

Aminophenyl-pentafulven-6,6-dicarbonitrile-Farbstoffe mit Absorptionen bis in den nahen Infrarot-Bereich. Synthesen mit Nitrilen, LXXVI*

Hans Junek, Georg Uray und Gerhard Zuschnig

Institut für Organische Chemie der Karl-Franzens-Universität Graz,
A-8010 Graz, Heinrichstraße 28, Österreich

(Received 28 April 1987; accepted 7 May 1987)

ZUSAMMENFASSUNG

1,2,3,4-Tetrachlor-pentafulven-6,6-dicarbonitril (1) reagiert ausserordentlich leicht mit Anilinen unter Substitution von einem oder zwei Chloratomen. So werden mit substituierten primären Anilinen, ausgenommen 2,6-Dialkylanilinen, die gelb bis orange gefärbten 2,5-Dichlor-4-dicyanmethylen-1-phenylimino-3-phenylamino-cyclopent-1-ene (2a-k) erhalten. Sekundäre Aniline ergeben mit 1 die tief gefärbten 3-(N-Phenyl-N-alkyl)amino-1,2,4-trichlor-pentafulven-6,6-dicarbonitrile 4, deren Absorptionsmaxima von 610 bis 650 nm reichen, N,N-Dialkylaniline und sterisch gehinderte primäre Aniline reagieren mit 1 in der p-Position zu den Polymethinen 6 und 8 mit Absorptionsmaxima bis zu 780 nm.

SUMMARY

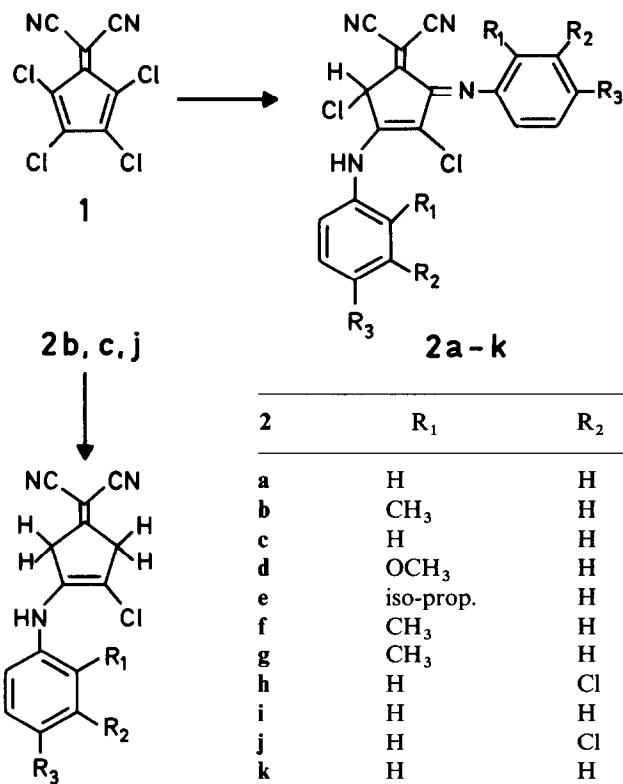
1,2,3,4-Tetrachloro-pentafulvene-6,6-dicarbonitrile (1) reacts easily with anilines by substitution of one or two chloro atoms. With substituted primary anilines, except 2,6-dialkylanilines, the yellow to orange coloured 2,5-dichloro-4-dicyanomethylene-1-phenylimino-3-phenylamino-cyclopent-1-enes (2a-2k) are obtained. Secondary anilines give with 1 the deeply coloured 3-(N-phenyl-N-alkyl)amino-1,2,4-trichloro-pentafulvene-6,6-dicarbonitriles 4, which have absorption maxima from 610 to 650 nm. N,N-Dialkylanilines and sterically hindered primary anilines react with 1 at the p-position yielding the polymethines 6 and 8 which have absorption maxima up to 780 nm.

* LXXV. Mitteilung: M. Mittelbach, *Mh. Chem.*, **118**, 617 (1987).

1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien ist aus Hexachlorcyclopentadien durch Reduktion leicht zugänglich¹⁻³ und besitzt neben den Eigenschaften als Dien eine ausreichende CH-Acidität für Michael-Additionen.¹ Auf diese Weise kann man auch mit Tetracyanoethylen in guten Ausbeuten zum 1,2,3,4-Tetrachlor-pentafulven-6,6-dicarbonitril **1** kommen.⁴ **1** stellt den repräsentativen Vertreter eines 6,6-Akzeptor-substituierten Pentafulvens dar und ist eine tieffarbige Verbindung, die Kristalle erscheinen schwarz, Lösungen violett, wobei die längstwellige Absorptionsbande bei 541 nm allerdings nur eine sehr geringe Intensität aufweist ($\epsilon = 138$). Dazu haben kürzlich Fabian und Junek⁵ eine theoretische Interpretation des Absorptionsverhaltens von **1** gegeben, welche auf der Annahme eines Butadien- und eines Akzeptor-substituierten En-Anteils beruht, wodurch Lage und Intensität der Farbstoffbande im Sinne eines intramolekularen CT-Überganges erklärt werden können.

