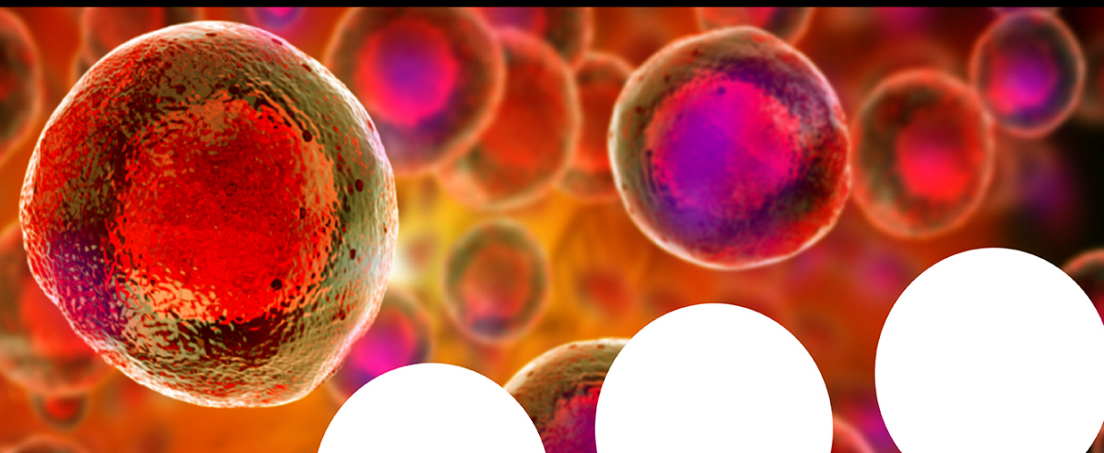


# Your research is important and needs to be shared with the world



## 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)

nitrit in 5 ccm Wasser diazotiert und mit konz. Salzsäure auf ca. 1 l aufgefüllt. Die Belichtung mit einer 700-W-Tauchlampe (HERAEUS) war nach 3 Stdn. beendet. Es wurden 0.66 g XVIII erhalten. Schmp. 176° (aus Wasser).

$C_9H_7ClO_2$  (182.6) Ber. C 59.20 H 3.87 Cl 19.36

Gef. 59.24 3.95 19.83 Mol.-Gew. 193 (RAST)

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 303° (aus Dimethylformamid).

$C_{15}H_{11}ClN_4O_5$  (362.8) Ber. N 15.45 Gef. N 15.62

b) nach Sandmeyer: 0.4 g 6-Hydroxy-7-amino-indanon-(1) (XVI) in 25 ccm 2n HCl wurden bei 3° mit 0.19 g Natriumnitrit in 2.5 ccm Wasser diazotiert und im Laufe von 10–15 Min. bei 5° zu 0.25 g Kupfer(1)-chlorid in 30 ccm 4n HCl gegeben. Nach 20 Stdn. wurde etwa 2 Stdn. auf 100° erwärmt und abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisierten lange Nadeln aus; Schmp. 176° [Mischprobe mit der nach a) erhaltenen Verbindung] nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser. Ausbeute 0.28 g (63%).

## Cyclisch konjugierte 5- und 7-Ringsysteme, I

### SYNTHESEN UND REAKTIONEN VON FULVENALDEHYDEN

von KLAUS HAFNER \*, KARL HEINZ VÖPEL \*\*, GOTTFRIED PLOSS \*\*\*  
und CLAUD KÖNIG \*\*\*\*

Herrn Professor Dr. Otto Bayer in Verehrung und Dankbarkeit zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

Eingegangen am 23. Juli 1962

Cyclopentadien und seine Derivate reagieren mit Dialkylformamiden und Phosphoroxchlorid unter Bildung von Mono- und Dialdehyden der 6-Dialkylamino-fulvene. Die alkalische Hydrolyse dieser Aldehyde führt zu den stark aciden Mono- und Dialdehyden des 6-Hydroxy-fulvens. Die neuen Fulvenaldehyde sind Vinyloge von Carbonsäuren bzw. deren Amiden und gleichen diesen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

In der Reihe der nichtbenzoiden cyclisch konjugierten Verbindungen kommt dem Cyclopentadien-Anion (I) und dem Tropylium-Kation (II) als Grundkörpern zweier,

\*) jetzige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, München 2, Karlstr. 23.

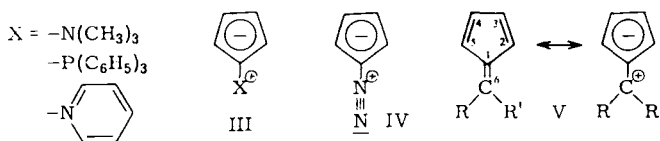
\*\*) Aus der Dissertation K. H. VÖPEL, Univ. Marburg (Lahn) 1960.

\*\*\*) Aus der Dissertation G. PLOSS, Univ. Marburg (Lahn) 1961.

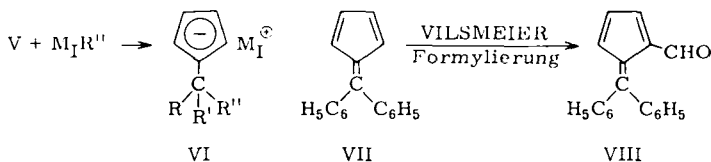
\*\*\*\*) Teil der Dissertation C. KÖNIG, Univ. Marburg (Lahn) 1961.

den klassischen benzoiden Aromaten nahe verwandter Verbindungsklassen eine besondere Bedeutung zu<sup>1)</sup>. In den Mitteilungen dieser Reihe soll über neue Derivate der 5- und 7-gliedrigen carbocyclisch konjugierten Verbindungen berichtet werden.

Neben den Metallverbindungen des Cyclopentadiens<sup>1b)</sup> sowie den Cyclopentadien-yliden<sup>2)</sup> (III) und dem Diazocyclopentadien<sup>3)</sup> (IV) sind auch die Fulvene<sup>4)</sup> (V) als Derivate des Cyclopentadien-Anions (I) aufzufassen, wenngleich auch die cyclische Konjugation des 5-Rings in ihnen zumeist nur in geringem Maße zum Ausdruck kommt und stark abhängig von der Art der Substituenten R und R' am C-Atom 6 ist<sup>5)</sup>.



Erwartungsgemäß bewirken Elektronendonatoren in dieser Position eine Mesomeriestabilisierung des unbeständigen Fulvens ( $R = R' = H$ ), während Elektronenacceptoren dem gekreuzt konjugierten System mehr Olefincharakter verleihen. Dies erklärt das unterschiedliche Verhalten der Fulvene sowohl gegenüber nucleophilen als auch elektrophilen Agenzien. Während nucleophile Angriffe in Übereinstimmung mit den Berechnungen der Elektronendichte-Verteilung<sup>6)</sup> im Fulven am C-Atom 6 erfolgen unter gleichzeitiger Ausbildung des



- 1) Zusammenfassungen: a) W. BAKER und J. F. W. McOMIE, *Progr. org. Chem.* **3**, 44ff. (1955). — b) P. L. PAUSON, in D. GINSBURG, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience Publ., Inc., New York 1959, S. 107ff. — c) T. NOZOE, *Progr. org. Chem.* **5**, 132ff. (1961). — d) W. VON E. DOERING, in *Theoretical Organic Chemistry*, Butterworths Scientific Publications, London 1959. — e) M. E. VOLPIN, [*Fortschr. Chem.*] **29**, 298 (1959) [*C. A.* **54**, 17234 (1960)].
- 2) D. LLOYD und J. S. SNEEZUM, *Chem. and Ind.* **1955**, 1221; *Tetrahedron* **3**, 334 (1958); W. SPOONER, Dissertation Univ. of Washington 1955 [Diss. Abstr. **16**, 458 (1956)]; F. RAMIREZ und S. LEVY, *J. org. Chemistry* **21**, 488 (1956); *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 67 (1957).
- 3) W. VON E. DOERING und C. H. DEPUY, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5955 (1953).
- 4) J. H. DAY, *Chem. Reviews* **53**, 167ff. (1953); E. D. BERGMANN, *Progr. org. Chem.* **3**, 81 (1955).
- 5) K. HÄFNER, *Angew. Chem.* **74**, 499 (1962), vgl. Zit. 1b); G. KRESZE und H. GOETZ, *Chem. Ber.* **90**, 2161 (1957); K. H. HÄFNER, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1962; K. HÄFNER und Mitarbeiter, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963).
- 6) G. BERTHIER und B. PULLMANN, *Bull. Soc. chim. France* **1949**, D 457.

„aromatischen“ Cyclopentadien-Anions, z. B. beim Umsatz von Fulvenen mit Lithiumalanat oder alkalimetallorganischen Verbindungen<sup>7)</sup> zu VI, erhält man bei der bisher nicht beschriebenen elektrophilen Substitution von Fulvenen nur in wenigen Fällen die gewünschten Substitutionsprodukte<sup>8)</sup>. Dabei tritt Substitution an C-2 des Fulvensystems ein, wie das Beispiel der Formylierung des 6.6-Diphenyl-fulvens (VII), die zu dem Aldehyd VIII führt, lehrt<sup>9)</sup>.

Im folgenden wird eine einfache, von Cyclopentadienen ausgehende Synthese formylierter 6-Dialkylamino-fulvene beschrieben<sup>9)</sup>.

#### DARSTELLUNG VON 6-DIMETHYLAMINO-FULVENALDEHYDEN

Als 1.3-Dien ist das Cyclopentadien leicht der elektrophilen Addition zugänglich<sup>10)</sup>. Wir vermuteten, daß es auch mit dem aus Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid entstehenden VILSMEIER-Komplex<sup>11)</sup> (IX) unter Bildung des Additionsproduktes X reagieren werde, das sich unter Abspaltung von je 1 Mol Dichlorphosphorsäure und Chlorwasserstoff zu dem 6-Dimethylamino-fulven<sup>12)</sup> (XI), einem nicht benzoiden Isomeren des *N,N*-Dimethyl-anilins, stabilisieren sollte. Tatsächlich setzt sich Cyclopentadien bereits bei 20° rasch mit IX um, doch erhielten wir nach alkalischer Hydrolyse des Reaktionsgemisches nicht das erwartete Fulven XI, sondern unmittelbar dessen Dialdehyd XV (Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung; Reaktionen s. S. 57). Bei Einsatz von 1 Mol des Diens und 3 Molen IX entsteht das 6-Dimethylamino-3.4-diformyl-fulven (XV) in Ausbeuten von über 90% d. Th. Vermutlich bildet sich dabei aus IX und Cyclopentadien zunächst 6-Dimethylamino-fulven (XI), das durch die Polarisation im Sinne der mesomeren Grenzform XIb, für deren starke Beteiligung am Grundzustand von XI das hohe Dipolmoment von 4.48 D spricht, eine dem isomeren *N,N*-Dimethyl-anilin vergleichbare Reaktivität gegenüber elektrophilen Agenzien besitzt.

7) K. ZIEGLER und W. SCHÄFER, Liebigs Ann. Chem. **511**, 101 (1934); D. LAVIE und E. D. BERGMANN, Bull. Soc. chim. France **1951**, 250; B. C. FUSON und F. E. MUMFORD, J. org. Chemistry **17**, 255 (1952); R. C. FUSON und O. YORK, ebenda **18**, 570 (1953); D. TABER, E. I. BECKER und P. E. SPOERRI, J. Amer. chem. Soc. **76**, 776 (1954); A. G. BONAGURA, M. B. MEYERS, S. J. STORFER und E. I. BECKER, ebenda **76**, 6122 (1954); K. ZIEGLER, H.-G. GELLERT, H. MARTIN, K. NAGEL und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **589**, 91 (1954); K. ZIEGLER, Angew. Chem. **64**, 323 (1952); K. HAFNER, Liebigs Ann. Chem. **606**, 79 (1957); Angew. Chem. **70**, 419 (1958); H. DOHM, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1958.

