 Hz, 2 H, 5-H und 7-H), 7.33 und 7.45 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}}$  = 11.6 Hz, 4-H und 8-H), 8.5 (stark verbr. m, N–H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 189 (84%,  $\text{M}^+$ ), 145 (100%).

*1,3-Dimethyl-6-(methylthio)cyclohepta[c]pyrrolium-iodid (6b)*: 0.95 g (5 mmol) **5b** werden, wie bei **6a** beschrieben, mit Methyljodid umgesetzt. Man erhält 1.4 g (84%) schwarzgrüne Kristalle, Zers.-P. 320°C.

IR (KBr): 3000–2960 (breit, N–H), 1574 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1484, 1402, 1390, 1382, 1242, 1221, 1120, 1018, 901, 880, 850, 829, 670  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 332 (4.52), 403 (4.43), 605 nm (3.18). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 2.73 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.84 (s, 3 H, S– $\text{CH}_3$ ), 3.37 (m,  $\text{H}_2\text{O}$  und NH), 7.19 und 7.30 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}}$  = 10.7 Hz, 2 H, 4-H und 8-H), 8.41 und 8.52 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}}$  = 10.7 Hz, 2 H, 5-H und 7-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 203 (100%,  $\text{M}^\oplus-\text{HI}$ ).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NS}]\text{I}$  (331.2) Ber. C 43.52 H 4.26 N 4.23 Gef. C 43.46 H 4.43 N 4.25

*1,3-Dimethyl-6-methylthio-2-azaazulen (7)*: 331 mg (1 mmol) **6b** erhitzt man 10 min in 20 ml 2 N NaOH zum Sieden. Die erkaltete Lösung wird dreimal mit 20 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und die  $\text{CHCl}_3$ -Phase nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eingeeengt. Der dunkle Rückstand wird dreimal mit je 20 ml Cyclohexan ausgekocht, anschließend das Cyclohexan abgezogen und das erhaltene Reaktionsprodukt aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 51 mg (25%) dunkelblaue Kristalle vom Schmp. 176°C (Zers.).

IR (KBr): 2969, 2905, 2835, 1585, 1569, 1526, 1429, 1419, 1393, 1259, 1229, 1068, 1005, 800  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 256 (4.06), 334 (4.72), 373 (3.76), 392 (3.91), 672 nm (2.70). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.59 (s, 3 H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.77 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.59 und 6.70 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}}$  = 10.5 Hz, 2 H, 4-H und 8-H), 7.80 und 7.90 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}}$  = 10.5 Hz, 2 H, 5-H und 7-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 203 (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NS}$  (203.3) Ber. C 70.90 H 6.45 N 6.89 Gef. C 70.45 H 6.34 N 6.62

*2-Butyl-6-(1,8-diaza-9-fluorenyliden)-1,3-dimethyl-2,6-dihydrocyclohepta[c]pyrrol (9a)*: 1.6 g (6.5 mmol) **5a** werden mit 1.3 g (6.7 mmol) **8** in 150 ml Xylol 4.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die tiefrote Lösung wird 24 h im Kühlschrank aufbewahrt, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, in wenig Dichlormethan gelöst und durch eine kurze Kieselgelsäule (10 cm,  $\varnothing$  2 cm) filtriert. Das rotviolette Eluat wird aufgefangen und die nach Einengen erhaltenen grünmetallisch glänzenden, dunkelroten Kristalle aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (28%), Schmp. 286°C (Zers.).

IR (KBr): 3025, 2955, 2930, 1618, 1596, 1492, 1470, 1432, 1398, 1358, 1325, 1262, 1172, 839, 772, 675  $\text{cm}^{-1}$ . UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 248 (4.47), 307 (4.45), 488 (4.61), 516 nm (4.54). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 238 (4.48), 304 (4.42), 482 (4.63), 512 nm (4.53). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  +  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 250 (4.36), 296 (4.67), 344 (4.28), 378 (4.10), 464 (3.96), 542 nm (4.49). –  $^1\text{H-NMR}$ : siehe allg. Teil. – MS (70 eV):  $m/e$  = 379 (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_3$  (379.5) Ber. C 82.29 H 6.64 N 11.07 Gef. C 81.84 H 6.43 N 10.90

**6-Diphenylmethyl-1,2,3-trimethyl-1,6-dihydrocyclohepta[c]pyrrol (12c)**: Das aus 6.0 g Benzophenon-hydraxon und 6.6 g gelbem Quecksilberoxid nach Lit.<sup>15)</sup> erhaltene **11** wird in 150 ml Benzol gelöst und mit 1.0 g (5 mmol) **5c** ( $\text{R}=\text{CH}_3$ )<sup>12)</sup> 8 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Einengen erhaltene Rückstand wird wie unter **9a** beschrieben chromatographiert. Die erste gelbe Fraktion wird aufgefangen, der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand mit Methanol ausgekocht und anschließend aus Nitromethan umkristallisiert. Man erhält 0.55 g (32%) gelbe Kristalle vom Schmp. 195°C (Zers.), die sich in Ethanol mit gelber Farbe lösen. Nach Zusatz von etwas Schwefelsäure erfolgt Farbumschlag nach Blau, durch Zugabe von methanolischer Kalilauge tritt die gelbe Farbe wieder auf.