Die Reaktionen von **1** mit sekundären aliphatischen Aminen führten einheitlich zu einer doppelten Substitution der exocyclischen Nitrilgruppen. So erhielt man mit Dimethylamin das bekannte 6,6-Bis-(dimethylamino)-1,2,3,4-tetrachlor-pentafulven,^{4,6,7} und mit Pyrrolidin, Piperidin bzw. Morpholin die entsprechenden Analogen.⁴ Dabei handelt es sich stets um farblose bis gelbliche Substitutionsprodukte. Es war daher überraschend festzustellen, daß **1** mit primären, sekundären und auch tertiären aromatischen Aminen (Anilin, substituierten Anilinen, *N*-Alkyl- und *N,N*-Dialkyl-anilinen) unter ähnlichen Reaktionsbedingungen keine Substitution der Cyangruppen, sondern in Abhängigkeit vom Substitutionstypus der Aniline spezielle Reaktionen an den Chloratomen eingehet. Dabei entsteht eine Reihe neuer und z.T. außerordentlich tieffarbiger Dicyanomethylen- cyclopentene sowie -pentafulvene. Darüber soll nachstehend berichtet werden.

Die Reaktion von **1** mit den meisten substituierten primären Anilinen mit Ausnahme der 2,6-Dialkylderivate erfolgt sowohl in protischen als auch in aprotischen Lösungsmitteln bereits bei Temperaturen bis etwa 60°C, wobei unter Verschwinden der intensiven Farbe von **1** gelb bis orange gefärbte Produkte (**2a-2k**) entstehen. Aus den Elementaranalysen und den Massenspektren dieser Produkte ergibt sich vorerst, daß jeweils zwei Chloratome unter Substitution mit Anilin reagiert haben. Es liegt der Schluß nahe, daß **1** analog reagiert, wie dies bei der Umsetzung von 4,5-Dichlor-2-dicyanmethylen-4-cyclopenten-1,3-dion beobachtet wurde, wobei tieffarbige Pseudooxo-Krokonsäurebisanilide⁸ unter zweifacher Substitution der Halogenatome entstanden. Bereits die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren von **2a-2k** ergab jedoch keine Möglichkeit einer solchen Strukturübereinstimmung, da in **2a-2k** jeweils bei etwa 5,5 bis 6 ppm ein neues CH-Signal erscheint, das eine einfache 2,3-Substitution ausschließt. Angesichts



3a R₁ = CH₃, R₂ = R₃ = H

b R₁ = R₂ = H, R₃ = CH₃

c R₁ = H, R₂ = R₃ = Cl

mehrerer möglicher Strukturisomerer gaben die Reduktionsprodukte mit Zink in Eisessig von **2b**, **2c** und **2j** wichtige Hinweise für die Strukturaufklärung. ¹H- und ¹³C-NMR Daten ergaben, daß es sich bei den Reduktionsprodukten um die Dicyanomethylen-cyclopentene **3a**–**3c** handeln muß.

Nach den Ergebnissen der ¹³C-NMR Spektroskopie (Abb. 1) und auch der IR-Daten besitzt **3b** noch die Dicyanomethylenfunktion, wenngleich der Kohlenstoff zwischen den Nitrilgruppen mit 53 ppm noch bei deutlich höherem Feld als bei der Ausgangsverbindung **1** bzw. im Dicyanomethylen-cyclopentan⁹ erscheint. Daneben kommen zwei sehr ähnliche CH₂-Gruppen bei 26 bzw. 30 ppm. Sie sollten nach den Protonendaten voneinander isoliert vorliegen (wenig getrennte Singulets bei 3 ppm). Auch

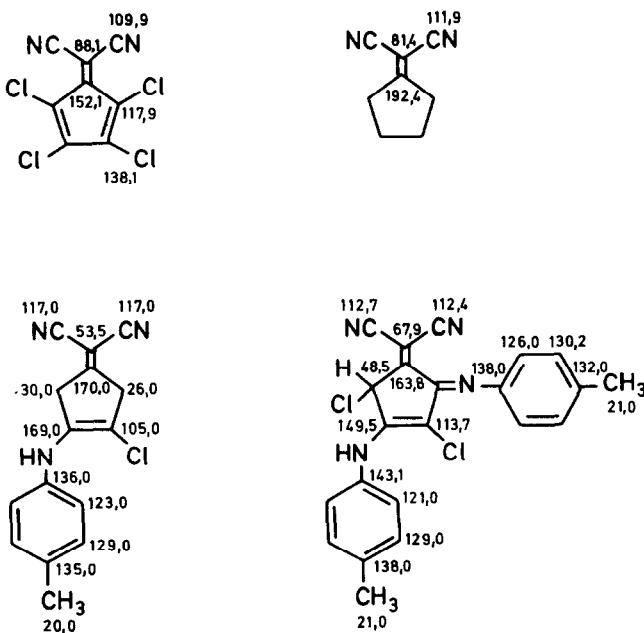


Abb. 1. ^{13}C -Daten von **1**, **2c**, **3b** und Dicyanomethylen-cyclopentan.

das Vorliegen einer einzelnen NH-Funktion ist durch diese Daten gesichert. Dies läßt sich erklären, wenn man wie in **3** sowohl das Anilin als auch das übriggebliebene Halogen in Position 2 und 3 des ursprünglichen Fulvensystems annimmt und somit die Struktur eines Dicyanomethylen-cyclopentens vorliegt.