8) K. H. HÄFNER, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1962.

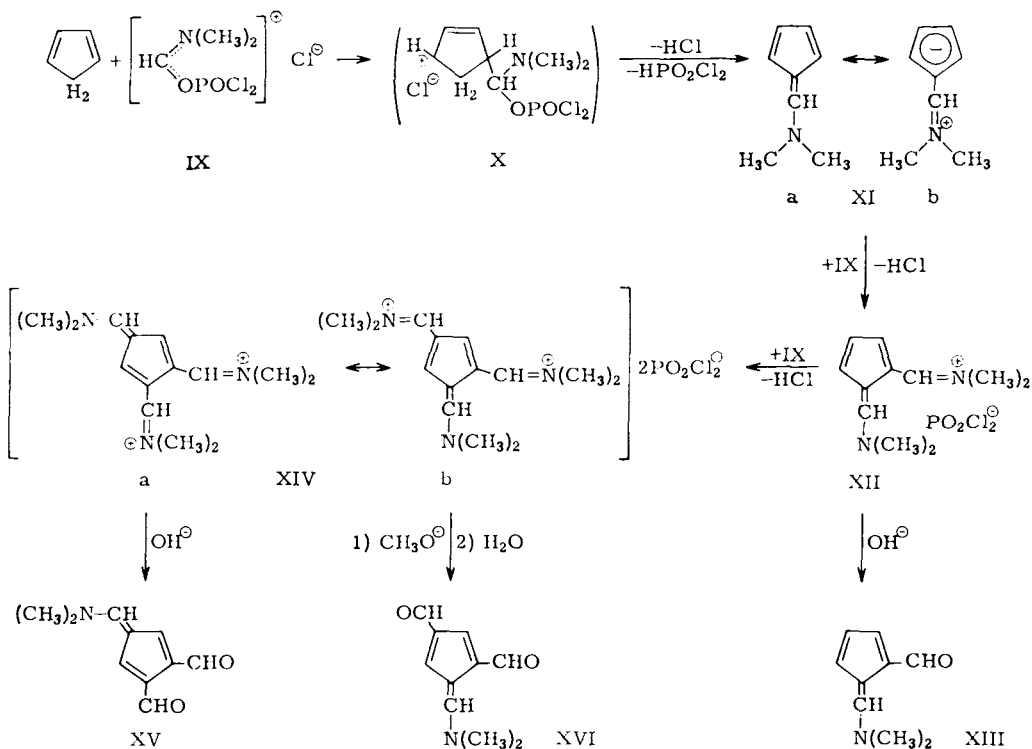
9) K. HAFNER und K.-H. VÖPEL, Angew. Chem. **71**, 672 (1959); K. HAFNER, ebenda **72**, 574 (1960). — Irrtümlich wurde in diesen Mitteilungen für VIII und die in dieser Arbeit beschriebene Verbindung XIII eine falsche Konstitution angegeben; K. HAFNER und M. KREUDER, ebenda **73**, 657 (1961); K. HAFNER, ebenda **74**, 499 (1962).

10) P. J. WILSON JR. und J. H. WELLS, Chem. Reviews **34**, 1 (1944).

11) A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 119 (1927); CH. JUTZ, Chem. Ber. **91**, 850 (1958); H. H. BOSSHARD und H. ZOLLINGER, Angew. Chem. **71**, 375 (1959); Helv. chim. Acta **42**, 1659 (1959); H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. **92**, 837 (1959).

12) H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN und G. STOPP, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).

Mit überschüssigem VILSMEIER-Komplex (IX) reagiert XI dann schnell weiter zu dem isolierbaren Bis-dichlorphosphat XIV. Dieses ist außerordentlich hydrolyseempfindlich. Mit Natriumperchlorat läßt es sich in guter Ausbeute in das entsprechende beständige Bis-[immonium-perchlorat] überführen. Die Hydrolyse des in hohem Maße mesomeriestabilisierten Bis-immonium-Ions XIV führt aus der Grenzform XIVa heraus zu dem symmetrischen Dialdehyd XV. Wird XIV dagegen mit methanolischer KOCH<sub>3</sub>-Lösung erhitzt und anschließend hydrolysiert, so erhält man neben ca. 85% XV etwa 10% des isomeren Dialdehyds XVI, dessen Struktur durch seine Umwandlung in 6-Hydroxy-2,4-diformyl-fulven, in das auch XV durch alkalische Hydrolyse übergeht, bewiesen wird (s. S. 62).



Nachdem wir diese Ergebnisse kurz mitgeteilt hatten<sup>9)</sup>, berichtete auch ARNOLD<sup>13)</sup> über die Umsetzung des Cyclopentadiens mit IX, ohne jedoch die Konstitution des erhaltenen Dimethylamino-fulven-dialdehyds aufgeklärt zu haben.

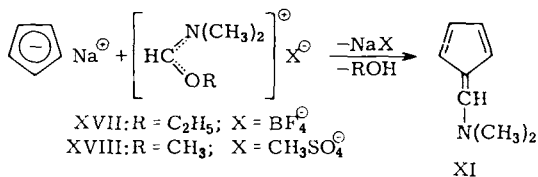
Ebensowenig wie das Fulven XI läßt sich bei der Umsetzung des Cyclopentadiens mit IX das im zweiten Reaktionsschritt sicher zunächst entstehende Aldimmoniumsalz

<sup>13)</sup> Z. ARNOLD, Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1313 (1960) [C. A. **54**, 17 235 (1960)].

XII abfangen. Es reagiert rasch weiter zu XIV, da der Übergang von XI in XII und XIV offenbar einer geringeren Aktivierungsenergie bedarf als die primär erfolgende Fulvenbildung. So reagiert Cyclopentadien mit IX bei  $-10^\circ$  nur noch sehr langsam unter Bildung des Fulvens XI, doch wird dieses selbst unter den milden Bedingungen rasch formyliert, und man erhält in 21-proz. Ausbeute nur das Aldimmoniumsalz XII, dessen alkalische Hydrolyse zu dem 6-Dimethylamino-2-formyl-fulven (XIII) führt. Die Konstitution der beiden Verbindungen folgt aus der Kondensation von XIII mit Hydrazin zu einem Dihydropyridazin-Derivat (s. S. 60).

Nach diesen Beobachtungen schien es für die Darstellung von XIII aussichtsreich, die beiden Reaktionen — Fulvenbildung und Formylierung — in zwei getrennten Umsetzungen durchzuführen, um so die bereits bei tiefen Temperaturen eintretende Formylierung des Fulvens XI auf der Stufe des Aldimmoniumsalzes XII aufzuhalten. Tatsächlich erhält man so XIII in Ausbeuten von ca. 70% d. Th.

XI erhielten erstmals MEERWEIN und Mitarbeiter<sup>12)</sup> aus Cyclopentadien mit Dimethylformamiddiäthylacetal in 32-proz. Ausbeute. Wir konnten durch Umsetzung



von Cyclopentadien-natrium mit dem aus Dimethylformamid und Triäthyl-oxonium-fluoroborat bzw. Dimethylsulfat entstehenden Dimethylamino-äthoxy-carbonium-fluoroborat<sup>12)</sup> (XVII) bzw. Dimethylamino-methoxy-carbonium-methosulfat<sup>14)</sup> (XVIII) die Ausbeute an XI bis zu 80% d. Th. steigern.

Das Fulven XI reagiert mit dem VILSMEIER-Komplex (IX) bereits bei  $-60^\circ$  in Tetrahydrofuran unter Bildung des Aldimmoniumsalzes XII, das sich in 98-proz. Ausbeute als Perchlorat isolieren läßt. Bei  $20^\circ$  hingegen setzt sich XI mit IX im Molverhältnis 1:2 um, wobei — ebenfalls in guter Ausbeute — unmittelbar das Bis-immoniumsalz XIV entsteht.

Bei allen diesen Umsetzungen können anstelle von IX auch die Komplexe aus Dimethylformamid oder eines anderen Dialkylformamids mit sauren, halogenhaltigen Kondensationsmitteln, wie z. B. Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid, Phosgen, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Oxalylchlorid u. a. eingesetzt werden. Die in Tabelle 1 aufgeführten 6-Dialkylamino-fulvenaldehyde bereiteten wir zumeist durch Umsetzung der entsprechenden Cyclopentadiene<sup>15)</sup> sowie auch des Indens mit dem Komplex IX. Die Stellung der Substituenten am 5-Ring bei den aus alkylierten Cyclopentadienen gewonnenen 6-Dialkylamino-fulvenaldehyden ist noch ungewiß.

<sup>14)</sup> H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, *Angew. Chem.* 73, 493 (1961).

<sup>15)</sup> H. DOHM, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1959.

Tabelle 1. 6-Dialkylamino-fulvenaldehyde

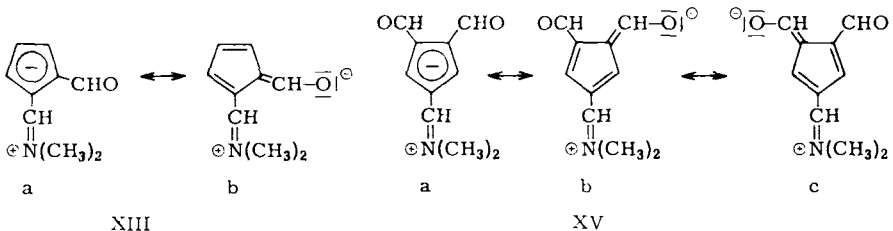
Cyclopentadien	Fulvenaldehyd	Schmp.	Farbe und Kristallform	Ausbeute %d.Th.
Cyclopentadien	6-Dimethylamino-2-formyl-fulven	82–83°	gelbe Nadeln	21 % 82 <sup>a)</sup>
	6-Dimethylamino-3.4-diformyl-fulven	140–141°	gelbe Nadeln	94
	6-Piperidino-3.4-diformyl-fulven	146–147°	gelbe Nadeln	60 <sup>b)</sup>
	6-Dimethylamino-2.4-diformyl-fulven	163–164°	gelbe Nadeln	10
Methyl-cyclopentadien <sup>15)</sup>	6-Dimethylamino-methyl-formyl-fulven	184–185°	gelbe Nadeln	75
Dimethyl-cyclopentadien <sup>15)</sup>	6-Dimethylamino-dimethyl-formyl-fulven	122–124°	gelbe Nadeln	15
Isopropyl-cyclopentadien <sup>15)</sup>	6-Dimethylamino-isopropyl-formyl-fulven	131–132°	gelbe Nadeln	46
	6-Dimethylamino-isopropyl-diformyl-fulven	138–139°	gelbe Prismen	74
tert.-Butyl-cyclopentadien <sup>15)</sup>	6-Dimethylamino-tert.-butyl-formyl-fulven	155–156°	gelbe Nadeln	39
	6-Dimethylamino-tert.-butyl-diformyl-fulven	192–193°	gelbe Nadeln	71
Benzyl-cyclopentadien <sup>15, 16)</sup>	6-Dimethylamino-benzyl-diformyl-fulven	186–187°	gelbe Blättchen	78
Inden	6-Dimethylamino-2.3-benzodiformyl-fulven	176–177°	rotbraune Blättchen	49

a) Durch Formylierung des Fulvens XI mit dem Komplex IX.

b) Mit *N*-Formyl-piperidin.

#### EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN DER 6-DIALKYLAMINO-FULVENALDEHYDE

Alle von uns dargestellten 6-Dialkylamino-fulvenaldehyde sind beständig und zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit aus. Während sich das 6-Dimethylamino-



2-formyl-fulven (XIII) auch in unpolaren Lösungsmitteln löst, ist der Dialdehyd XV nur in polaren Lösungsmitteln leicht löslich. Für eine stärkere Beteiligung der mesomeren Grenzstrukturen XIII a und b bzw. XV a, b und c am Grundzustand der beiden

<sup>16)</sup> K. ALDER und H. HOLZRICHTER, Liebigs Ann. Chem. 524, 145 (1936).

Fulvenaldehyde sprechen die IR-Spektren von XIII und XV (Abb. 2 und 3), die gegenüber denen aromatischer Aldehyde eine nach niedrigen Frequenzen ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) verschobene Carbonyl-Valenzschwingungsbande zeigen neben der für die exocyclische Fulvendoppelbindung charakteristischen Bande zwischen  $1620$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 1).

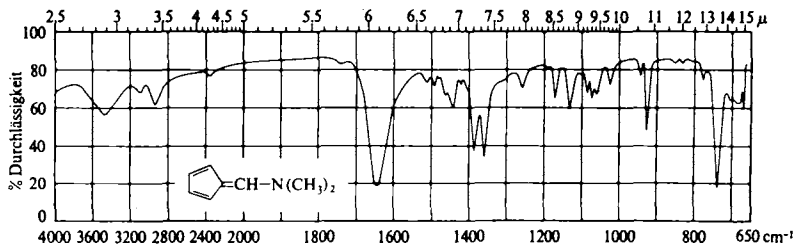


Abbildung 1. IR-Spektrum des 6-Dimethylamino-fulvens (in KBr)

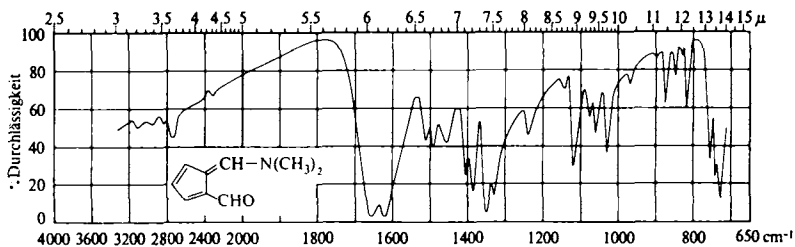


Abbildung 2. IR-Spektrum des 6-Dimethylamino-2-formyl-fulvens (in KBr)

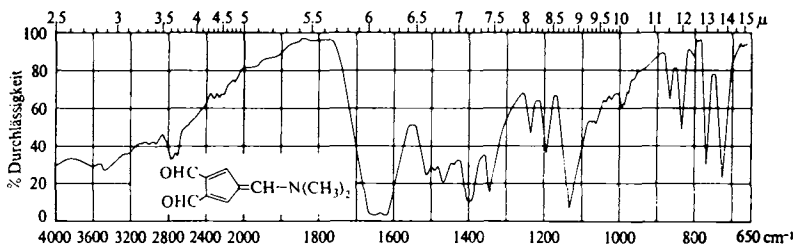
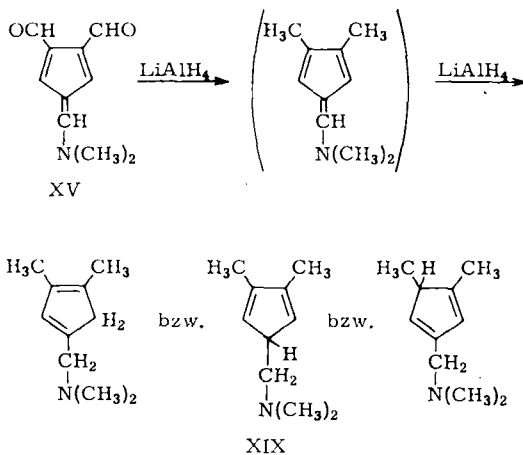


Abbildung 3. IR-Spektrum des 6-Dimethylamino-3,4-diformyl-fulvens (in KBr)

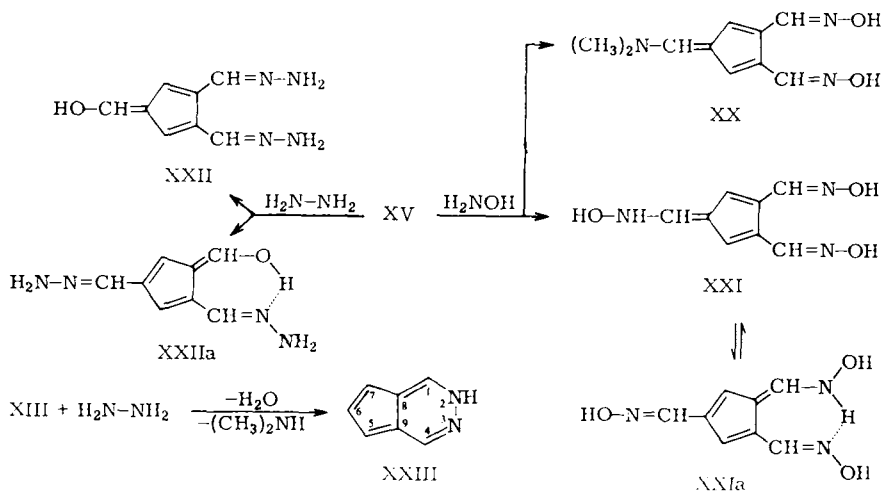
Die 6-Dialkylamino-fulvenaldehyde können sowohl als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde als auch als vinyloge Säureamide aufgefaßt werden. Ihre physicalischen und chemischen Eigenschaften bestätigen dies. Während sie gegenüber verschiedenen Oxydationsmitteln entweder stabil sind oder in unübersichtlicher Weise zerstört werden, führt die Reduktion von XV mit Lithiumalanat unmittelbar zu dem leicht dimerisierenden



*N,N*-Dimethylaminomethyl-dimethyl-cyclopentadien (XIX), wobei vermutlich zunächst — wie auch bei den Säureamiden<sup>17)</sup> — jede der beiden Carbonylgruppen zu Methyl und dann die exocyclische Doppelbindung reduziert wird. In ihrer Reaktivität

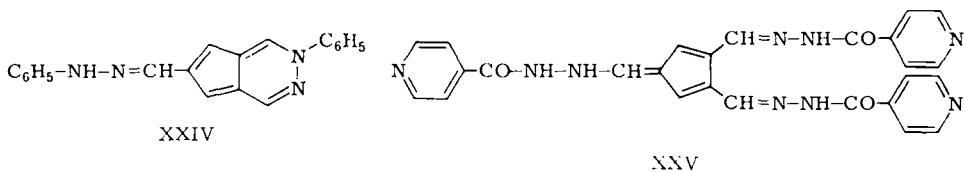


gegenüber Carbonylreagenzien oder CH-aciden Verbindungen gleichen die 6-Dialkylamino-fulvenaldehyde den  $\omega$ -Amino-propenalen und -pentadienalen bzw. dem *p*-Dimethylamino-benzaldehyd. Mit Hydroxylamin liefert XV je nach den Versuchsbedingungen das Dioxim XX oder, durch zusätzlichen Austausch der Dimethylamino-gruppe am C-Atom 6, das 6-*N*-Hydroxyamino-3,4-diformyl-fulven-dioxim (XXI) bzw.

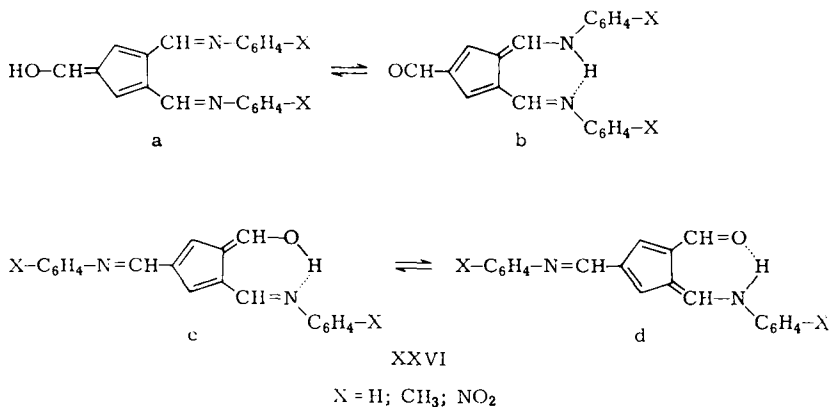


<sup>17)</sup> N. G. GAYLORD, *Reduktion with Complex Metal Hydrides*, Interscience Publishers, Inc., New York 1957, S. 570 ff.

dessen Tautomeres XXIa<sup>18)</sup>. Hydrazin reagiert mit dem Dialdehyd XV zu dem Bis-hydrazon XXII bzw. XXIIa<sup>18)</sup>. Hierbei wird die Dimethylaminogruppe durch das bei der Kondensation entstehende Wasser gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht (vgl. S. 63). Der Aldehyd XIII dagegen reagiert mit Hydrazin unmittelbar zu dem 2H-Cyclopenta[*d*]pyridazin XXIII, dessen Bildung gleichzeitig für die Konstitution von XIII beweisend ist. Phenylhydrazin liefert mit XIII erwartungsgemäß das entsprechende *N*-Phenyl-2H-cyclopenta[*d*]pyridazin, während XV mit 2 Mol dieses Reagenzes das Phenylhydrazon des Formyl-*N*-phenyl-2H-cyclopenta[*d*]pyridazins XXIV bildet. Mit Thiosemicarbazid erhielten wir aus XV nur ein Mono-thiosemicarbazon, mit Isonicotinsäurehydrazid dagegen kondensieren beide Aldehydgruppen, und außerdem wird die Dimethylaminogruppe am C-Atom 6 gegen den Nicotinsäurehydrazid-Rest

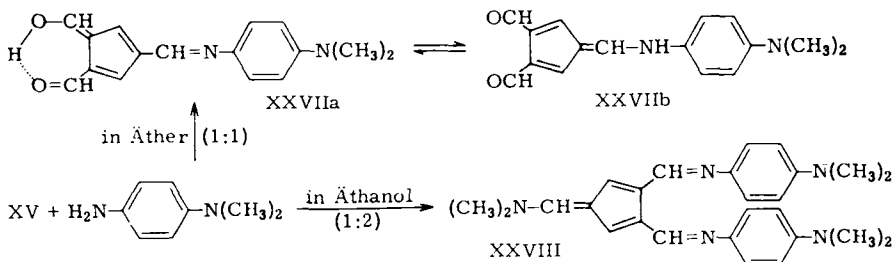


unter Bildung von XXV ausgetauscht. Ein ähnliches Verhalten zeigen die 6-Dialkylamino-fulvenaldehyde gegenüber aliphatischen und aromatischen Aminen. So reagiert XV mit 2 Mol Anilin, *p*-Toluidin oder *p*-Nitranilin unter gleichzeitigem Austausch der Dimethylaminogruppe gegen die Hydroxylgruppe zu den SCHIFFSchen Basen vom Typ XXVI, bei denen zwischen den Strukturen a—d (den Formeln b, c und d dürfte aus energetischen Gründen das größte Gewicht zukommen) noch nicht entschieden

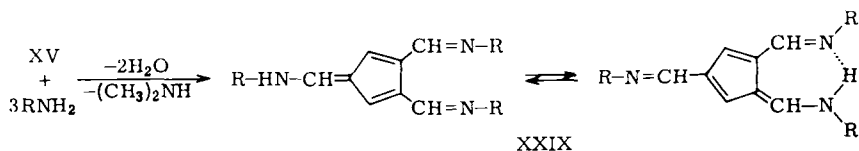


<sup>18)</sup> Über spektroskopische Untersuchungen zur Struktur dieser Verbindungen wird ausführlich mit H. Musso an anderer Stelle berichtet.

