

## 6-Alkyl- und 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene

Fritz-Georg Fick und Klaus Hartke\*

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 22. März 1976

Die Kondensation des 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadiens (**2**) mit den Azomethinen **3** in Toluol bei  $-70^{\circ}\text{C}$  oder mit den Iminiumsalzen **7** in Tetrahydrofuran bei  $20-70^{\circ}\text{C}$  liefert die 6-Alkyl- und 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene **6**. Unter Säure- oder Basen-Katalyse isomerisieren die Fulvene **6** teilweise zu den 1,2,3,4-Tetrachlor-5-vinylcyclopentadienen **8**. Das Gleichgewichtsgemisch besteht bei Raumtemperatur für **6g** aus 100% **8**, für **6f** aus 60% **8** und 40% **6f**, für **6c** aus 10% **8** und 90% **6c** und für **6b** aus 100% **6b**.

### 6-Alkyl- and 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorofulvenes

Condensation of 1,2,3,4-tetrachloro-1,3-cyclopentadiene (**2**) with the azomethines **3** in toluene at  $-70^{\circ}\text{C}$  or with the iminium salts **7** in tetrahydrofuran at  $20-70^{\circ}\text{C}$  leads to the formation of 6-alkyl- and 6-aryl-1,2,3,4-tetrachlorofulvenes **6**. By acid or base catalysis the fulvenes **6** are isomerised partially to yield the 1,2,3,4-tetrachloro-5-vinylcyclopentadienes **8**. At room temperature the equilibrated mixture contains for **6g** 100% **8**, for **6f** 60% **8** and 40% **6f**, for **6c** 10% **8** and 90% **6c**, and for **6b** 100% **6b**.

1,2,3,4-Tetrachlorfulvene **1** sind bisher nur vereinzelt und teilweise auf recht speziellen Synthesewegen erhalten worden. So gewann Roedig<sup>1)</sup> das Hexachlorfulven (**1a**) bei Dechlorierungsversuchen von Hexachlorpropen mit Aluminium. McBee, Bosoms und Morton<sup>2)</sup> beschrieben das 1,2,3,4-Tetrachlor-6-isopropyl-6-methylfulven (**1b**) als Pyrolyseprodukt des 1,2,3,4-Tetrachlor-6,6,7-trimethylspiro[2.4]hepta-1,3-diens, das seinerseits bei der Photolyse von Tetrachlordiazocyclopentadien in Gegenwart von 2-Methyl-2-buten entsteht. Nach Beobachtungen von McBee, Meyers und Baranauckas<sup>3)</sup> sind die 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene **1c** in einer offensichtlich allgemein anwendbaren Kondensationsreaktion aus 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien und aromatischen Aldehyden in siedendem Äthanol zugänglich. Hafner und Schmidt<sup>4)</sup> gelang die stufenweise Ringchlorierung von 6,6-Diphenylfulven, 6-(Dimethylamino)fulven und 6,6-Bis(dimethylamino)fulven mit *N*-Chlorsuccinimid unter Bildung von **1d**, **1e** und **1f**. Schließlich erhielten McBee und Mitarbb.<sup>5)</sup> durch nucleophile Substitution am C-6 des Hexachlorfulvens (**1a**) einige heterosubstituierte Fulvene. Wir haben nach direkten Synthesewegen für **1** aus dem leicht zugänglichen 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien gesucht und berichten nachstehend über Darstellung und Eigenschaften von 6-Alkyl- sowie 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen<sup>6)</sup> und in der folgenden Mitteilung über zahlreiche heterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. 569, 161 (1950).

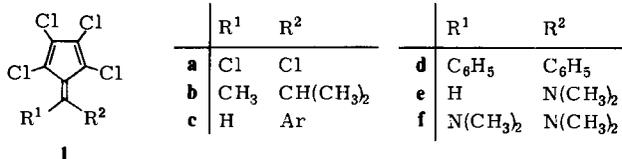
<sup>2)</sup> E. T. McBee, J. A. Bosoms und C. J. Morton, J. Org. Chem. 31, 768 (1966).

<sup>3)</sup> E. T. McBee, R. K. Meyers und C. F. Baranauckas, J. Amer. Chem. Soc. 77, 86 (1955).

<sup>4)</sup> K. Hafner und F. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1973, 5101.