Man kann nun auch die Struktur von **2** ableiten, indem man davon ausgeht, daß der in **3** wegreduzierte zweite Anilinrest und auch das zweite Halogen in der ursprünglichen Position 1 bzw. 4 des Fulvensystems gebunden sind. Durch einfache NH—CH Tautomerie läßt sich nun auch das Auftreten der einzelnen gesättigten CH-Funktion (^{13}C shift 48 ppm, etwa 5-5 ppm im Protonenspektrum) erklären. Die gebildete Azomethinfunktion wird bei der Reduktion zu **3** verloren. Das Vorliegen einer Schiffbase wird auch noch dadurch erhärtet, daß nur primäre Aniline die Zweitsubstitution eingehen (siehe unten).

Eine alternative Möglichkeit für **2** wäre noch eine Struktur, wie sie durch Vertauschen der NH-Funktion mit dem ungesättigten Halogen entstünde. Dagegen sprechen jedoch folgende Beobachtungen:

- Es ergibt sich bei **2** für das einzelne Ringproton durch Wechseln des Lösungsmittels von Dimethylsulfoxid zu Chloroform eine starke Verschiebung um 0,6 ppm zu höherem Feld. Dies könnte durch eine

TABELLE 1
Langwellige Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **2a–2k** in Dichlormethan (i–k in Ethanol)

	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
2a	415	4.20
2b	406	4.48
2c	414	4.44
2d	422	4.42
2e	409	4.48
2f	409	4.41
2g	411	4.45
2h	410	4.48
2i	416	4.40
2j	415	4.11
2k	425	4.34

verstärkte Abschirmung durch den benachbarten Aromaten im weniger polaren Lösungsmittel bewirkt werden.

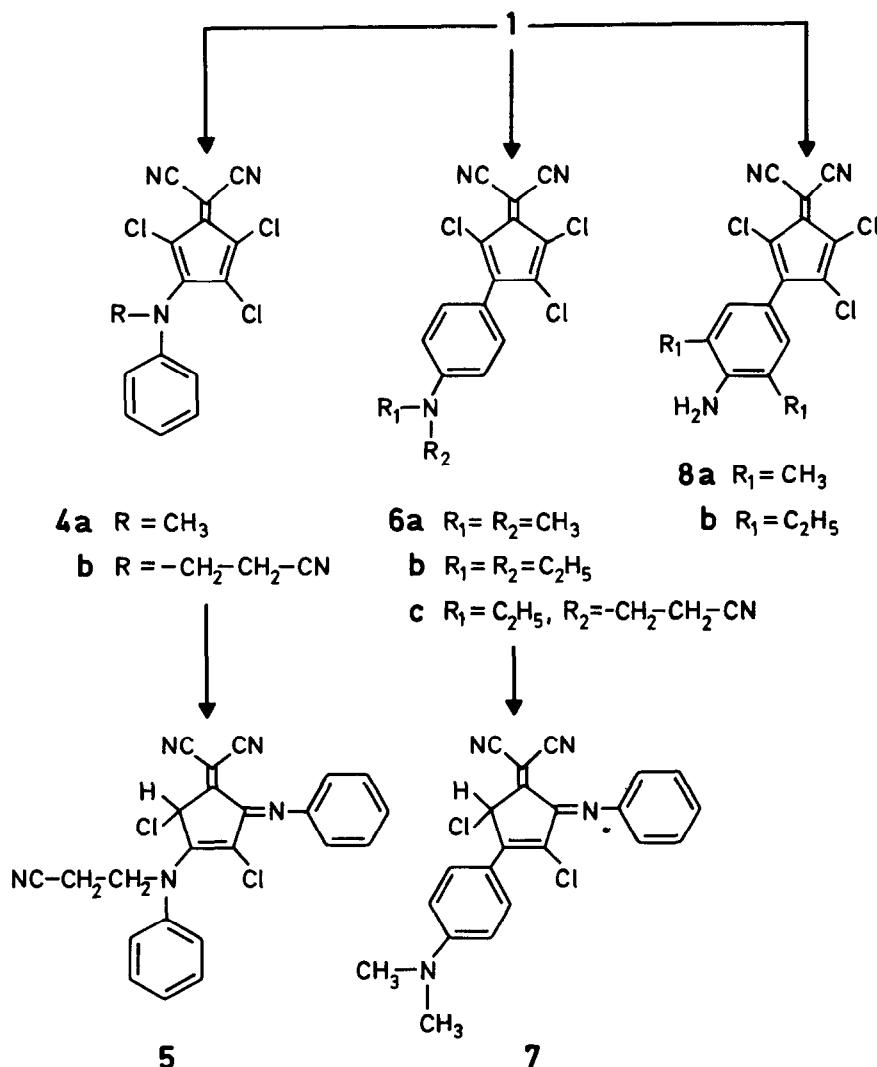
- (b) Durch Zugabe von Europiumkomplex kann die Lage der NH-Bande praktisch nicht beeinflußt werden. Es erfolgt keine Komplexierung zwischen eventuell benachbarten Stickstoffatomen.

Wie bereits erwähnt, sind die Verbindungen **2a–2k** gelb bis orange gefärbte Produkte, deren längstwellige Absorptionsmaxima zwischen 406–425 nm liegen (siehe Tabelle 1). Die reduzierten Produkte **3a–3c** haben ein sehr starkes langwelliges Maximum um 370 nm (siehe Tabelle 2).