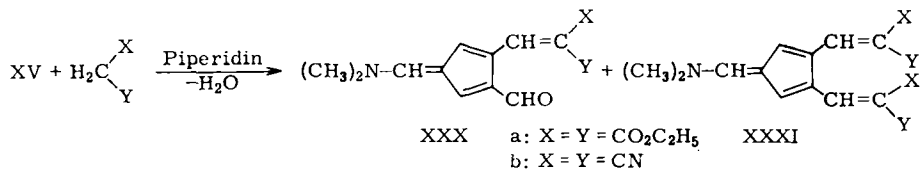
werden konnte<sup>18)</sup>. Mit *p*-Dimethylamino-anilin liefert XV in Äther unter Aminaustausch am C-Atom 6 die Verbindung XXVII a bzw. b, in Äthanol dagegen die SCHIFFSche Base XXVIII. Während XV mit Ammoniak höhermolekulare Produkte



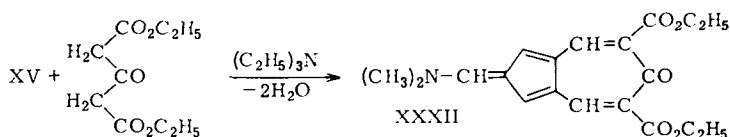
bildet, führt die Umsetzung mit aliphatischen primären Aminen im Molverhältnis 1 : 3 ebenfalls, begleitet von einem Aminaustausch am C-Atom 6, zu SCHIFFSchen Basen vom Typ XXIX<sup>18)</sup>.



Mit CH-aciden Verbindungen läßt sich XV in Gegenwart von Basen zu Fulven-derivaten der allgemeinen Formeln XXX und XXXI kondensieren. So erhält man mit Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Piperidin sowohl XXXa als auch XXXI a. Dabei wird jedoch XXXa bevorzugt gebildet, da in diesem die noch verbleibende



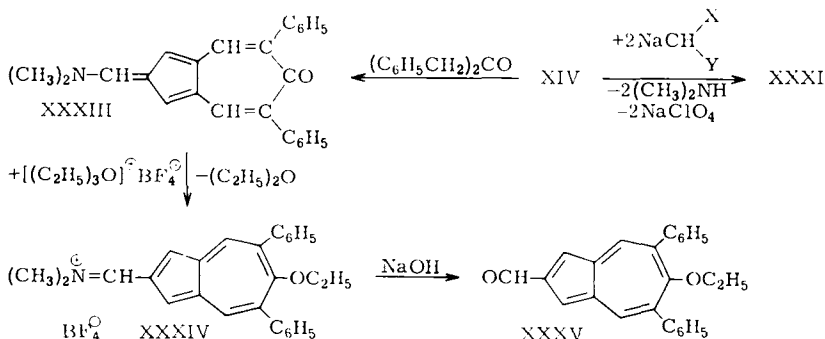
Aldehydgruppe vermutlich einen ausgeprägteren Säureamid-Carbonyl-Charakter erhält und dadurch der Kondensation schwerer zugänglich ist<sup>19)</sup>.



<sup>19)</sup> Über ähnliche Kondensationsreaktionen des Dialdehyds XV mit Cyanessigestern, Benzoyl-acetonitril und Benzoylessigestern berichteten kürzlich auch R. ODA, T. SHONO und K. NISHIDA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **82**, 1422 (1961).

Auch mit Acetondicarbonsäurediäthylester vermag XV in Gegenwart von Triäthylamin zu kondensieren. Dabei entsteht das Fulveno-tropon-Derivat XXXII, ein den Chinonmethiden analoges Azulensystem, in orangeroten Kristallen.

Viel einfacher läßt sich das Bis-[aldimmonium-perchlorat] XIV mit CH-aciden Verbindungen in Gegenwart von Basen kondensieren, etwa mit Malonester oder Malodinitril glatt zu XXXIa und b. Mit Dibenzylketon entsteht das „chinoide“,



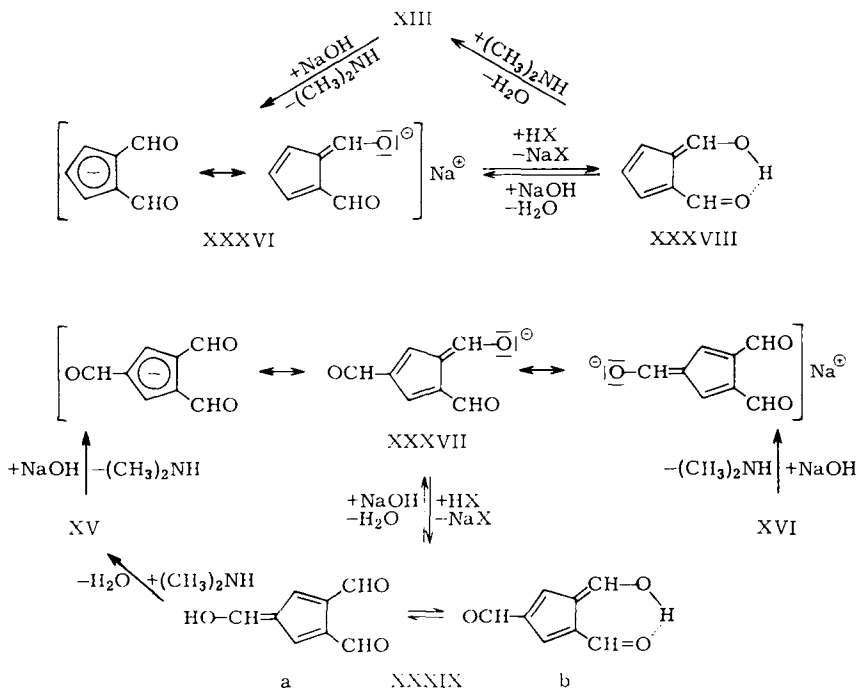
Azulenderivat XXXIII, das sich leicht durch Alkylierung mit Triäthylloxoniumfluoroborat in das Immoniumsalz XXXIV überführen läßt, dessen alkalische Hydrolyse zu dem 5,7-Diphenyl-6-äthoxy-2-formyl-azulen (XXXV) führt. Die eindeutige Synthese dieses Azulenderivats beweist zugleich die Struktur des Bis-aldimmoniumsalzes XIV, der Vorstufe des Dialdehyds XV.

Über weitere zu Azulenen, Pseudoazulenen und anderen neuartigen bi- und polycyclischen nicht benzoiden „aromatischen“ Verbindungen führende Umsetzungen der hier beschriebenen 6-Dialkylamino-fulvenaldehyde werden wir noch berichten<sup>5)</sup>.

#### DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER 6-HYDROXY-FULVENALDEHYDE

Als Enamine gehen XIII, XV und XVI leicht eine Hydrolyse zu den entsprechenden Hydroxymethylenverbindungen ein. Dabei entstehen in einer Gleichgewichtsreaktion — in der Wärme rasch, langsamer bei 20° — mit 2 *n* Natronlauge die wasserlöslichen Natriumsalze des Cyclopentadien-di- und -trialdehyds XXXVI und XXXVII. Aus ihnen erhält man mit verd. Säuren das stabile, gut kristallisierte 6-Hydroxy-2-formyl-fulven (XXXVIII) und 6-Hydroxy-3,4-diformyl-fulven (XXXIX), das ebenfalls, wie sein IR- und NMR-Spektrum zeigen, weitgehend in der tautomeren energetisch begünstigten Form b vorliegt<sup>18)</sup>. Beide Hydroxy-fulvenaldehyde reagieren mit Dimethylamin unter Rückbildung der 6-Dimethylamino-fulvenaldehyde XIII und XV. Auch mit Piperidin, Anilin oder *N*-Methyl-anilin lassen sie sich in gleicher Weise umsetzen. Die große Austauschbereitschaft von Amino- und Hydroxygruppen am C-Atom 6 dieser Fulvenaldehyde lehrt auch die unter verschiedenen Bedingungen

durchgeführte Kondensation des 6-*N*-Methylanilino-3,4-diformyl-fulvens (XL) mit Acetondicarbonsäurediäthylester. Während mit Triäthylamin als Kondensationsmittel in Gegenwart von Aluminiumoxyd als wasserbindendem Mittel allein XLI entsteht, bewirkt in Abwesenheit von Aluminiumoxyd das bei der Kondensation frei



werdende Wasser in Gegenwart der Base einen Austausch der *N*-Methylanilino-Gruppe zu dem 6-Hydroxy-fulveno-tropon-Derivat XLIa. Mit Piperidin als Kondensationsmittel erfolgt ebenfalls rasch ein Aminaustausch zu dem entsprechenden 6-Piperidino-fulveno-tropon-Derivat XLIb.

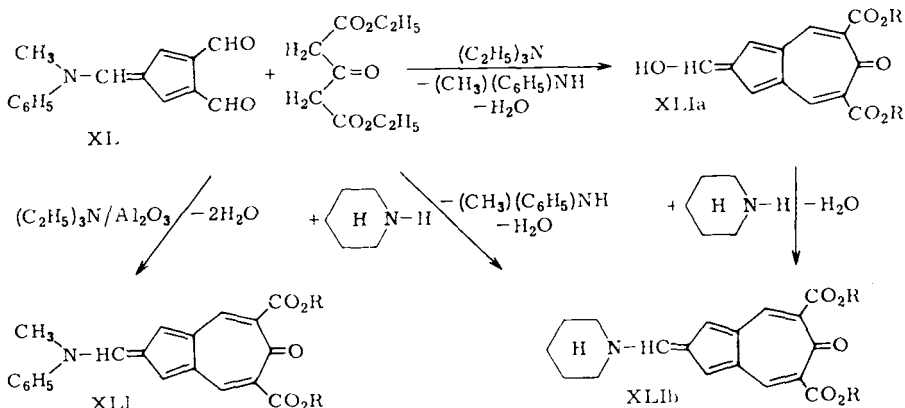
Die 6-Hydroxy-fulvaldehyde XXXVIII und XXXIX zeichnen sich durch ausgeprägte Acidität aus. Die pK-Bestimmungen ergaben für XXXIX einen Wert von  $1.8 \pm 0.1$  und für die leicht sublimierende Verbindung XXXVIII einen Wert von  $4.5 \pm 0.1$ .

Nach COCKSON, HUDEC und WHITEAR<sup>20)</sup> kommt auch dem Cyclopentadien-pentacarbonylmethylester eine ähnliche Acidität zu.

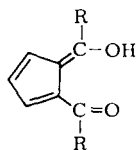
In ihren Eigenschaften gleichen die 6-Hydroxy-fulvaldehyde den bekannten, durch Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit Acylhalogeniden zugänglichen

<sup>20)</sup> R. C. COCKSON, J. HUDEC und B. WHITEAR, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 117.

2-Acyl-6-hydroxy-6-alkyl- bzw. -aryl-fulvenen XLII<sup>21)</sup>, doch übertreffen sie diese in ihrer Reaktivität.



Mit Eisen(III)-chlorid geben die 6-Hydroxy-fulvenaldehyde in wässriger Lösung intensiv grüne bzw. rote Farbreaktionen.

