

Cyclopentadienylidene, XV¹⁾

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

Gunther Seitz^{)}, 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 Thioanaloge **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, XV¹⁾

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

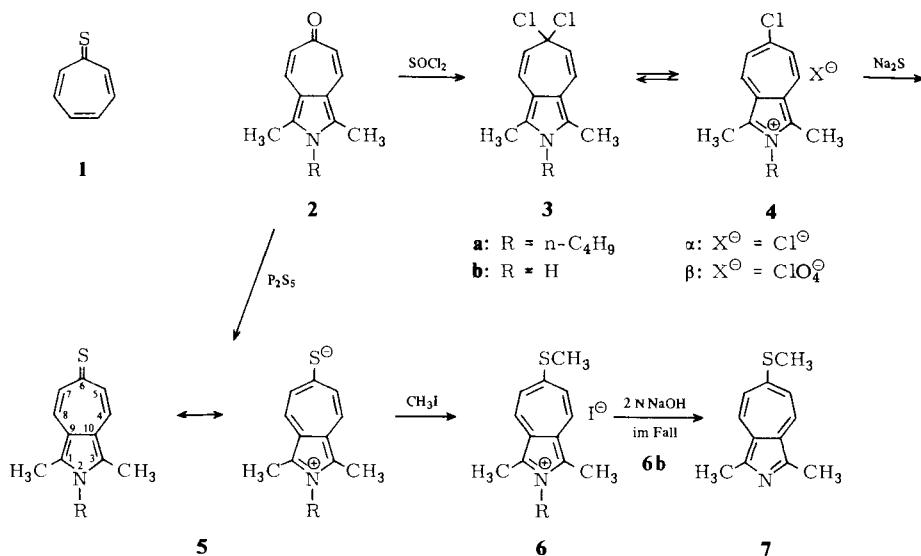
Cyclohepta[c]pyrrole-6(2H)-thiones (**5**) are synthesized in two ways from cyclohepta[c]pyrrole-6(2H)-ones (**2**). The thiones are characterized by reaction with methyl iodide, 9-diazo-1,8-diazafluorene (**8**), and diphenyldiazomethane (**11**), respectively. Dipole moments of **2** and **5** are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

2,4,6-Cycloheptatrien-1-thion (**1**)²⁾, das Schwefelanalogon des Tropons, ist in verdünnter Lösung spektroskopisch sicher nachzuweisen und intermediär via Cycloadditionsreaktionen^{3a)} abzufangen, jedoch als Reinsubstanz nicht isolierbar^{3b)}. 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)-one **2a**⁴⁾, das mit Thionylchlorid nach der Schönbergschen Methode⁵⁾ glatt in das Dichlorid **3a** \rightleftharpoons **4a** überführbar ist. Analytisch charakterisiert wurde das stabilere Perchlorat **4aβ**. 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-Methode⁶⁾ direkt aus **2a** gewinnen, wenn man in Dimethylglycol als Lösungsmittel arbeitet und

^{*)} 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_2Cl_2) bei $\lambda_{\max} = 423 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.39$), das vergleichsweise zu dem von **2a**, $\lambda_{\max} = 373 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.27$), 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 $\mu = 9.1 \text{ D}$ (Benzol), das um fast 1 D höher ist als das von **2a** mit $\mu = 8.3 \text{ D}$ (Benzol)⁷⁾. Informationen über das Ausmaß der Ladungstrennung im Grundzustand erhält man zudem aus ^{13}C -Verschiebungen, die erfahrungsgemäß stark auf Änderungen der Ladungsdichte ansprechen. So

Tab. 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen von **2a**, **4a**, **5a** und **6a** (δ -Werte, TMS als interner Standard, Meßfrequenz 25.2 MHz)

Verb. Lösungsmittel	2a CDCl_3	4a CD_3NO_2	5a CDCl_3	6a CDCl_3
$\text{C}^{1,3}$	128.9	140.3	129.9	135.9
$\text{C}^{9,10}$	118.7	128.7	121.8	125.0
$\text{C}^{4,8}$	132.2	129.8	136.5	123.8
$\text{C}^{5,7}$	125.9	147.0	127.4	142.6
C^6	189.9	162.8	213.7	177.8
CH_3	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}C -Resonanzen von **5a** vergleichsweise zu **2a** signifikant tieffeldverschoben (s. Tab. 1). Die Werte erreichen aber nicht die der kationischen Chlorverbindung **4a** bzw. der S-alkylierten Spezies **6a**, die in Form dunkelgrüner Kristalle anfällt, wenn man **5a** in Acetonitril mit überschüssigem Methyliodid behandelt.