Sekundäre aromatische Amine wie *N*-Methylanilin und *N*-Cyanethylanilin zeigen eine ebenso große Reaktivität gegenüber **1**, bei der Umsetzung in Methanol verläuft die Reaktion sogar bereits bei Raumtemperatur. Im Gegensatz zu den gelb bis orange gefärbten Verbindungen **2a–2k** entstehen die dunkelgrün bis schwarz gefärbten, kristallinen Farbstoffe **4a** und **4b**. Aufgrund der Massenspektren und der Elementaranalyse findet jedoch nur eine Monosubstitution eines Chloratoms statt. **4a**

TABELLE 2
Langwellige Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **3a–3c** (in CH_3OH)

	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
3a	369	4.76
3b	372	4.73
3c	375	4.74



und **4b** erweisen sich als 3-*N*-Phenyl-*N*-alkylamino-1,2,4-trichloro-pentafulven-6,6-dicarbonitrile. Für diese Struktur spricht auch die Reaktivität von **4b** gegenüber Anilin: beim Erhitzen beider Komponenten in Methanol verschwindet die anfangs dunkelgrüne Lösung und ein gelber Niederschlag fällt aus. Aufgrund aller spektroskopischen Daten ist **5** ein Homologes von **2**, nur das primäre aromatische Amin kann **4b** in Stellung 1 substituieren bzw. ein Azomethin bilden.

Die Elektronenspektren von **4a** und **4b** weisen ein λ_{max} von 650 bzw. 619 nm auf, eine intensive Bande findet sich bei ca 400 nm (siehe Tabelle 3).

Auch *N,N*-Dialkylaniline reagieren mit **1** unter Ausbildung von

TABELLE 3
Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **4a**–**4b** in
 CH_2Cl_2

	$\lambda_{\text{max}} \text{ (nm)}$	$\log \epsilon$
4a	650	3.63
	400	4.10
	320 (sh)	3.75
4b	619	3.60
	396	4.11
	315	3.84

tiefgefärbten Verbindungen. Wiederum findet der Angriff aus der *p*-Position des Aromaten nicht an der Dicyanmethylengruppe statt, wie er von Junek und Mit.¹⁰ zum Beispiel am 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion beobachtet wurde, sondern es kommt in ähnlicher Weise zur Chlorsubstitution (**6a**–**6c**). Auch hier ergibt sich die Frage der Stellung des Anilinrestes. Ebenso wie bei **4** wurde die Reaktivität gegenüber Anilin zur Strukturaufklärung herangezogen. Für das Reaktionsprodukt **7** ergibt sich aufgrund des Protonenspektrums und der analytischen Daten, daß die Zweitsubstitution mit Anilin wie bei **4a** erfolgt. Zur Bildung von **6a**–**6c** sei die bekannte Reaktion von McBee¹¹ verglichen, welcher aus Hexachlorpentafulven mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid ebenfalls eine Substitution in Stellung 2 des Fulvens erhielt. **6a**–**6c** sind außerordentlich tief gefärbte Verbindungen, die in kristalliner Form dunkelgrün metallisch schimmernd sind (siehe Tabelle 4).

Schließlich sei noch die Reaktion von **1** mit 2,6-Dialkyylanilinen erwähnt, wobei die ebenfalls tiefgefärbten Monosubstitutionsprodukte **8a** und **8b** entstehen. Wie schon am Dicyanmethylenindandion¹⁰ beobachtet wurde, wird durch sterische Hinderung ein Angriff der Aminogruppe abgeschirmt und die Reaktion verläuft wie mit den *N,N*-Dialkyylanilinen. Allerdings verläuft die Umsetzung zu **8a**–**8b** nicht einheitlich, die Nebenprodukte konnten jedoch nicht völlig abgetrennt werden.

Zusammenfassend ergibt sich also für die Reaktion des Tetrachlor-pentafulvencarbonitrils **1** mit Stickstoffbasen ein sehr differenziertes Bild. Während aliphatische und cycloaliphatische Amine unter HCN-Austausch reagieren, treten Aniline ausschließlich unter Substitution der Halogene ein. Die Monosubstitution mit *N*-Alkyl-, *N,N*-Dialkyl-, bzw. 2,6-Dialkyylanilinen führt dabei zu tiefgefärbten Produkten, welche formal als Pentamethin- (**4**) bzw. Nonamethin-cyanine (**6** und **8**) zu klassifizieren sind. Die gezeigte Donor–Akzeptor-Substitution des Pentafulvensystems liefert somit einen beachtlichen Chromophor. Die Absorptionen reichen bis gegen

TABELLE 4
 Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **6a–6c**
 und **8a–8b** in CH_2Cl_2

	$\lambda_{\text{max}} \text{ (nm)}$	$\log \epsilon$
6a	755	3.90
	535	3.88
	308	4.23
	284	4.24
6b	785	3.94
	541	3.83
	314	4.14
6c	711	3.92
	521	4.03
	308	4.28
8a	680	4.19
	492	3.87
	301	4.19
8b	701	4.21
	496	3.95
	299	4.21

800 nm und damit bis in den Bereich des nahen Infrarot. Erst kürzlich haben Bello und Griffiths^{1,2} über die Synthese von Monoazofarbstoffen mit Absorptionen bis 800 nm berichtet und die Bedeutung solcher Produkte für die Lasertechnik und optische Datenaufzeichnung hervorgehoben. Es sei jedoch darauf verwiesen, daß die von Bello und Griffiths^{1,2} vorgestellten Farbstoffe formal zwar eine Phenylazogruppe enthalten, jedoch eindeutig ebenfalls als Polymethine zu klassifizieren sind und als Akzeptorgruppe das von Junek^{1,3} erstmals beschriebene 3-Dicyanmethylen-indanon-1 enthalten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Apparat nach Dr Tottoli, Fa Büchi.
 IR-Spektren: Perkin-Elmer 421.