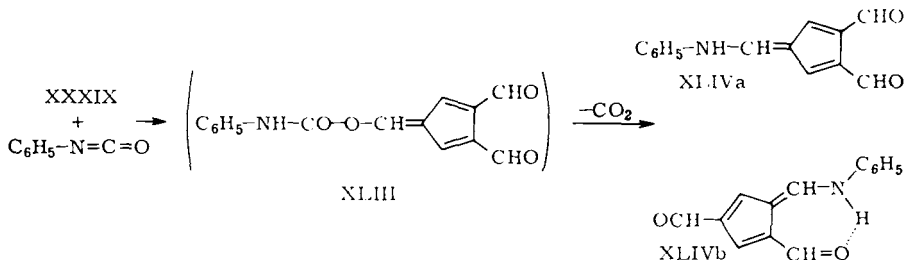


XLII

R = Alkyl; Aryl

Wie andere Hydroxymethylenverbindungen reagiert auch XXXIX mit Phenylisocyanat. Dabei erhielten wir jedoch nicht das erwartete *O*-Carbanilid XLIII, sondern unmittelbar unter Abspaltung von Kohlendioxid den 6-Anilino-fulven-dialdehyd XLIV, der ebenfalls in der tautomeren Form XLIVb vorliegen dürfte. Eine ähnliche, mit CO<sub>2</sub>-Abspaltung verbundene Reaktion beobachteten DIECKMANN, HOPPE und STEIN<sup>22)</sup> bei der Umsetzung des Hydroxymethylen-acetessigsäureäthylesters mit Phenylisocyanat.

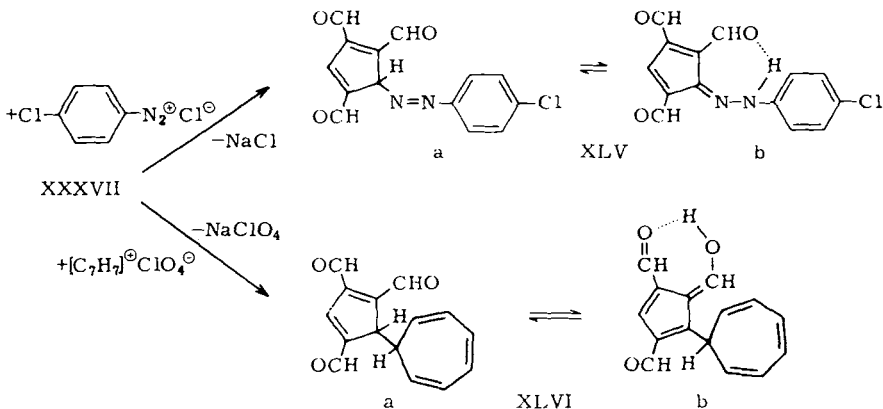
Mit Diazoniumsalzen koppelt das Natriumsalz des 1.3.4-Triformyl-cyclopentadiens (XXXVII) rasch unter Bildung einer braunvioletten Verbindung, die in organischen



<sup>21)</sup> H. DOHM, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1958; K. H. VÖPEL, Diplomarbeit Univ. Marburg (Lahn) 1959; W. J. LINN und W. H. SHARKEY, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4970 (1957); R. RIEMSCHEIDER und M. KRÜGER, *Mh. Chem.* **90**, 573 (1959).

<sup>22)</sup> W. DIECKMANN, J. HOPPE und R. STEIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 4627 (1904).

Lösungsmitteln mit tieferer Farbe löslich ist und der nach der Analyse die Konstitution XLVa oder b zukommt. Ihr IR-Spektrum zeigt nicht die für die Azogruppe



charakteristische Bande, so daß die Verbindung vermutlich die Struktur XLVb (Phenylhydrazone des 2.3.5-Triformyl-cyclopentadienons) besitzt.

Die Alkylierung des Natriumsalzes XXXVII führt zu C-Alkylderivaten des 6-Hydroxy-fulvendialdehyds XXXIX. So erhält man z. B. bei der Umsetzung mit Tropyliumperchlorat das 6-Hydroxy-2-tropyl-diformyl-fulven XLVI, das seinerseits ebenfalls leicht ein Natriumsalz liefert. Eine O-Alkylierung unter Bildung von 6-Alkoxy-fulvendialdehyden konnten wir nicht beobachten.

Für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir Herrn Professor Dr. K. ZIEGLER, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den Farbenfabriken Bayer AG, insbesondere Herrn Professor Dr. O. BAYER, sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem BECKMAN-Spektrophotometer IR 4, die UV-Spektren mit einem BECKMAN-Spektrophotometer DK 2 aufgenommen. Für die Chromatographie diente Aluminiumoxyd der Firma M. WOELM, Eschwege. Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzol. Das Dipolmoment der Verbindung XI wurde mit der von HUISGEN und WALZ \*) beschriebenen Apparatur in Benzol bestimmt. — Die  $pK_s$ -Werte der Verbindungen XXXVIII und XXXIX wurden aus den Titrationskurven ermittelt \*\*). Die Messung der pH-Werte erfolgte mit einer INGOLD-Glas-elektrode (Typ 402-S) und einem Knick-Meßverstärker (Typ 26).

Abkürzungen: DMF = absol. Dimethylformamid, THF = absol. Tetrahydrofuran.

\*) R. HUISGEN und H. WALZ, Chem. Ber. **89**, 2616 (1956).

\*\*\*) E. ABRAHAMCZYK, in HOUBEN-WEYL-MÜLLER, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 3/2, S. 164ff., Verlag G. Thieme, Stuttgart 1955.

### Darstellung der 6-Dialkylamino-fulvenaldehyde

6-Dimethylamino-2.4- bzw. -3.4-bis-[*N,N*-dimethyl-formimmonium]-fulven-bis-dichlorphosphat (XIV). — Zu 24.3 g (0.3 Mol) absol. Dimethylformamid (DMF) in 40 ccm absol. Tetrahydrofuran (THF) werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei 10–15° innerhalb 20 Min. 51 g (0.3 Mol) dest. Phosphoroxchlorid und dann 6.6 g (0.1 Mol) monomeres Cyclopentadien in 10 ccm THF bei 20–30° zugetropft. Aus der orangegelben viskosen Lösung scheiden sich gelbe Kristalle ab, die nach 2 stdg. Rühren unter Stickstoff abgesaugt, mit absol. THF gewaschen und durch Umfällen aus Nitromethan/Äther gereinigt werden. Man erhält 32 g (64%) feuchtigkeitsempfindliche gelbe Kristalle.

$C_{14}H_{23}Cl_4N_3O_4P_2$  (501.1) Ber. P 12.36 Cl 28.30 Gef. P 11.82 Cl 28.30

6-Dimethylamino-2.4- bzw. -3.4-bis-[*N,N*-dimethyl-formimmonium]-fulven-diperchlorat. — Darstellung analog vorstehender Vorschrift. Vor dem Absaugen der gelben Kristalle werden diese jedoch unter Kühlung durch Zugabe von 70 ccm absol. Methanol gelöst und dazu 36 g (0.3 Mol) Natriumperchlorat in 70 ccm absol. Methanol bei 0° gegeben. Dabei scheiden sich feine, grünliche Kristalle aus, die abgesaugt und mit Petroläther, Methanol und Äther gewaschen werden. Man erhält 32.5 g (75%) grüngelbe Kristalle vom Schmp. 239–244° (aus Acetonitril).

$C_{14}H_{23}Cl_2N_3O_6$  (432.2) Ber. C 38.86 H 5.36 N 9.72 ClO<sub>4</sub> 46.02  
Gef. 39.29 5.23 9.70 46.95

Das entsprechende *Dijodid* wird analog aus XIV mit NaJ bereitet (Ausbeute 63% d. Th.). Grüngelbe Kristalle vom Schmp. 238–240° (aus Acetonitril).

$C_{14}H_{23}J_2N_3$  (487.2) Ber. J 52.10 Gef. J 52.69

6-Dimethylamino-3.4-diformyl-fulven (XV). — a) Aus dem Diperchlorat von XIV: 10 g des Diperchlorats von XIV, suspendiert in 50 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, werden mit 50 ccm 2 n NaOH kräftig geschüttelt. Nach mehrmaliger Extraktion der wäßr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phasen eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 3.6 g (90%) XV in gelben Nadeln vom Schmp. 140–141°. XV ist schwer löslich in Ligroin, Benzol und Äther, leicht löslich in Methylenchlorid, Äthanol und Dimethylformamid. — IR-Spektrum: Banden bei 1650 (C=O) und 1620 cm<sup>-1</sup> (exocyclische Doppelbindung).

$C_{10}H_{11}NO_2$  (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91 O 18.06  
Gef. 67.58 6.30 7.70 17.88 Mol.-Gew. 190

b) Ohne Isolierung des Bis-dichlorphosphats XIV: In eine bei 20° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bereitete Mischung von 900 ccm DMF und 459 g (3 Mol) dest. POCl<sub>3</sub> tropft man nach ca. 30 Min. bei 20–30° unter intensivem Rühren 66 g (1 Mol) monomeres Cyclopentadien langsam ein. Nach beendeter Reaktion wird noch 2 Stdn. gerührt und dann unter Kühlung mit Eis/Kochsalz auf 1.5 kg Eis gegossen. Nicht umgesetztes Cyclopentadien extrahiert man zweimal mit je 500 ccm Äther. Dann versetzt man die wäßrige Lösung unter Kühlung und Rühren mit 50-proz. Natronlauge (bis pH 8–9). Das ausfallende Salzgemisch wird abgesaugt und das Filtrat 10–15 mal mit je 300 ccm CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Auszüge wäscht man mit Wasser, dampft sie ein und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol oder Ligroin/Isopropylalkohol (2:3) in Gegenwart von Aktivkohle um. Man erhält 166 g (94%) XV vom Schmp. 140–141°, identisch mit der unter a) beschriebenen Verbindung.



c) *Aus Cyclopentadien mit Dimethylformamid-Phosphorpentachlorid*: Analog vorstehender Vorschrift, jedoch anstelle von Phosphoroxychlorid mit 3 Moll. *Phosphorpentachlorid*, das zunächst unter Eiskühlung in Dimethylformamid gelöst wird. Dabei bildet sich *Dimethylformamidchlorid*<sup>11)</sup>. — Man erhält XV in 78-proz. Ausbeute.

d) *Aus Cyclopentadien mit Dimethylformamid-Phosgen*: Zu 500 ccm DMF werden unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung 300 g (3 Mol) *Phosgen* in 500 ccm absol. Toluol getropft und die Lösung des sich dabei bildenden *Dimethylformamidchlorids*<sup>11)</sup> wie unter b) beschrieben mit monomerem *Cyclopentadien* umgesetzt. Man erhält XV in 72-proz. Ausbeute.

e) *Aus 6-Dimethylamino-fulven (XI)*: Zu 3.06 g (20 mMol) dest.  $POCl_3$  in 20 ccm DMF tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 1.2 g (10 mMol) XI in 20 ccm DMF. Aufarbeitung wie unter b) beschrieben. Man erhält 1.2 g (68%) XV.

*6-Dimethylamino-2.4-diformyl-fulven (XVI)*. — 4.3 g XIV (als Diperchlorat) werden in 25 ccm einer 1 *m*  $CH_3OK$ -Lösung 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit Eiswasser und extrahiert mehrmals mit  $CH_2Cl_2$ , wäscht die vereinigten  $CH_2Cl_2$ -Auszüge mit Wasser und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird an  $Al_2O_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe IV) mit  $CH_2Cl_2$  chromatographiert. Dabei bilden sich zwei Zonen, von denen die erste 1.50 g (85%) XV vom Schmp. 140–141° (Misch-Schmp. 140°) ergibt. Die zweite Zone liefert 200 mg (11%) XVI als gelbe Nadeln vom Schmp. 163–164° [aus Essigester/Petroläther (60–70°)]. — IR-Spektrum (in KBr): Banden bei 1645 (C=O) und 1620  $cm^{-1}$  (exocyclische Doppelbindung).