<sup>5)</sup> E. T. McBee, E. P. Wesseler, R. Hurnaus und T. Hodgins, J. Org. Chem. 37, 1100 (1972).

<sup>6)</sup> Kurzmitteilungen: F.-G. Fick und K. Hartke, Tetrahedron Lett. 1974, 3105, und 1975, 1133.



## Synthesewege

Die bekannten Fulvensynthesen, ausgehend von unsubstituiertem Cyclopentadien, lassen sich nicht auf das 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien übertragen. Dem steht die wesentlich geringere Nucleophilie des dabei als Zwischenstufe gebildeten Tetrachlorcyclopentadienyl-Anions entgegen sowie dessen leichte thermische Zersetzung<sup>3)</sup>, die bei Raumtemperatur schnell zu grün-schwarzen teerigen Produkten führt. Selbst schwach basische Lösungsmittel wie Pyridin, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid geben zu derartigen Zersetzungsreaktionen Anlaß. Ähnlich wie das Pentachlor-<sup>7)</sup> ist auch das Tetrachlorcyclopentadienyl-Anion erst unterhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  über eine längere Zeitspanne stabil. Allerdings beobachteten wir mit dem bei  $-70^{\circ}\text{C}$  aus Tetrachlorcyclopentadien und Butyllithium erzeugten Anion keine nachweisbare Umsetzung mit Benzaldehyd oder 3-Chlorglutaconsäure-diäthylester, vermutlich wegen zu geringer Nucleophilie.

Überraschend leicht – bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in Toluol – verläuft hingegen die Kondensation von Tetrachlorcyclopentadien (**2**) mit Azomethinen **3**, die an vergleichbare Reaktionen anderer CH-acider Verbindungen mit Schiffischen Basen erinnert<sup>8-11)</sup>. Bewährt hat sich dabei *n*-Propylamin als Aminkomponente, das mit Aldehyden und Ketonen leicht rein erhaltliche Azomethine liefert<sup>8,12)</sup>. Entgegen den Erwartungen sind zur vollständigen Umsetzung von 1 mol Azomethin jedoch 2 mol Tetrachlorcyclopentadien notwendig. Wir nehmen daher an, daß über die Stufe des primären Adduktes **4** zunächst ein Komplex der mutmaßlichen Struktur **5** aus einer Molekel Azomethin und zwei Molekeln Tetrachlorcyclopentadien entsteht. **5** wird durch Säurezusatz (z. B. Chlorwasserstoff in Äther) unter Bildung der Fulvene **6** zerlegt. Im Falle des *N*-Cyclohexylidenn-propylamins haben wir **4g** als zersetzliches Hydrochlorid abfangen und analytisch charakterisieren können<sup>13)</sup>. Es zerfällt in wäßriger Lösung sofort in Fulven **6g** unter Abspaltung von Propylamin-hydrochlorid. In günstigen Fällen wie z. B. **6f** geht der Komplex **5f** auch ohne Säurezusatz in das Fulven über, sonst reagiert er unter nucleophiler Substitution der Ammoniumgruppe durch das Tetrachlorcyclopentadienyl-Anion zu Biskondensationsprodukten<sup>13)</sup> ab, besonders in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran.

Die vorstehende Darstellung ähnelt der Fulvensynthese von *Freiesleben*<sup>14,15)</sup> aus Cyclopentadien und Carbonylverbindungen in Gegenwart primärer oder sekundärer Amine, die nach neueren Untersuchungen von *Neuenschwander* und *Granwehr*<sup>16)</sup> nur in schlechten bis sehr

<sup>7)</sup> G. Wulfsberg und R. West, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6069 (1972).

<sup>8)</sup> G. Charles, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 1559, 1566, 1573 und 1576.

<sup>9)</sup> K. Hartke, Angew. Chem. **76**, 781 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 640 (1964).

<sup>10)</sup> H. Bredereck, F. Effenberger und H. J. Botsch, Chem. Ber. **97**, 3397 (1964).

<sup>11)</sup> C. Metzger und R. Wegler, Chem. Ber. **101**, 1131 (1968).

<sup>12)</sup> G. A. Bihlmayer, F. J. Kunz und O. E. Polansky, Monatsh. Chem. **97**, 1293 (1966).