¹H-NMR-Spektren: Varian 360A, TMS als innerer Standard.

¹³C-NMR-Spektren: Varian HA 100, für ¹³C modifiziert von Digilab.

Massenspektren: (70 eV)-AEI MS20.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für **2a–2k**

0.80 g (3.0 mMol) **1** werden in 25 ml des angegebenen Lösungsmittels mit 13 mMol des entsprechenden Anilins versetzt und unter Rühren bei der angegebenen Temperatur gehalten. Der beim Abkühlen erhaltene Niederschlag wird mit wenig Methanol gewaschen und umkristallisiert. Ex-

perimentelle Daten siehe Tabelle 5, Nomenklatur und Elementaranalysen Tabelle 6 und spektroskopische Daten Tabelle 7.

5-Chlor-4-dicyanmethylen-2-(2-methyl-phenylamino)-cyclopent-1-en (3a)

1·0 g (2·4 mMol) **2b** und 2·0 g Zinkstaub werden in 20 ml Eisessig 30 min zum Sieden erhitzt. Dabei wird die stark gelbe Lösung nahezu entfärbt. Vom überschüssigen Zink wird noch heiß abfiltriert, im Vakuum etwas eingeengt und der erhaltene Niederschlag aus Eisessig umkristallisiert, Ausb. 0·3 g (45% d.Th.), Schmp. 232°C.

$C_{15}H_{12}ClN_3$ (269·7) Ber.: C, 66·80; H, 4·48; Cl, 13·14; N, 15·58%
Gef.: C, 66·80; H, 4·56; Cl, 13·02; N, 15·54%

IR (KBr): 3370, 2230, 2210, 1630, 1525 (s, breit) cm^{-1} .

1H -NMR (DMSO-d₆): 2·35(s, 3H), 2·93(s, 4H), 7·35(m, 4H), 10·35(s, 1H) ppm.
UV (MeOH): λ_{max} 369 nm ($\log \epsilon$ 4·76).

5-Chlor-4-dicyanmethylen-2-(4-methyl-phenylamino)-cyclopent-1-en (3b)

1·0 g (2·4 mMol) **2c** und 2·0 g Zinkstaub werden in 40 ml Eisessig wie unter **3a** angegeben behandelt. Aus Methanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 212°C, Ausb. 0·2 g (30% d.Th.).

$C_{15}H_{12}ClN_3$ (269·7) Ber.: C, 66·80; H, 4·48; Cl, 13·14; N, 15·58%
Gef.: C, 66·94; H, 4·47; Cl, 12·79; N, 15·30%

MS (*m/e*): 269, 271 (M^+).

IR (KBr): 3360, 2230, 2210, 1640, 1520 (s, breit) cm^{-1} .

1H -NMR (DMSO-d₆): 2·53(s, 3H), 3·06(s, 4H), 7·21(m, scharf, 4H), 11·45(s, 1H) ppm.

UV (MeOH): λ_{max} 372 nm ($\log \epsilon$ 4·73).

5-Chlor-4-dicyanmethylen-2-(3,4-dichlor-phenylamino)-cyclopent-1-en (3c)

1·0 g (1·8 mMol) **2j** und 2·0 g Zinkstaub in 40 ml Eisessig werden wie unter **3a** angegeben behandelt. Aus Methanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 249°C, Ausb. 0·2 g (34% d.Th.).

$C_{14}H_8Cl_3N_3$ (324·6) Ber.: C, 51·80; H, 2·48; Cl, 32·76; N, 12·94%
Gef.: C, 51·52; H, 2·46; Cl, 32·61; N, 12·53%

MS (*m/e*): 323, 325, 327 (M^+).

IR (KBr): 3380, 2240, 2220, 1635, 1535 (s, breit) cm^{-1} .

1H -NMR (DMSO-d₆): 2·90(s, 4H), 7·20–7·80(m, 3H), 11·58(s, 1H) ppm.
UV (MeOH): λ_{max} 375 nm ($\log \epsilon$ 4·74).

TABELLE 5
Experimentelle Daten zu den Verbindungen **2a-2k**

Reakt.-Zeit (min)	Temp. (°C)	Lösungsmittel	Umkrist. aus	Ausb. (% d.Th.)	Schmp. (°C)	Summenformel	(MG)	M.S. (70 eV) m/e M ⁺ ^a
2a	60	25	Benzol	EtOH	55	C ₂₀ H ₁₂ Cl ₂ N ₄	(379.2)	—
2b	5	60	MeOH	BuOH	49	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₄	(407.3)	406, 408, 410
2c	180	25	Benzol	AcOH	65	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₄	(407.3)	406, 408, 410
2d	30	25	MeOH	Benzol	60	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₂	(439.2)	—
2e	5	25	MeOH	EtOH	43	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₂ N ₄	(463.1)	—
2f	5	60	MeOH	MeOH	61	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ N ₄	(435.3)	—
2g	60	25	MeOH	i-PrOH	71	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂	(467.3)	—
2h	5	60	MeOH	BuOH	44	C ₂₀ H ₁₀ Cl ₄ N ₄	(448.1)	—
2i	120	25	Benzol	Benzol	72	C ₂₀ H ₁₀ Cl ₄ N ₄	(448.1)	—
2j	180	25	Benzol	Cl-Benzol	60	C ₂₀ H ₈ Cl ₆ N ₄	(517.0)	514, 516, 518
2k	120	25	Benzol	Cl-Benzol	51	C ₂₀ H ₁₀ Br ₂ Cl ₂ N ₄	(537.0)	—