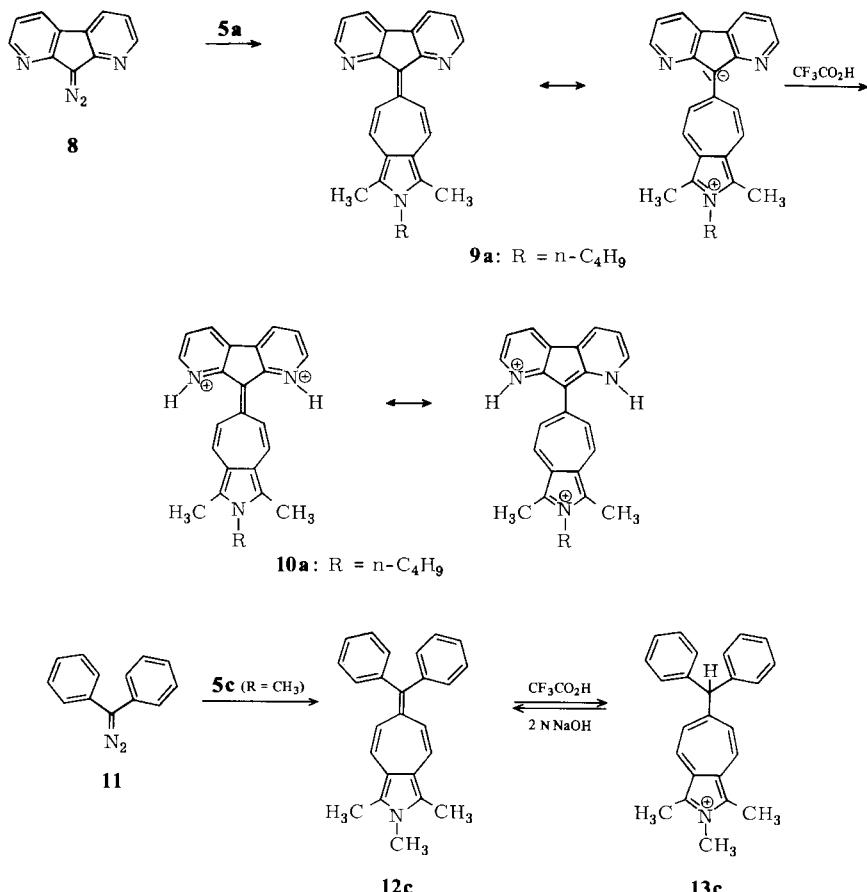
1,3-Dimethylcyclohepta[*c*]pyrrol-6(2*H*)-thion (**5b**) läßt sich in mäßigen Ausbeuten nach der Phosphor(V)-sulfid-Methode aus **2b** gewinnen und ist insbesondere in Lösung weniger stabil als **5a**. Da **5b** durch Umkristallisation schwer analysenrein zu erhalten ist, wurde es mit Methyliodid am Schwefel alkyliert zum stabilen schwarzvioletten Salz **6b**, aus dem durch Behandeln mit 2 N NaOH⁸⁾ Iodwasserstoff eliminiert werden kann unter Bildung des bisher unbekannten 6-Methylthio-2-azaazulens **7**. Während **5b** tiefrot ist, längstwelliges Maximum (in CH_2Cl_2) bei $\lambda_{\max} = 404 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.26$), verdanken **6b** und **7** ihre intensive Farbe der azulenoiden Struktur mit nur schwach ausgeprägten längstwelligen Maxima bei $\lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.18$) bzw. $\lambda_{\max} = 672 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 2.70$).

In den relativ einfachen ^1H -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}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-Thiopyrone⁹⁾ läßt sich **5a** nach der „Diazomethode“¹⁰⁾ in ein neuartiges Dipyrido-heterosesquifulvalen-System **9a** bzw. Heptafulven-System **12c** überführen, wenn man es mit 9-Diazo-1,8-diazafluoren (**8**)¹¹⁾ bzw. Diphenyldiazomethan (**11**)¹²⁾ in inertem Lösungsmittel erhitzt.