$C_{10}H_{11}NO_2$  (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91 Gef. C 67.36 H 6.29 N 7.56

*6-Dimethylamino-fulven (XI)*. — a) In 400 ccm (0.5 Mol) einer 1.25 *m* Lösung von *Cyclopentadien-natrium* in THF tropft man unter Rühren und Reinststickstoff bei  $-10^\circ$  *Dimethylamino-äthoxy-carbonium-fluoroborat*<sup>12)</sup> (XVII) [aus 36.5 g (0.5 Mol) DMF und 100 g (0.5 Mol) *Triäthylxoniumfluoroborat*<sup>23)</sup>]. Nach ca. 2 Stdn. wird das ausgefallene  $NaBF_4$  abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Ligroin oder Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 49 g (81%) XI, gelbe Blättchen vom Schmp. 68° (Lit.<sup>12)</sup> 67°).

b) Zu 600 ccm (0.8 Mol) einer 1.3 *m* Lösung von *Cyclopentadien-natrium* in THF tropft man unter Rühren und Reinststickstoff bei  $-5^\circ$  *Dimethylamino-methoxy-carbonium-methosulfat* (XVIII)<sup>14)</sup> [aus 58.5 g (0.8 Mol) DMF und 101 g (0.8 Mol) dest. *Dimethylsulfat* bei 70–80°]. Nach Aufarbeitung, wie unter a) beschrieben, erhält man 50 g (52%) XI vom Schmp. 68°.

*6-Dimethylamino-[N,N-dimethyl-formimmonium]-fulven-perchlorat*. — In eine auf  $-60^\circ$  gekühlte Lösung von 1.3 g (11 mMol) XI in 20 ccm THF tropft man 40 ccm (12 mMol) einer 0.25 *m* Lösung von IX in THF. Dabei fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der nach beendeter Reaktion bei  $-50^\circ$  durch Zugabe von wenig absol. Methanol gelöst wird. In die Lösung tropft man eine gesättigte Lösung von 1.6 g (13 mMol)  $NaClO_4$  in absol. Methanol. Dabei fällt XII als Perchlorat aus: 2.7 g (98%) gelbe Kristalle vom Schmp. 235–237° (aus Methanol).

$C_{11}H_{17}ClN_2O_4$  (276.7) Ber. C 47.74 H 6.19 Cl 12.81 N 10.12  
Gef. 48.45 6.26 13.15 9.88

<sup>23)</sup> H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL und G. WILLFANG, J. prakt. Chem. [2] 154, 83 (1940).

*6-Dimethylamino-2-formyl-fulven* (XIII). — a) Aus *6-Dimethylamino-2-[N,N-dimethylformimmonium]-fulven-perchlorat*: 20 g des voranstehend beschriebenen *Formimmonium-perchlorats* werden in 100 ccm  $\text{CHCl}_3$  suspendiert und ca. 2 Stdn. mit 100 ccm 2 n *NaOH* kräftig geschüttelt. Danach extrahiert man die wäbr. Phase mehrmals mit  $\text{CHCl}_3$ , wäscht die vereinigten  $\text{CHCl}_3$ -Auszüge mit wenig Wasser und dampft i. Vak. ab. Der langsam erstarrende ölige Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 8 g (73 %) XIII als gelbe, leicht sublimierende Nadeln vom Schmp. 83°. — IR-Spektrum (in KBr): Banden bei 1650 ( $\text{C}=\text{O}$ ) und 1620  $\text{cm}^{-1}$  (exocyclische Doppelbindung).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$  (149.2) Ber. C 72.45 H 7.43 N 9.39 O 10.72

Gef. 72.76 7.10 9.19 10.72 Mol.-Gew. 159

b) Aus *6-Dimethylamino-fulven* (XI): Zu 63 g (0.52 Mol) XI in 500 ccm absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei  $-60^\circ$  unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 76.5 g (0.5 Mol) dest.  $\text{POCl}_3$  und 42.5 ccm DMF in 200 ccm absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach ca. 2 Stdn. erwärmt man auf  $10^\circ$ , entfernt das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. Vak. und löst den Rückstand unter Eiskühlung in 500 ccm Eiswasser. In die wäßrige Lösung wird unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 100 g *NaOH* in 200 ccm Wasser eingetropf. Dabei fällt XIII zum Teil aus und wird abgesaugt. Das Filtrat extrahiert man mit Äther, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und verdampft. Den Rückstand kristallisiert man zusammen mit dem bereits isolierten Produkt aus n-Hexan oder Äther (bei  $-50^\circ$ ) um. Ausbeute 64 g (82 %) XIII vom Schmp. 83°. Die Verbindung ist mit der unter a) beschriebenen identisch.

c) Aus *Cyclopentadien* und IX: In eine auf  $-15^\circ$  gekühlte Lösung von 8.6 g (0.13 Mol) monomerem *Cyclopentadien* in 50 ccm DMF tropft man langsam unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine gekühlte Mischung von 38.3 g (0.25 Mol) dest.  $\text{POCl}_3$  und 100 ccm DMF. Die Reaktionstemperatur soll  $-10^\circ$  nicht übersteigen. Nach Aufarbeitung, wie für XV unter b) beschrieben, erhält man 4.1 g (21 %) XIII als gelbe Nadeln vom Schmp. 82–83°, identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt.

*6-Piperidino-3.4-diformyl-fulven*. — Zu 34 g (0.3 Mol) *N-Formyl-piperidin* in 80 ccm THF tropft man unter Eiskühlung, Rühren und Feuchtigkeitsausschluß langsam 46 g (0.3 Mol) dest.  $\text{POCl}_3$ . Nach ca. 30 Min. wird die gelbe Lösung mit 6.6 g (0.1 Mol) monomerem *Cyclopentadien* versetzt (Temperatur nicht über  $45^\circ$ ). Nach beendeter Umsetzung rührt man noch 3 Stdn. und arbeitet anschließend, wie für XV unter b) beschrieben, auf: 13 g (60 %) gelbbraune Nadeln vom Schmp. 146–147° (aus Cyclohexan).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (217.3) Ber. C 71.86 H 6.96 N 6.45 O 14.73

Gef. 71.89 6.85 6.49 14.77

Die folgenden *6-Dimethylamino-alkyl-fulven-monoaldehyde* wurden nach der für die Verbindung XIII unter c) angegebenen Vorschrift bereitet.

*6-Dimethylamino-isopropyl-formyl-fulven*. — Aus *Isopropyl-cyclopentadien*<sup>15)</sup> und IX. Gelbe Nadeln vom Schmp. 131–132° (aus Ligroin). Ausbeute 46% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$  (191.3) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32 O 8.37

Gef. 75.13 8.70 7.32 8.42

*6-Dimethylamino-tert.-butyl-formyl-fulven*. — Aus *tert.-Butyl-cyclopentadien*<sup>15)</sup> und IX. Gelbe Nadeln vom Schmp. 155–156° (aus Ligroin/Isopropylalkohol = 1 : 1). Ausbeute 39% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$  (205.3) Ber. C 76.05 H 9.33 N 6.82 Gef. C 76.48 H 8.94 N 6.90

Die folgenden 6-Dimethylamino-alkyl-fulven-dialdehyde wurden nach der für die Verbindung XV unter b) angegebenen Vorschrift bereitet.

*6-Dimethylamino-methyl-diformyl-fulven.* — Aus *Methyl-cyclopentadien*<sup>24)</sup> und IX. Gelbe Nadeln vom Schmp. 184–185° (aus Ligroin/n-Butanol = 1 : 1). Ausbeute 75% d. Th.

$C_{11}H_{13}NO_2$  (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.33 O 16.73  
Gef. 69.15 6.79 7.33 16.51

*6-Dimethylamino-dimethyl-diformyl-fulven*<sup>8)</sup>. — Aus *Dimethyl-cyclopentadien*<sup>25)</sup> und IX. Gelbe Nadeln vom Schmp. 122–124° (aus Ligroin). Ausbeute 15% d. Th.

$C_{12}H_{15}NO_2$  (205.3) Ber. C 70.22 H 7.37 N 6.82 O 15.59  
Gef. 70.03 7.30 7.00 16.20

*6-Dimethylamino-isopropyl-diformyl-fulven.* — Aus *Isopropyl-cyclopentadien*<sup>15)</sup> und IX. Gelbe Nadeln vom Schmp. 138–139° (aus Isopropylalkohol/Ligroin = 2 : 1). Ausbeute 74% d. Th.

$C_{13}H_{17}NO_2$  (219.3) Ber. C 71.20 H 7.82 N 6.39 O 14.59  
Gef. 71.21 7.85 6.37 14.90

*6-Dimethylamino-tert.-butyl-diformyl-fulven.* — Aus *tert.-Butyl-cyclopentadien*<sup>15)</sup> und IX. Nach Vereinigung der Komponenten wird 4 Stdn. auf 60° erwärmt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 192–193° (aus Ligroin/n-Butanol = 1 : 1). Ausbeute 71% d. Th.

$C_{14}H_{19}NO_2$  (233.3) Ber. C 72.07 H 8.20 O 13.72 Gef. C 71.98 H 8.17 O 13.99

*6-Dimethylamino-benzyl-diformyl-fulven.* — Aus *Benzyl-cyclopentadien*<sup>15, 16)</sup> und IX. Gelbe Blättchen vom Schmp. 186–187° (aus Äthanol). Ausbeute 78% d. Th.

$C_{17}H_{17}NO_2$  (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24 Gef. C 76.41 H 6.61 N 5.04

*6-Dimethylamino-2,3-benzo-diformyl-fulven.* — Aus *Inden* und IX. Nach Vereinigung der Komponenten wird 4 Stdn. auf 80° erwärmt. Rotbraune Blättchen vom Schmp. 176–177° (aus Essigester). Ausbeute 49% d. Th.

$C_{14}H_{13}NO_2$  (227.3) Ber. C 73.99 H 5.77 N 6.16 O 14.08  
Gef. 74.14 5.84 6.21 14.81

### Reaktionen der 6-Dialkylamino-fulvenaldehyde

#### Reduktion

*Dimethylaminomethyl-dimethyl-cyclopentadien* (XIX). — Zu 17.7 g (0.1 Mol) XV in 300 ccm absol. Methylenchlorid tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 300 ccm (0.1 Mol) einer 0.3 m äther.  $LiAlH_4$ -Lösung. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach ca. 30 Min. wird auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser, trocknet über  $Na_2SO_4$  und dampft i. Vak. ab. Den Rückstand (braunes Öl) destilliert man

<sup>24)</sup> Aus techn. dimerem Methyl-cyclopentadien (ENJAY COMP., Inc., U. S. A.).

<sup>25)</sup> Durch Umsetzung von Methyl-cyclopentadien-natrium mit Methyljodid.

i. Vak. in eine auf  $-60^{\circ}$  gekühlte Vorlage. Man erhält 10.6 g (70%) XIX als gelbes Öl vom Sdp.<sub>0.1</sub> 44–48°. XIX spaltet bei 20° langsam Dimethylamin ab und polymerisiert.

$C_{10}H_{17}N$  (151.3) Ber. C 79.40 H 11.34 N 9.26  
Gef. 78.55 11.22 8.84 Mol.-Gew. 155

*Mikrohydrierung* mit *Pd-Mohr* in Methanol: 15.11 mg Subst. verbrauchten 4.39 ccm (20°, 757 Torr) Wasserstoff entsprechend 1.8 Doppelbindungen/Mol.