^a Die angegebenen Massen entsprechen in ihrem Intensitätsverhältnis dem theoretischen Muster.

TABELLE 6
Nomenklatur und Elementaranalytische Daten von **2a**–**2k**

	<i>X</i>	2,5-Dichlor-4-dicyanmethylen-X-cyclopent-1-en			Ber.			Elementaranalyse		
		Gef.	C	H	N	Cl	Br			
2a	-1-phenylamino-3-phenylimino-		63.34	3.19	14.77					
2b	-1-(2-methylphenylamino)-3-(2-methylphenylimino)-	62.96	3.07	15.01						
2c	-1-(4-methylphenylamino)-3-(4-methylphenylimino)-	64.87	3.96	13.75	17.41					
2d	-1-(2-methoxyphenylamino)-3-(2-methoxymethylphenylimino)-	64.75	4.09	13.70	17.10					
2e	-1-(2-isopropylphenylamino)-3-(2-isopropylphenylimino)-	64.87	3.96	13.75	17.41					
2f	-1-(2,4-dimethylphenylamino)-3-(2,4-dimethylphenylimino)-	64.72	4.05	13.77	17.70					
2g	-1-(4-methoxy-2-methylphenylamino)-3-(4-methoxy-2-methylphenylimino)-	60.15	3.67	12.75	16.14					
2h	-1-(3-chlorophenylamino)-3-(3-chlorophenylimino)-	59.93	3.60	12.48	16.47					
2i	-1-(4-chlorophenylamino)-3-(4-chlorophenylimino)-	67.39	5.22	12.10	15.30					
2j	-1-(3,4-dichlorophenylamino)-3-(3,4-dichlorophenylimino)-	67.43	5.18	12.09	15.61					
2k	-1-(4-bromophenylamino)-3-(4-bromophenylimino)-	66.21	4.63	12.87	16.29					
		66.21	4.73	12.90	16.19					
		61.68	4.31	11.98	15.17					
		61.70	4.27	11.96	15.40					
		53.60	2.25	12.50	31.64					
		53.40	2.26	12.48	31.45					
		53.60	2.25	12.50	31.65					
		53.91	2.21	12.51	31.69					
		46.46	1.56	10.84	41.14					
		46.60	1.52	10.79	40.85					
		44.73	1.87	10.43	13.20	29.75				
		44.71	2.09	10.08	13.53	29.35				

TABELLE 7
Spektroskopische Daten der Verbindungen **2a–2k**

	<i>IR (KBr)^a (cm⁻¹)</i>	<i>¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm)</i>
2a	3280, 2230, 1685, 1830, 1600, 1530 ^b	° 6.11(s, 1H), 7.42(m, 10H), 10.71(s, 1H)
2b	3270, 2240, 1685, 1630, 1605, 1535	° 2.20(s, 3H), 2.40(s, 3H), 5.83(s, 1H), 7.24(m, 8H), 10.76(s, 1H)
2c	3250, 2240, 2220, 1680, 1640, 1600, 1530	2.37(s, 6H), 6.01(s, 1H), 7.18(m, 8H), 11.88(s, 1H)
2d	3330, 2240, 1680, 1640, 1605, 1535	3.92(s, 6H), 5.42(s, 1H), 6.75–7.60(m, 8H), 8.12(s, 1H)
2e	3340, 2240, 1670, 1645, 1600, 1535	1.20u, 1.30(d, 6H), 3.10(m, 2H), 5.55(s, 1H), 6.75–7.55(m, 8H), 7.95(s, 1H)
2f	3360, 2240, 1680, 1640, 1600, 1535	2.15(s, 3H), 2.30(s, 6H), 2.45(s, 3H), 5.42(s, 1H), 6.70–7.40(m, 6H), 7.85(s, 1H)
2g	3350, 2240, 1680, 1630, 1600, 1535	2.27(s, 6H), 3.81(s, 6H), 5.43(s, 1H), 6.75–7.20(m, 6H), 7.80(s, 1H)
2h	3240, 2240, 1680, 1635, 1600, 1525	° 6.05(s, 1H), 6.95–7.75(m, 8H), 11.65(s, 1H)
2i	3300, 2230, 1665, 1625, 1530	5.44(s, 1H), 6.85–7.60(m, 8H), 8.04(s, 1H)
2j	3250, 2240, 1650, 1595, 1530	° 6.05(s, 1H), 6.90–7.84(m, 6H), 11.90(s, 1H)
2k	3250, 2220, 1665, 1620, 1590, 1525	5.42(s, 1H), 6.80–7.70(m, 8H)

^a Nitrilbanden um 2240 cm⁻¹ als schwach aufgelöste Doppelbanden zu erkennen.