IR (KBr): 3030, 2980, 2910, 1618, 1592, 1545, 1504, 1482, 1436, 1421, 1380, 1364, 1028, 802, 753, 695  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 (4.33), 297 (4.33), 363 nm (4.34). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  +  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 (4.15), 262 (4.28), 293 (4.58), 326 (4.15), 371 (3.62), 652 nm (3.21). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.11 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.30 (s, 3 H,  $\text{N-CH}_3$ ), 6.07 (verbr. s, 4 H, Siebenringprotonen), 7.1–7.3 (m, 10 H, Aromaten-H). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  +  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\delta$  = 2.76 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.07 (s, 3 H,  $\text{N-CH}_3$ ), 5.73 (verbr. s, 1 H, CH), 7.0–7.4 (m, 12 H, Aromaten-H, 4-H und 8-H), 8.47 und 8.58 (verbr. d,  $N \approx J_{\text{AB}} = 10.7$  Hz, 2 H, 5-H und 7-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 337 (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}$  (337.5) Ber. C 88.98 H 6.87 N 4.15 Gef. C 88.81 H 6.78 N 3.91

## Literatur

- <sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: G. Seitz und H. Braun, Arch. Pharm. (Weinheim Ger.) **309**, 34 (1976).
- <sup>2)</sup> Zusammenfassung: F. Pietra, Chem. Rev. **73**, 296 (1973).
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> T. Machiguchi, Y. Yamamoto, M. Hoshino und Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. **1973**, 2627. – <sup>3b)</sup> H. A. Dugger und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **59**, 747 (1976), und dort zitierte Literatur.
- <sup>4)</sup> R. Kreher, G. Vogt und M. L. Schultz, Angew. Chem. **87**, 840 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 821 (1975).
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **101**, 694 (1968), und dort zitierte Literatur. – <sup>5b)</sup> Vgl. auch B. Föhlisch und D. Krockenberger, Chem. Ber. **101**, 3990 (1968), sowie B. Föhlisch, C. Fischer, E. Widmann und E. Wolf, Tetrahedron **34**, 533 (1978).
- <sup>6)</sup> Vgl. z. B. J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms und R. J. F. Nivard, Synthesis **1973**, 149.
- <sup>7)</sup> G. Seitz und R. A. Olsen, unveröffentlicht. Die Dipolmomente wurden in Benzol (20°C) nach der Guggenheim/Smith-Approximation bestimmt: E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949), und J. A. Smith, ebenda **46**, 394 (1950). DK-Messungen erfolgten mit dem Dipolmeter DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, Weilheim/Obb.
- <sup>8)</sup> Vgl. Lit.<sup>4)</sup>, und dort zitierte Literatur über azulenoide Hetarene.
- <sup>9)</sup> Vgl. G. Seitz, H. G. Lehmann und H. Mönighoff, Liebigs Ann. Chem. **757**, 93 (1972).
- <sup>10)</sup> Vgl. A. Schönberg, M. Elkaschef, M. Nosseir und M. M. Sidky, J. Am. Chem. Soc. **80**, 6312 (1958), sowie D. Lloyd und F. I. Wasson, J. Chem. Soc. C **1966**, 1086.
- <sup>11)</sup> A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **95**, 2137 (1962).
- <sup>12)</sup> Für die Umsetzung mit **11** wurde anstelle von **5a** ( $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) **5c** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) als Edukt eingesetzt. **5c** wird analog **5a** hergestellt, konnte jedoch noch nicht analysenrein erhalten werden. G. Seitz und R. A. Olsen, unveröffentlicht.
- <sup>13)</sup> Vgl. H. Günther, Tetrahedron Lett. **1967**, 2967.
- <sup>14)</sup> Vgl. hierzu E. van der Donckt, R. H. Martin und F. Geerts-Evrard, Tetrahedron **20**, 1495 (1964).
- <sup>15)</sup> L. I. Smith und K. L. Howard, Org. Synth., Coll. Vol. **3**, 351 (1955).