#### Umsetzungen von XIII und XV mit Carbonylreagenzien

*6-Dimethylamino-3.4-diformyl-fulven-dioxim* (XX). — Zu 9 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* und 20 g *Natriumacetat* in 20 ccm Äthanol + 10 ccm Wasser gibt man 1.8 g XV in 35 ccm Äthanol und erhitzt 20 Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten fällt ein weißer Niederschlag aus, der aus Äthanol 1.5 g (74%) weiße Nadeln liefert, die sich oberhalb 190° unter Schwarzfärbung zersetzen.

$C_{10}H_{13}N_3O_2$  (207.2) Ber. N 20.28 Gef. N 20.24

*6-N-Hydroxyamino-2.4- bzw. -3.4-diformyl-fulven-dioxim* (XXI bzw. XXI a). — Zu 1.8 g XV und 30 ccm 2 n NaOH gibt man 9 g  $NH_2OH \cdot HCl$ . Der gelbgrüne Niederschlag wird 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten abgesaugt. Man erhält 1.17 g (60%) farblose Nadeln (aus Äthanol), die sich oberhalb 190° unter Schwarzfärbung zersetzen.

$C_8H_9N_3O_3$  (195.2) Ber. C 49.23 H 4.64 N 21.53 Gef. C 49.24 H 4.75 N 21.59

*Bis-hydrason* XXII bzw. XXII a. — 1.77 g XV in 80 ccm absol. Äthanol tropft man langsam zu 0.7 g wasserfreiem *Hydrazin* in 80 ccm absol. Äthanol. Nach 30 Min. wird i. Vak. abgedampft und mehrfach aus Methylenchlorid/Ligroin (3:1) umkristallisiert. 1.5 g (84%) zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 96–98°.

$C_8H_{10}N_4O$  (178.2) Ber. C 53.92 H 5.66 N 31.45 O 8.98  
Gef. 53.70 5.71 31.47 9.21 Mol.-Gew. 184

*2H-Cyclopenta[d]pyridazin* (XXIII). — 0.6 g XIII in 5 ccm absol. Äthanol und 1 g 92-proz. *Hydrazinhydrat* werden 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Blättchen aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden und sich oberhalb 200° unter Schwarzfärbung zersetzen. Ausbeute 0.3 g (63%).

$C_7H_6N_2$  (118.1) Ber. C 71.16 H 5.12 N 23.72 Gef. C 70.93 H 5.04 N 23.92  
XXIII kann aus Verbindung XXXVIII analog dargestellt werden.

*N-Phenyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin*. — 0.6 g XIII und 0.45 g frisch dest. *Phenylhydrazin* in 5 ccm absol. Äthanol werden 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich 0.6 g (72%) gelbe Blättchen vom Schmp. 161–162° (aus Äthanol) aus.

$C_{13}H_{10}N_3$  (208.2) Ber. C 74.98 H 4.84 N 20.18 Gef. C 74.63 H 4.67 N 20.45

Das Dihydropyridazin-Derivat kann analog auch aus XXXVIII bereitet werden.

*Phenylhydrason des Formyl-N-phenyl-2H-cyclopenta[d]pyridazins* (XXIV): 1.77 g XV und 3 g frisch dest. *Phenylhydrazin* in 100 ccm absol. Äthanol werden 15 Min. unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt (Rotfärbung). Nach dem Abkühlen scheiden sich feine goldgelbe

Nadeln aus, die aus Äthanol (Aktivkohle) umkristallisiert werden. Schmp. 196–197°. Ausbeute 3 g (96%).

$C_{20}H_{16}N_4$  (312.4) Ber. C 76.90 H 5.16 N 17.94  
Gef. 76.77 4.92 18.00 Mol.-Gew. 288

*Mono-thiosemicarbazon von XV.* — 1.77 g XV werden mit einer wäßrigen Lösung von 3 g Thiosemicarbazon und 2.5 ccm 2 n HCl geschüttelt. Nach 5 Min. werden die ausgefallenen gelben Kristalle abgesaugt und aus Aceton oder Wasser umkristallisiert: 2.2 g (88%) gelborange Kristalle; Zers. > 200°.

$C_{11}H_{14}N_4OS$  (250.3) Ber. C 52.78 H 5.64 N 22.38 S 12.81  
Gef. 51.35 5.62 21.42 12.42

*6-Isonicotinsäurehydrazido-2.4- bzw. -3.4-diformyl-fulven-bis-[isonicotinsäurehydrazon] (XXV).* — 1.77 g XV und 4.11 g Isonicotinsäurehydrazid werden in 80 ccm absol. Äthanol 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen gelben Kristalle aus DMF umkristallisiert. Zers.-P. 230°, Ausbeute 4.0 g (78%).

$C_{26}H_{21}N_9O_3$  (507.6) Ber. C 61.53 H 4.17 N 24.84 Gef. C 61.20 H 4.36 N 25.32

#### Umsetzungen von XV mit Aminen

*Mit Anilin zu XXVIa–d (X = H):* 1.77 g XV und 2.3 g Anilin werden in 800 ccm Äther so lange geschüttelt, bis sich XV gelöst hat. Nach mehreren Stunden scheiden sich zitronengelbe Nadeln aus. Schmp. 173.5–174.5° (aus Ligroin). Ausbeute 2.9 g (97%).

$C_{20}H_{16}N_2O$  (300.4) Ber. C 79.97 H 5.37 N 9.33 O 5.33  
Gef. 79.84 5.33 9.48 5.35 Mol.-Gew. 296

*Mit p-Toluidin zu XXVIa–d (X = CH<sub>3</sub>):* 1.5 g XV und 1.8 g p-Toluidin werden in 800 ccm Äther 2 Stdn. kräftig geschüttelt, von 0.6 g nicht umgesetztem XV wird abfiltriert und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand liefert aus Ligroin 0.9 g (78%) goldgelbe Nadeln vom Schmp. 185–186°.

$C_{22}H_{20}N_2O$  (328.4) Ber. C 80.46 H 6.14 N 8.53 O 4.87  
Gef. 80.24 6.16 8.88 4.72

*Mit p-Nitranilin zu XXVIa–d (X = NO<sub>2</sub>):* 1.77 g XV und 2.8 g p-Nitranilin werden in 120 ccm Benzol zum Sieden erhitzt und das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen gewinnt man 3 g (77%) hellrote Nadeln vom Zers.-P. 310–312° (aus Nitromethan).

$C_{20}H_{14}N_4O_5$  (390.3) Ber. C 61.54 H 3.62 N 14.35 O 20.49  
Gef. 61.72 3.68 14.33 20.26

*Mit p-Dimethylamino-anilin zu XXVIIa bzw. b:* 1.77 g XV und 2 g p-Dimethylamino-anilin werden in 200 ccm Äther zum Sieden erhitzt. Die Suspension färbt sich orangerot. Nach 24 Stdn. werden 2.2 g (82%) dunkelrote Nadeln abgesaugt. Schmp. 212–213° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{16}N_2O_2$  (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 O 11.93  
Gef. 71.69 5.94 10.22 12.15

*6-Dimethylamino-3.4-bis-[N-(p-dimethylamino-phenyl)-iminoformyl]-fulven (XXVIII).* — 1.77 g XV und 4 g p-Dimethylamino-anilin in 150 ccm absol. Äthanol werden unter Feuchtig-

keitsausschluß 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten der tiefroten Lösung scheiden sich verfilzte, glänzende rote Nadeln ab, die aus Äthanol (Aktivkohle) mehrfach umkristallisiert werden. Schmp. 115–116°. Ausbeute 3 g (73%). — XXVIII ist sehr hydrolyseempfindlich und entwickelt schon beim Stehen an der Luft Dimethylamin.

$C_{26}H_{31}N_5$  (413.6) Ber. C 75.51 H 7.56 N 16.93 Gef. C 75.29 H 7.14 N 16.43

*6-Äthylamino-2.4- bzw. -3.4-bis-[N-äthyl-iminoformyl]-fulven* (XXIX: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). — Eine Mischung von 1.77 g XV und 30 ccm wäßriger 15-proz. Äthylamin-Lösung wird 5 Min. zum Sieden erhitzt (Gelbbraun-Färbung). Nach 2 Stdn. scheiden sich glänzende Blättchen ab. Schmp. 97.5–99° (aus Ligroin). Ausbeute 2.2 g (95%).

$C_{14}H_{21}N_3$  (231.3) Ber. C 72.68 H 9.15 N 18.17

Gef. 72.75 9.31 18.04 Mol.-Gew. 210

*6-Benzylamino-2.4- bzw. -3.4-bis-[N-benzyl-iminoformyl]-fulven* (XXIX: R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — 1.77 g (10 mMol) XV + 3.21 g (30 mMol) Benzylamin in 100 ccm absol. Benzol werden kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird i. Vak. abgedampft, das zurückbleibende hellbraune Öl mit Ligroin/Benzol (1 : 1) extrahiert und das Filtrat auf –20° abgekühlt: 3.2 g (76%) hellgelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 89–90°.

$C_{29}H_{27}N_3$  (417.5) Ber. C 83.42 H 6.52 N 10.06

Gef. 83.04 6.28 9.69 Mol.-Gew. 381

*6-Dodecylamino-2.4- bzw. -3.4-bis-[N-dodecyl-iminoformyl]-fulven* (XXIX: R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>). — Analog voranstehender Vorschrift wird aus XV und *n*-Dodecylamin in absol. Äthanol XXIX (R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) dargestellt. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 67–70° (aus Methanol). Ausbeute 99% d. Th.

$C_{44}H_{81}N_3$  (652.2) Ber. C 81.06 H 12.50 N 6.44

Gef. 81.46 12.08 6.36 Mol.-Gew. 613

#### Kondensation von XIV und XV mit CH-aciden Verbindungen

*6-Dimethylamino-3-[β,β-dicarbäthoxy-vinyl]-4-formyl-fulven* (XXXa). — 8.5 g (50 mMol) XV und 8 g (50 mMol) Malonsäure-diäthylester werden in 125 ccm CHCl<sub>3</sub> mit 0.2 ccm Piperidin als Katalysator 4 Wochen stehengelassen. Dann wird mit 2 *n* NaOH sowie mit Wasser gewaschen und das CHCl<sub>3</sub> i. Vak. entfernt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 145.5–146.5° (aus Essigester). Ausbeute 5.3 g (33%).

$C_{17}H_{21}NO_5$  (319.4) Ber. C 63.93 H 6.63 N 4.39 O 25.05

Gef. 64.13 6.64 4.53 25.13

Die Umsetzung von XV mit Malonsäure-diäthylester im Molverhältnis 1 : 2 führt zu einem Gemisch von XXXa und XXXIa.

*Fulveno-tropon-Derivat XXXII*. — 3.5 g (20 mMol) XV, 4 g (20 mMol) Acetondicarbonsäure-diäthylester und 0.5 ccm Triäthylamin in 40 ccm absol. Äthanol werden 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen scheiden sich im Verlaufe von 24 Stdn. rote Kristalle aus. Schmp. 170–171° [aus Dimethylformamid/Äthanol (1 : 1)]. Ausbeute 5.1 g (75%).