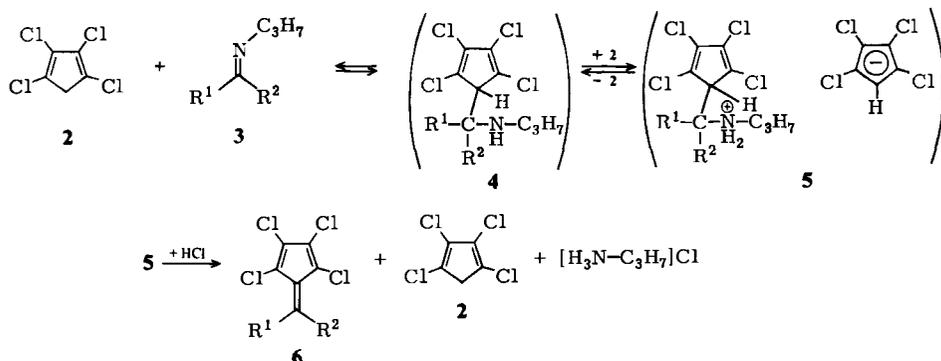
<sup>13)</sup> F.-G. Fick, K. Hartke und R. Matusch, Chem. Ber. **108**, 2593 (1975).

<sup>14)</sup> W. Freiesleben, Angew. Chem. **75**, 576 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 396 (1963).

<sup>15)</sup> Consort. f. elektrochem. Industrie G. m. b. H. (Erf. W. Freiesleben), D. B. P. Nr. 1146050 (28. März 1963) [C. A. **59**, 9914a (1963)].

<sup>16)</sup> M. Neuenschwander und B. Granwehr, Chimia **28**, 59 (1974).

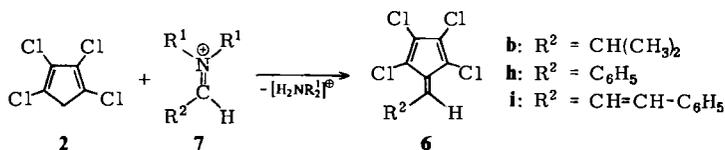
schlechten Ausbeuten abläuft. Obwohl der Patentanspruch<sup>15)</sup> sich auch auf die entsprechenden Tetrachlorfulvene aus Tetrachlorcyclopentadien erstreckt, wird letzteres jedoch nach unseren Beobachtungen von dem freien Amin der Reaktionslösung schnell zersetzt. Erst aminfreie Azomethine ergeben unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen die Tetrachlorfulvene **6**.



<b>6</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<b>6</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	H	CH <sub>3</sub>	<b>f</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	
<b>b</b>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>g</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -	
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>h</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>i</b>	H	CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>e</b>	CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			

Die Fulvenbildung unterbleibt bei den Azomethinen aus aromatischen Ketonen wie Acetophenon oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aliphatischen Ketonen wie 3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexenon. Auch Azomethine mit aromatischen Aminen wie Anilin reagieren selbst bei Raumtemperatur nicht, vermutlich wegen zu geringer Basizität des N-Atoms. Dasselbe gilt für Azomethine, die teilweise oder vollständig in der Enaminform vorliegen wie das Reaktionsprodukt aus Acetessigester und Methylamin. Die sehr geringe Ausbeute von ca. 4% Fulven **6e** geht vermutlich auch auf den NMR-spektroskopisch nachweisbaren Enaminanteil von 70–80% im Ausgangsazomethin **3e** zurück, zumal die Einstellung des prototropen Gleichgewichtes bei tiefer Temperatur nur langsam erfolgt<sup>17)</sup>. Mit *N*-(2-Butenyliden)-*n*-propylamin bildet Tetrachlorcyclopentadien nur polymere Zersetzungsprodukte, während *N*-Cinnamyliden-*n*-propylamin praktisch quantitativ in Fulven **6i** übergeführt wird.

Einen zweiten Weg zu 6-Alkyl- und 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen **6** fanden wir in der Kondensation von 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien (**2**) mit Iminiumsalzen **7** aliphatischer und aromatischer Aldehyde in siedendem Tetrahydrofuran.



<sup>17)</sup> H. Ahlbrecht und S. Fischer, *Tetrahedron* **26**, 2837 (1970).