9a stellt eine hochschmelzende, grünmetallisch glänzende, dunkelrote Verbindung dar mit einem längstwelligen Maximum (in CH_2Cl_2) bei 516 nm ($\lg \epsilon = 4.54$), das durch Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität nur geringfügig im Sinne einer positiven Solvatochromie beeinflußt wird. Fügt man der Methylenechloridlösung von **9a** Trifluoressigsäure zu, beobachtet man eine drastische Änderung von Lage und Intensität der Banden. Dabei erfolgt regiospezifisch Protonierung an beiden Pyridinstickstoffatomen zu **10a**, wie sich an Hand der ^1H -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 verbreitetes Singulett bei $\delta = 2.38$ registriert; die Siebenringwasserstoffatome 5-H und 7-H sind dem starken Nachbargruppeneffekt der freien Elektronenpaare am sp^2 -hybridisierten Stickstoff der beiden



Pyridinringe ausgesetzt¹⁴⁾ 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 Methylen-Signale 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_A -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. ^1H -NMR-Daten (δ -Werte bei 100.1 MHz, TMS als interner Standard) von **9a**, gemessen in CDCl_3 , sowie von **10a**, gemessen in CDCl_3 nach Zusatz von Trifluoressigsäure

Verb.	n-Butyl-H	Methyl-H	Siebenring-H	1,8-Diaza-9-fluorenylidene-H
9a	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}$			
	\downarrow mc 0.97 1.1 - 1.8	\downarrow m 3.86	s 2.38	verbr. d $\text{H}^{5,7}$ 9.33 9.46 $N \approx J_{4,5} = 12.4 \text{ Hz}^{\text{a)}$
10a	mc 1.06 1.2 - 2.0	mc 4.40	s 2.80	verbr. d $\text{H}^{5,7}$ 8.44 8.55 $N \approx J_{4,5} = 10.8 \text{ Hz}^{\text{a)}$
				H_A H_M H_X (J_{AM}) (J_{MX}) (J_{AX}) [Hz]
				8.62 qc 8.02 qc (1.71) (7.60) (4.88)
				7.12 qc (8.53 mc (1.10) (7.55) (6.25)
				$\text{NH} \approx 14.2 \text{ mc}$

^{a)} 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 an¹³⁾.

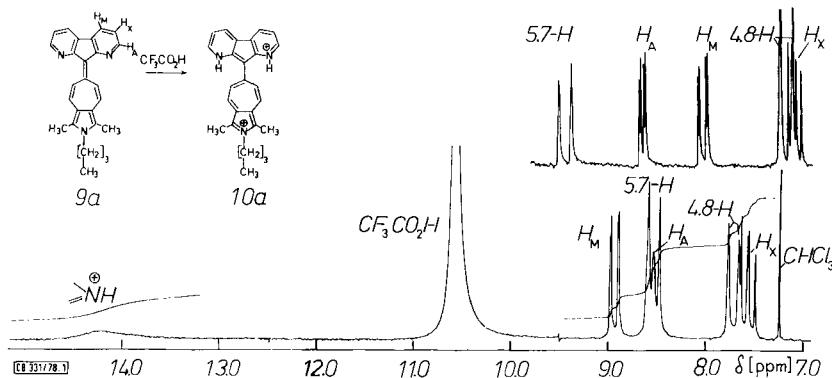


Abb.: ^1H -NMR-Teilspektren (100.1 MHz, in CDCl_3 , TMS als interner Standard) von **9a** (oben) und **10a** (unten) nach Zusatz von Trifluoressigsäure

in der konjugaten Säure **10a** die Signale der H_M -Protonen bei kleinerer Feldstärke registriert werden als die H_A -Protonen, wie durch das Kopplungsmuster des H_M -Quadrupletts ersichtlich ist – möglicherweise bedingt durch einen verstärkten paramagnetischen Anisotropieeffekt der den H_M -Protonen eng benachbarten Pyridiniumringsysteme.