$C_{19}H_{21}NO_5$  (343.4) Ber. C 66.46 H 6.16 N 4.08 O 23.30

Gef. 66.32 6.32 3.87 23.47

6-Dimethylamino-3.4-bis- $[\beta,\beta$ -dicarbäthoxy-vinyl]-fulven (XXXIa). — Zu 4.3 g (10 mMol) XIV (als Di-perchlorat) in 50 ccm THF tropft man eine Lösung von 3.64 g (20mMol) Natriummalonsäurediäthylester in 50 ccm THF. Nach beendeter Reaktion werden mit Wasser 3.9 g (85%) XXXIa ausgefällt. Gelbe Kristalle vom Schmp. 151–152° (aus Essigester).

$C_{24}H_{29}NO_8$  (459.5) Ber. C 62.73 H 6.36 N 3.05 O 27.86  
Gef. 62.72 6.84 3.31 27.48

6-Dimethylamino-3.4-bis- $[\beta,\beta$ -dicyan-vinyl]-fulven (XXXIb). — Zu 16.4 g (38 mMol) XIV (als Di-perchlorat) in 90 ccm THF tropft man 50 ccm (76 mMol) einer 1.5 m äthanol. Natriummalodinitril-Lösung und rührt 2 Stdn. Das ausgefallene rotbraune Produkt wird aus Acetonitril umkristallisiert: 5.8 g (58%) rote Kristalle vom Zers.-P. 292°.

$C_{16}H_{11}N_5$  (273.3) Ber. C 70.31 H 4.06 N 25.63 Gef. C 69.78 H 3.88 N 25.02

Fulveno-tropon-Derivat XXXIII. — 17.2 g (40 mMol) XIV (als Di-perchlorat) und 8.4 g (40 mMol) Dibenzylketon werden in 80 ccm einer 2 m methanol. Natriummethylat-Lösung gelöst. Nach mehreren Stunden scheiden sich rote Kristalle ab, die aus Nitromethan oder Essigester umkristallisiert werden. Zers.-P. 235–240°. Ausbeute 10.6 g (75%).

$C_{25}H_{21}NO$  (351.4) Ber. C 85.44 H 6.02 N 3.99 Gef. C 85.68 H 6.09 N 4.01

6-Äthoxy-5.7-diphenyl-2-formyl-azulen (XXXV). — 3.5 g (10 mMol) XXXIII und 2 g (10 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat<sup>23)</sup> werden in 50 ccm absol. Äthylenchlorid suspendiert. Nach 12 Stdn. versetzt man mit 2 n  $Na_2CO_3$ , wäscht mit Wasser neutral und dampft i. Vak. ab. Der Rückstand wird in Äther an  $Al_2O_3$  (neutral, Aktiv.-Stufe II) chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Grüne Blättchen vom Schmp. 136–137°. Ausbeute 11 g (31%). — Absorptionsmaxima (in Benzol): 722 (465), 656 (830), 617 (710)  $m\mu$  (e). Die Lage der Absorptionsmaxima stimmt mit den für XXXV auf Grund der bekannten Gesetzmäßigkeiten berechneten Werten überein<sup>26)</sup>.

$C_{25}H_{20}O_2$  (352.4) Ber. C 85.20 H 5.72 O 9.08  
Gef. 85.10 5.83 8.93 Mol.-Gew. 350

#### Darstellung und Reaktionen der 6-Hydroxy-fulvenaldehyde

6-Hydroxy-2-formyl-fulven (XXXVIII). — Durch die Suspension von 1 g XIII in 10 ccm 2 n NaOH wird bei 50° Stickstoff geblasen, bis kein Dimethylamin mehr entweicht. Säuert man mit 2 n  $H_2SO_4$  an, so fällt XXXVIII aus; 0.5 g (62%) gelbe Nadeln vom Schmp. 38–39° (aus n-Hexan).

$C_7H_6O_2$  (122.1) Ber. C 68.84 H 4.95 O 26.20 Gef. C 68.72 H 5.00 O 26.28

Natriumsalz (XXXVI): Beim Abkühlen der zunächst erhaltenen alkalischen Lösung auf 0° in 63-proz. Ausbeute. Das Salz hat keinen definierten Schmelzpunkt.

6-Hydroxy-2.4- bzw. -3.4-diformyl-fulven (XXXIX). — 8.8 g XV werden in 50 ccm 2 n NaOH auf dem Wasserbad bis zur beendeten Dimethylamin-Entwicklung erhitzt. Anschließend wird

<sup>26)</sup> PL. A. PLATTNER, Helv. chim. Acta 24, 283 E (1941); K. HAFNER und H. KAISER, Liebigs Ann. Chem. 618, 140 (1958); K. HAFNER und C. BERNHARD, ebenda 625, 108 (1959).

mit 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und das ausgefallene Produkt aus Ligroin umkristallisiert; 6.7 g (90%) gelbe Nadeln vom Schmp. 140–141°. In analoger Weise erhält man die Verbindung XXXIX aus XVI.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (150.1) Ber. C 64.00 H 4.03 O 31.97 Gef. C 64.23 H 4.08 O 31.76

*Natriumsalz* (XXXVII): Aus der zunächst erhaltenen alkalischen Lösung beim Abkühlen auf 0° in 100-proz. Ausbeute. Umkristallisation aus Wasser/Methanol (1 : 1); Zers.-P. > 300°.

*6-Piperidino-3.4-diformyl-fulven.* — a) Aus XV: 3.54 g XV in 50 ccm CHCl<sub>3</sub> werden mit 3 g Piperidin versetzt und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das CHCl<sub>3</sub> i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert: 2.7 g (62%) gelbe Nadeln vom Schmp. 146–147°. — Die Verbindung ist mit der aus Cyclopentadien und *N-Formyl-piperidin* in Gegenwart von POCl<sub>3</sub> gewonnenen identisch.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (217.3) Ber. C 71.86 H 6.96 N 6.45 Gef. C 72.06 H 6.93 N 6.87

b) Aus XXXIX: 1.5 g (10 mMol) XXXIX und 0.85 g (10 mMol) Piperidin werden in 50 ccm absol. Äther gelöst. Nach 2 Stdn. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und aus Äthanol umkristallisiert. 1.7 g (78%) gelbe Nadeln vom Schmp. 146–147°, identisch mit der unter a) beschriebenen Verbindung.

*6-Anilino-2.4- bzw. -3.4-diformyl-fulven.* — 1.86 g (20 mMol) Anilin und 3 g (20 mMol) XXXIX werden in 100 ccm Äther gelöst. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kristalle aus; 4.5 g (100%) gelbe Nadeln vom Schmp. 146–148° (aus Äthanol).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (225.2) Ber. C 74.65 H 4.92 N 6.22 O 14.21

Gef. 74.26 4.74 6.54 14.86 Mol.-Gew. 220

*6-[N-Methylanilino]-3.4-diformyl-fulven* (XL). — Analog voranstehender Vorschrift aus XXXIX und *N-Methyl-anilin*. Gelbe Nadeln vom Schmp. 157–159° (aus Äthanol). Ausbeute 100%.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (239.3) Ber. C 75.30 H 5.48 N 5.85 O 13.37

Gef. 75.27 5.52 6.04 13.43 Mol.-Gew. 256

*Fulveno-tropon-Derivat XLI.* — 2.4 g (10 mMol) XL, 4 ccm Triäthylamin, 2 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2.2 g (11 mMol) Acetondicarbonsäure-diäthylester werden in 40 ccm absol. CHCl<sub>3</sub> 1 Sde. zum Sieden erhitzt und dann in ein Natriumacetat/Essigsäure-Gemisch gegossen. Die CHCl<sub>3</sub>-Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und verdampft. Man erhält 1.6 g (40%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 186–188° (aus Äthanol).

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub> (405.4) Ber. C 71.09 H 5.72 N 3.46 O 19.73

Gef. 71.01 5.48 3.88 20.01

*Fulveno-tropon-Derivat XLIIa.* — a) Aus Dialdehyd XL: 1.2 g (5 mMol) XL, 1 g (5 mMol) Acetondicarbonsäure-diäthylester und 2 ccm Triäthylamin werden in 20 ccm absol. CHCl<sub>3</sub> 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten wird mit 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, mit Wasser neutral gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man 0.8 g (50%) violettrote Nadeln vom Schmp. 149–152° (aus Essigester/Ligroin).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (316.3) Ber. C 64.55 H 5.10 O 30.35 Gef. C 64.69 H 5.27 O 30.40



b) Aus *Dialdehyd XXXIX*: 6 g (40 mMol) *XXXIX*, 8 ccm *Triäthylamin* und 8.1 g (40 mMol) *Acetondicarbon säure-diäthylester* werden in 50 ccm absol.  $\text{CHCl}_3$  mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das  $\text{CHCl}_3$  i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Essigester/Ligroin umkristallisiert: 5.7 g (41%) violette Nadeln vom Schmp. 149–152°, identisch mit der unter a) dargestellten Verbindung.

*Fulveno-tropon-Derivat XLIIb*. — a) Aus *Dialdehyd XL*: 2.4 g (10 mMol) *XL*, 2.2 g (11 mMol) *Acetondicarbon säure-diäthylester* und 7 g *Piperidinacetat* werden in 50 ccm  $\text{CHCl}_3$  3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das  $\text{CHCl}_3$  i. Vak. entfernt; 2.1 g (55%) goldgelbe Blättchen vom Schmp. 199.5–201°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_5$  (383.4) Ber. C 68.91 H 6.57 N 3.65 O 20.86  
Gef. 69.07 6.57 3.71 21.05

b) Aus *XLIIa*: 1 g *XLIIa* in 10 ccm  $\text{CHCl}_3$  wird mit 3 ccm *Piperidin* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie unter a) ergibt 0.8 g (66%) goldgelbe Blättchen vom Schmp. 198.5 bis 200° (aus Äthanol), identisch mit dem unter a) bereiteten Produkt.

*6-Anilino-2.4- bzw. -3.4-diformyl-fulven (XLIV a bzw. b) aus XXXIX und Phenylisocyanat*: In 3 g *Phenylisocyanat* werden 1.5 g *XXXIX* langsam eingetragen, überschüssiges Phenylisocyanat wird mit Äther extrahiert und der schwarze Rückstand aus absol. Äthanol (Aktivkohle) umkristallisiert. Schmp. 146–148°, Ausbeute 1.5 g (60%). — *XLIV* ist mit dem aus *XXXIX* und Anilin erhaltenen Produkt identisch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (255.2) Ber. C 74.65 H 4.92 N 6.22 O 14.21  
Gef. 74.67 4.81 6.50 14.39

*Umsetzung von XXXVII mit p-Chlorbenzol-diazonium-fluoroborat*: Zu 1.72 g (10 mMol) *XXXVII* in 120 ccm absol. Acetonitril werden unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß 2.26 g (10 mMol) *p-Chlorbenzol-diazonium-fluoroborat* in 50 ccm absol. Acetonitril zugetropft. Aus der roten Reaktionslösung fällt *XLV* in braunvioletten Kristallen aus, die mit Wasser, THF und Äther gewaschen werden. Die Verbindung zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Ausbeute 2.4 g (83%).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_3$  (288.7) Ber. C 58.24 H 3.14 Cl 12.28 N 9.17  
Gef. 57.79 3.29 12.32 9.58

*6-Hydroxy-2-tropyl-diformyl-fulven (XLVI a bzw. b)*. — 2.0 g (10 mMol) *Tropylium-perchlorat* und 1.72 g (10 mMol) *XXXVII* werden in Wasser gelöst. Nach 20 Stdn. saugt man die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht sie mit Wasser. 2.2 g (91%) gelbe Nadeln vom Schmp. 125–127° (aus n-Hexan).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (240.3) Ber. C 74.98 H 5.04 O 19.98  
Gef. 74.82 4.95 20.02 Mol.-Gew. 235