Iminiumsalze von aliphatischen und aromatischen Ketonen reagieren unter diesen Bedingungen nicht, auch nicht nach Zusatz der schwachen Base Dimethylsulfoxid. *N*-( $\alpha$ -Methylbenzyliden)pyrrolidinium-perchlorat bildet selbst mit dem Tetrachlorcyclopentadienyllithium bei  $-70^\circ\text{C}$  kein Fulven. Gegenüber der von *McBee* und *Mit-arbb.*<sup>3)</sup> beschriebenen Synthese der 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene bietet der Weg über die Iminiumsalze den Vorteil einer geringeren Zersetzung des Tetrachlorcyclopentadiens in dem schwach sauren Reaktionsmedium und erleichtert damit die Aufarbeitung.

### Spektroskopische Daten

Die zum C-6  $\alpha$ -ständigen Methyl- und Methylenprotonen der 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene sind gegenüber den nicht chlorierten Vertretern<sup>18)</sup> um etwa 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben (vgl. Tab. 2, exp. Teil); dies ist auf die geringere effektive  $\pi$ -Elektronendichte am C-6 zurückzuführen. Im IR-Spektrum zeigt das Fulvensystem charakteristische Banden bei 1650–1550 und 1290–1250  $\text{cm}^{-1}$ . Die aliphatischen Vertreter geben im Doppelbindungsbereich stets zwei Absorptionen, von denen die bei höherer Wellenzahl im wesentlichen von der semicyclischen C=C-Bindung, die bei niedriger Wellenzahl von den Doppelbindungen des Cyclopentadienringes herrühren dürfte<sup>18)</sup>. Die UV-Spektren der nicht mit exocyclischen Doppelbindungen konjugierten 6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene weisen zwei Maxima auf: ein schwaches bei 405 nm ( $\lg \epsilon$  ca. 2.8) und ein intensives bei 290 nm ( $\lg \epsilon$  ca. 4.2). Die langwellige Bande zeigt in der Regel eine geringfügige hypsochrome Verschiebung von ca. 6 nm beim Übergang von Cyclohexan zu Methanol als Lösungsmittel, bei **6i** sind dies ausnahmsweise 26 nm.

### Isomerisierung zu Vinylcyclopentadienen

Die auffallendste Eigenschaft der 6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene **6** ist ihre Isomerisierungsneigung zu den vinylsubstituierten Tetrachlorcyclopentadienen **8**, die auf Grund der unterschiedlichen Stellung des Protons am 5-Ring in drei isomeren Konstitutionen auftreten können. Diese Umlagerung erfolgt unter Säure- oder Basen-Katalyse, während die reinen Fulvene thermisch relativ stabil sind.

*Hine* und *Knight*<sup>19,20)</sup> haben kürzlich beim chlorfreien 6,6-Dimethylfulven nachgewiesen, daß das daraus mit Kalium-*tert*-butylat erhältliche Anion bei kinetischer Kontrolle zu 90% am 5-Ring protoniert wird, denn hier ist die Elektronendichte wegen der Ausbildung eines cyclisch konjugierten  $6\pi$ -Elektronensystems am höchsten. Bei thermodynamischer Kontrolle erfolgt die Protonierung an der exocyclischen Doppelbindung und führt zu 98proz. Rückbildung des Fulvens.

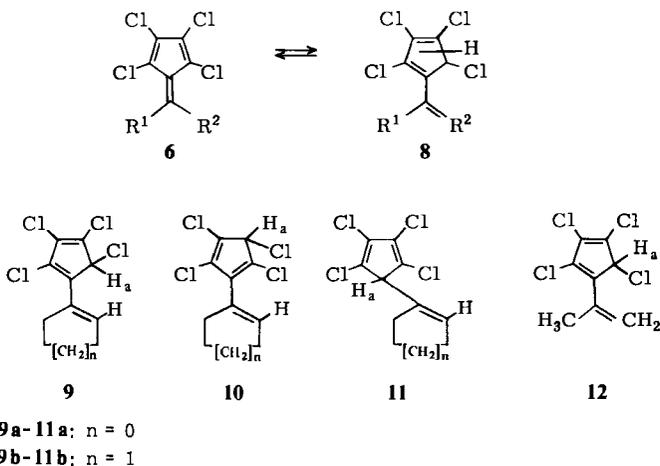
Die Protonierung des Anions von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadien (**6f**) bei  $-50^\circ\text{C}$  liefert nach NMR-spektroskopischer Aussage neben der Rückbildung von 40% Fulven ca. 60% Vinylcyclopentadien in Form eines einheitlichen Isomeren. Wir vermuten, daß es sich hierbei um **9a** handelt, denn Rechnungen und Protonierungsversuchen<sup>20)</sup> zufolge ist die Elektronendichte am C-1 bzw. C-4 des Cyclo-

<sup>18)</sup> *D. Meuche*, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1278 (1966).