Auch das intensiv gelbe Heptafulven **12c** reagiert als π -Base und wird durch Trifluoressigsäure regiospezifisch an der exocyclischen Methylenfunktion zu **13c** protoniert, wie das ^1H -NMR-Spektrum in 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 längstwelligen Maximum bei 652 nm ($lg \epsilon = 3.21$) zu erkennen gibt. Durch Zufügung 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

¹H-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: Linstrom-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 Röhren 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 (C=C), 1084 cm⁻¹ (ClO₄[⊖]). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 242 (4.11), 267 (4.04), 306 (4.83), 344 (3.95), 668 nm (3.14). – ¹H-NMR (CD₃NO₂): $\delta = 0.93 - 1.09$ (m, 3H, CH₂ – CH₃), 1.43 – 2.02 (m, 4H, CH₂), 2.99 (s, 6H, CH₃), 4.67 (mc, 2H, N – CH₂), 7.65 und 7.76 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 11$ Hz, 2H, 4-H und 8-H), 8.73 und 8.83 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 11$ Hz, 2H, 5-H und 7-H). – MS (70 eV): $m/e = 249$ (5%, M – ClO₄[⊖]).

[C₁₅H₁₉CIN]ClO₄ (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 Röhren 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 Na₂SO₄ wird im Rotavapor eingeengt 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 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 233 (4.16), 312 (4.29), 423 nm (4.39). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.9$ (mc, 3H, CH₂ – CH₃), 1.1 – 1.8 (mc, 4H, CH₂), 2.44 (s, 6H, CH₃), 3.9 (t, 2H, N – CH₂), 6.91 und 7.02 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 11.6$ Hz, 2H, 5-H und 7-H), 7.37 und 7.48 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 11.6$ Hz, 4-H und 8-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): siehe allg. Teil. – MS (70 eV): $m/e = 245$ (100%, M⁺).

C₁₅H₁₉NS (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) Methyliodid 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 cm^{-1} . — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 246$ (4.28), 334 (4.52), 412 (4.65), 594 nm (3.29). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.01$ (mc, 3H, $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$), 1.2–2.0 (m, 4H, CH_2), 2.87 (s, 6H, CH_3), 2.88 (s, 3H, SCH_3), 4.41 (mc, 2H, N– CH_2), 7.39 und 7.50 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 11$ Hz, 2H, 4-H und 8-H), 8.56 und 8.57 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 11$ Hz, 2H, 5-H und 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): siehe allg. Teil. — MS (70 eV): $m/e = 260$ (22%, M– I^\ominus), 144 (100%).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NS}]$ II (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 NaHCO_3 zugefügt. Anschließend lässt man 1 h bei Raumtemp. reagieren. Die grüngefärbte Reaktionsmischung wird vorsichtig in 500 ml Wasser eingerührt und die jetzt rote Lösung mit CHCl_3 extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird eingeengt 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 (C=C), 1403, 1055 cm^{-1} . — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 304$ (3.99), 404 nm (4.26). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.44$ (s, 6H, CH_3), 6.88 und 6.99 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 11.6$ Hz, 2H, 5-H und 7-H), 7.33 und 7.45 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 11.6$ Hz, 4-H und 8-H), 8.5 (stark verbr. m, N–H). — MS (70 eV): $m/e = 189$ (84%, 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 Methyliodid umgesetzt. Man erhält 1.4 g (84%) schwarzgrüne Kristalle, Zers.-P. 320°C.

IR (KBr): 3000–2960 (breit, N–H), 1574 (C=C), 1484, 1402, 1390, 1382, 1242, 1221, 1120, 1018, 901, 880, 850, 829, 670 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 332$ (4.52), 403 (4.43), 605 nm (3.18). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.73$ (s, 6H, CH_3), 2.84 (s, 3H, S– CH_3), 3.37 (m, H_2O und NH), 7.19 und 7.30 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 10.7$ Hz, 2H, 4-H und 8-H), 8.41 und 8.52 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 10.7$ Hz, 2H, 5-H und 7-H). — MS (70 eV): $m/e = 203$ (100%, M $^+$ –HI).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NS}]$ II (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 erkalte Lösung wird dreimal mit 20 ml CHCl_3 extrahiert und die CHCl_3 -Phase nach Trocknen über Na_2SO_4 eingeengt. 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 cm^{-1} . — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 256$ (4.06), 334 (4.72), 373 (3.76), 392 (3.91), 672 nm (2.70). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.59$ (s, 3H, SCH_3), 277 (s, 6H, CH_3), 6.59 und 6.70 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 10.5$ Hz, 2H, 4-H und 8-H), 7.80 und 7.90 (verbr. d, $N \approx J_{AB} = 10.5$ Hz, 2H, 5-H und 7-H). — MS (70 eV): $m/e = 203$ (100%, 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-fluorenylidien)-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 cm⁻¹. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 248 (4.47), 307 (4.45), 488 (4.61), 516 nm (4.54). — UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 238 (4.48), 304 (4.42), 482 (4.63), 512 nm (4.53). — UV (CH₂Cl₂ + CF₃CO₂H): λ_{\max} (lg ϵ) = 250 (4.36), 296 (4.67), 344 (4.28), 378 (4.10), 464 (3.96), 542 nm (4.49). — ¹H-NMR: siehe allg. Teil. — MS (70 eV): *m/e* = 379 (100%, M⁺).