^b Alle Banden bei etwa 1530 cm⁻¹ sehr stark und breit.

^c DMF-d₆.

^d DMSO-d₆.

1,2,4-Trichlor-3-(*N*-methyl-*N*-phenyl)amino-pentafulven-6,6-dicarbonitril (**4a**)

0.40 g (1.5 mMol) **1** und 0.3 g (3.0 mMol) *N*-Methylanilin werden in 10 ml Methanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dunkelgrüne Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig Methanol nachgewaschen, Ausb. 0.3 g (60% d.Th.). Aus Ethanol schwarze Kristalle vom Schmp. 178°C.

$C_{15}H_8Cl_3N_3$ (336.6) Ber.: C, 53.25; H, 2.40; Cl, 31.60; N, 12.48%.
Gef.: C, 53.53; H, 2.29; Cl, 31.55; N, 12.36%.

MS (*m/e*): 335, 337, 339(M⁺).

IR (KBr): 2230, 1615, 1595, 1565, 1535(breit, s) cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 3.66(s, 3H), 7.00–7.70(m, 5H) ppm.

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) 400 (4.40), 650 nm (3.63).

1,2,4-Trichlor-3-(N-2-cyanoethyl-N-phenyl)amino-pentafulven-6,6-dicarbonitril (4b)

0.40 g (1.5 mMol) **1** und 0.90 g (6.2 mMol) *N*-2-Cyanethylanilin werden in 10 ml Methanol 10 min zum Sieden erhitzt. Der dunkelgrüne Niederschlag wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert, Schmp. 172°C, Ausb. 0.4 g (71% d.Th.).

$C_{17}H_9Cl_3N_4$ (375.6) Ber.: C, 54.35; H, 2.41; Cl, 28.31; N, 14.91%
Gef.: C, 54.13; H, 2.35; Cl, 29.86; N, 14.72%

MS (*m/e*): 374, 376, 378(M^+).

IR (KBr): 2240, 2230, 1610, 1595, 1565, 1545(vs) cm^{-1} .

1H -NMR (DMSO-d₆): 2.93(t, 2H), 4.48(t, 2H), 7.05–7.75(m, 5H) ppm.

UV–VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ϵ) 396 (4.11), 619 nm (3.60).

2,5-Dichlor-1-N-(2-cyanoethyl)-N-phenylamino-4-dicyanomethylene-3-phenylimino-cyclopent-1-en (5)

2.0 g (5.2 mMol) **4b** und 1.0 g (10.6 mMol) Anilin werden 10 min in 20 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Die anfänglich dunkelgrüne Lösung färbt sich gelbrot und der bereits in der Hitze anfallende Niederschlag wird abgesaugt und aus *n*-Butanol umkristallisiert, gelbe Kristalle vom Schmp. 157–161°C, Ausb. 0.6 g (26% d.Th.).

$C_{23}H_{15}Cl_2N_5$ (432.3) Ber.: C, 63.90; H, 3.50; Cl, 16.40; N, 16.20%
Gef.: C, 63.48; H, 3.23; Cl, 16.92; N, 15.91%

MS (*m/e*): 431, 433(M^+).

IR (KBr): 2240, 2230, 1650, 1625, 1510 cm^{-1} .

1H -NMR (DMSO-d₆): 2.90(t, 2H), 4.70(t, 2H), 5.85(s, 1H), 6.90–7.80(m, 10H) ppm.

UV–VIS (MeOH): λ_{max} 431 und 318 nm.

1,2,4-Trichlor-3-(4-dimethylamino)phenyl-pentafulven-6,6-dicarbonitril (6a)

2.0 g (7.5 mMol) **1** und 1.8 g (15.0 mMol) *N,N*-Dimethylanilin werden in 15 ml Methanol 10 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Niederschlag aus *n*-Butanol umkristallisiert, dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 225°C, Ausb. 2.1 g (80% d.Th.).

$C_{16}H_{10}Cl_3N_3$ (350.6) Ber.: C, 54.80; H, 2.87; Cl, 30.34; N, 11.98%
Gef.: C, 55.03; H, 2.88; Cl, 29.89; N, 11.99%

MS (*m/e*): 349, 351, 353(M⁺).

IR (KBr): 2230, 1615 cm⁻¹.

¹H-NMR (CF₃COOH): 3.40(s, 6H), 7.56(m, scharf, 4H) ppm.

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) 284(4.24), 535(3.88), 755 nm (3.90).

1,2,4-Trichlor-3-(4-diethylamino)phenyl-pentafulven-6,6-dicarbonitril (6b)

Aus 2.0 g (7.5 mMol) **1** und 2.2 g (14.6 mMol) *N,N*-Diethylanilin in 15 ml Methanol wie unter **6a** angegeben, violette Kristalle aus Isopropanol vom Schmp. 165°C, Ausb. 2.2 g (77% d.Th.).

C₁₈H₁₄Cl₃N₃ (378.7) Ber.: C, 57.10; H, 3.72; Cl, 28.08; N, 11.10%
Gef.: C, 57.01; H, 3.83; Cl, 27.90; N, 11.06%

MS (*m/e*): 377, 379, 381(M⁺).

IR (KBr): 2230, 1615 cm⁻¹.

¹H-NMR (CF₃COOH): 1.07(t, 6H), 3.45(q, 4H), 7.10–7.65(m, 4H) ppm.