C₂₆H₂₅N₃ (379.5) Ber. C 82.29 H 6.64 N 11.07 Gef. C 81.84 H 6.43 N 10.90

6-Diphenylmethylen-1,2,3-trimethyl-1,6-dihydrocyclohepta[c]pyrrol (12c): Das aus 6.0 g Benzophenon-hydrazen und 6.6 g gelbem Quecksilberoxid nach Lit.¹⁵⁾ erhaltene 11 wird in 150 ml Benzol gelöst und mit 1.0 g (5 mmol) 5c (R = CH₃)¹²⁾ 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 cm⁻¹. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 242 (4.33), 297 (4.33), 363 nm (4.34). — UV (CH₂Cl₂ + CF₃CO₂H): λ_{\max} (lg ϵ) = 230 (4.15), 262 (4.28), 293 (4.58), 326 (4.15), 371 (3.62), 652 nm (3.21). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.11 (s, 6 H, CH₃), 3.30 (s, 3 H, N—CH₃), 6.07 (verbr. s, 4 H, Siebenringprotonen), 7.1–7.3 (m, 10 H, Aromaten-H). — ¹H-NMR (CDCl₃ + CF₃CO₂H): δ = 2.76 (s, 6 H, CH₃), 4.07 (s, 3 H, N—CH₃), 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, $N \approx J_{AB} = 10.7$ Hz, 2 H, 5-H und 7-H). — MS (70 eV): *m/e* = 337 (100%, M⁺).

C₂₅H₂₃N (337.5) Ber. C 88.98 H 6.87 N 4.15 Gef. C 88.81 H 6.78 N 3.91

Literatur

- ¹⁾ XIV. Mitteil.: G. Seitz und H. Braun, Arch. Pharm. (Weinheim Ger.) **309**, 34 (1976).
- ²⁾ Zusammenfassung: F. Pietra, Chem. Rev. **73**, 296 (1973).
- ^{3a)} T. Machiguchi, Y. Yamamoto, M. Hoshino und Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. **1973**, 2627. — ^{3b)} H. A. Dugger und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **59**, 747 (1976), und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁾ R. Kreher, G. Vogt und M. L. Schultz, Angew. Chem. **87**, 840 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 821 (1975).
- ^{5a)} A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **101**, 694 (1968), und dort zitierte Literatur. — ^{5b)} 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).
- ⁶⁾ Vgl. z.B. J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms und R. J. F. Nivard, Synthesis **1973**, 149.
- ⁷⁾ 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.
- ⁸⁾ Vgl. Lit.⁴⁾, und dort zitierte Literatur über azulenoide Hetarene.
- ⁹⁾ Vgl. G. Seitz, H. G. Lehmann und H. Mönnighoff, Liebigs Ann. Chem. **757**, 93 (1972).
- ¹⁰⁾ 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.
- ¹¹⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **95**, 2137 (1962).
- ¹²⁾ Für die Umsetzung mit 11 wurde anstelle von 5a (R = n-C₄H₉) 5c (R = CH₃) als Edukt eingesetzt. 5c wird analog 5a hergestellt, konnte jedoch noch nicht analysenrein erhalten werden. G. Seitz und R. A. Olsen, unveröffentlicht.
- ¹³⁾ Vgl. H. Günther, Tetrahedron Lett. **1967**, 2967.
- ¹⁴⁾ Vgl. hierzu E. van der Donckt, R. H. Martin und F. Geerts-Evrard, Tetrahedron **20**, 1495 (1964).
- ¹⁵⁾ L. I. Smith und K. L. Howard, Org. Synth., Coll. Vol. **3**, 351 (1955).