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) 314(4.14), 541(3.83), 785 nm (3.94).

1,2,4-Trichlor-3-[4-(2-cyanoethyl)ethylamino]-phenyl-pentafulven-6,6-dicarbonitril (6c)

Aus 0.4 g (1.5 mMol) **1** und 0.6 g (3.4 mMol) *N*-Cyanethyl-*N*-ethylanilin in 8 ml Methanol wie unter **6a** angegeben. Aus Ethanol dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 143°C, Ausb. 0.3 g (50% d.Th.).

C₁₉H₁₃Cl₃N₄ (403.7) Ber.: C, 56.53; H, 3.24; Cl, 26.34; N, 13.88%
Gef.: C, 56.75; H, 3.26; Cl, 26.16; N, 13.80%

MS (*m/e*): 402, 404, 406(M⁺).

IR (KBr): 2230, 1615 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): 1.28(t, 3H), 2.67(t, 2H), 3.60(t + q, 4H), 6.50–7.80(m, 4H) ppm.

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) 308(4.28), 521(4.03), 711 nm (3.92).

2,5-Dichlor-4-dicyanomethylen-1-(4-dimethylamino)phenyl-3-phenylimino-cyclopent-1-en (7)

0.88 g (2.5 mMol) **6a** und 0.9 g (9.7 mMol) Anilin werden in 10 ml Methanol 30 min zum Sieden erhitzt. Aus Benzol grüne glänzende Kristalle vom Schmp. 170°C, Ausb. 0.5 g (48% d.Th.).

C₂₂H₁₆Cl₂N₄ (407.3) Ber.: C, 64.87; H, 3.96; Cl, 17.41; N, 13.75%
Gef.: C, 64.93; H, 3.97; Cl, 17.29; N, 13.50%

MS (*m/e*): 406, 408(M⁺).

IR (KBr): 2240, 1615, 1575 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): 3.10(s, 6H), 5.35(s, 1H), 6.90 und 8.30(m, je, 2H), 6.90–7.60(m, 5H) ppm.

UV–VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) 358(4.26), 561 nm (4.13).

1,2,4-Trichlor-3-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)-pentafulven-6,6-dicarbonitril (8a)

0.40 g (1.5 mMol) **1** und 0.4 g (3.3 mMol) 2,6-Dimethylanilin werden in 10 ml Methanol 5 min zum Sieden erhitzt und der erhaltene Niederschlag aus Toluol umkristallisiert. Dunkelgrüne Kristalle, Schmp. ab 150°C Zers., Ausb. 0.5 g (96% d.Th.).

C₁₆H₁₀Cl₃N₃ (350.6) Ber.: C, 54.80; H, 2.87; Cl, 30.34; N, 11.98%

Gef.: C, 54.53; H, 2.60; Cl, 30.03; N, 11.97%

MS (*m/e*): 349, 351, 353(M⁺).

IR (KBr): 3530, 3430, 3300, 2230, 1660, 1605 cm⁻¹.

UV–VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) 301(4.19), 492(3.87), 680 nm (3.45).

1,2,4-Trichlor-3-(4-amino-3,5-diethylphenyl)-pentafulven-6,6-dicarbonitril (8b)

0.40 g (1.5 mMol) **1** und 0.5 g (3.3 mMol) 2,6-Diethylanilin werden in 10 ml Methanol wie unter **8a** angegeben behandelt. Violette Kristalle aus Isopropanol, Ausb. 0.2 g (35% d.Th.), Schmp. u. Zers. ab 170°C.

C₁₈H₁₄Cl₃N₄ (378.7) Ber.: C, 57.10; H, 3.72; Cl, 28.08; N, 11.09%

Gef.: C, 57.17; H, 3.65; Cl, 27.70; N, 10.90%

MS (*m/e*): 377, 379, 381(M⁺).

IR (KBr): 3500, 3420, 3310, 3010, 2240, 1665, 1645, 1615 cm⁻¹.

UV–VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) 299 (4.21), 496 (3.95), 701 nm (3.60).

LITERATUR

1. A. Roedig und L. Hörning, *Chem. Ber.*, **88**, 2003 (1955).
2. A. A. Danish, M. Silverman und Y. A. Tajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6144 (1954).
3. E. T. McBee und D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 389 (1955).
4. H. Junek, G. Uray und G. Zuschnig, *Liebigs Ann. Chem.*, 154 (1983).
5. J. Fabian und H. Junek, *Dyes and Pigments*, **6**, 251 (1985).
6. K. Hafner und F. Schmidt, *Tetrahedron Lett.*, 5101 (1973).

7. P. A. Straub, D. Meuche und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 517 (1966).
8. H. Junek, G. Zuschnig, R. Thierrichter, G. Gfrerer und H. Sterk, *Monatsh. Chem.*, **113**, 1045 (1982).
9. L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.*, 719 (1977).
10. H. Junek, H. Fischer-Colbrie und A. Hermetter, *Z. Naturforsch.*, **32b**, 898 (1977).
11. E. T. McBee, E. P. Wesseler, R. Hurnaus und T. Hodgins, *J. Org. Chem.*, **37**, 1102 (1972).
12. K. A. Bello und J. Griffiths, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1639 (1986).
13. H. Junek, *Monatsh. Chem.*, **95**, 1201 (1964).