<sup>19)</sup> *J. Hine* und *D. B. Knight*, *J. Org. Chem.* **35**, 3946 (1970).

<sup>20)</sup> *D. B. Knight*, *R. L. Hartless* und *D. A. Jarvis*, *J. Org. Chem.* **37**, 688 (1972).

pentadienringes am höchsten. Beim Stehenlassen der  $\text{CCl}_4$ -Lösung unter Stickstoff bei Raumtemperatur bilden sich – vermutlich durch 1,5-H-Verschiebungen – zwei weitere Isomere mit Methinprotonensignalen ( $[\text{D}_8]$ Toluol) bei  $\delta = 5.17$  und  $5.05$  ppm, denen die Konstitutionen **10a** und **11a** zukommen dürften (vgl. Tab. 1). Das Gleichgewicht hat sich nach 36 h eingestellt mit 40% Fulven **6f**, 40% **9a** und je 10% **10a** und **11a**. Die Isomerisierung von **6f** gelingt auch in Pyridin bei Raumtemperatur und führt ebenfalls zu 40% Fulven neben 60% Vinylcyclopentadienen. Allerdings liegt hier der Anteil von **10a** und **11a** auch bei längerem Stehenlassen nur knapp oberhalb der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze. Ferner tritt unter Braunfärbung der Lösung langsame Zersetzung ein, da das anionische Zwischenprodukt thermisch instabil sein dürfte.



Ähnlich wie bei der Keto-Enol-Tautomerie der Carbonylverbindungen läßt sich das Gleichgewicht zwischen Fulven und Vinylcyclopentadien auch über das Kation erreichen. So isomerisiert beispielsweise das 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexylden-1,3-cyclopentadien (**6g**) in Tetrachlorkohlenstoff nach Zugabe von Trifluoressigsäure vollständig zu den Vinylcyclopentadienen **9b-11b**, wobei unter Stickstoff als Schutzgas keine Zersetzung erfolgt. Auch hier entsteht primär nur ein Isomeres – nach Signallage des olefinischen Protons vermutlich **9b** –, das sich erst bei zweitägigem Stehenlassen in das Gleichgewichtsgemisch aus 40% **9b**, 30% **10b** und 30% **11b** umwandelt. Zur Isomerisierung des Fulvens **6f** unter Trifluoressigsäure-Katalyse ist ein Erwärmen auf  $75^\circ\text{C}$  erforderlich; dann entsteht ein Produktgemisch derselben Zusammensetzung wie bei dem Versuch über das Natriumsalz. 1,2,3,4-Tetrachlor-5-isopropyliden-1,3-cyclopentadien (**6c**) bildet mit Trifluoressigsäure bei  $75^\circ\text{C}$  nur **12** als einziges Vinylcyclopentadien mit einem Anteil von 10%. Seine Struktur müßte auf Grund der Hochfeldverschiebung des  $\text{H}_a$ -Protons im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ca.  $0.5$  ppm beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff zu  $[\text{D}_8]$ Toluol der von **9a** und **9b** analog sein. Das 1,2,3,4-Tetrachlor-5-isobutyliden-1,3-cyclopentadien (**6b**) zeigte auch bei längerem Erhitzen auf  $75^\circ\text{C}$  nach Zusatz von Trifluoressigsäure keine NMR-spektroskopisch nachweisbare Isomerisierung zum Vinylcyclopentadien. Hier dürfte das Gleichgewicht völlig zugunsten des Fulvens verschoben sein.

Diese Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Raumerfüllung der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  ist vermutlich eine Folge ihrer sterischen Wechselwirkung mit den Chloratomen am C-1 und C-4. Im Falle von **6g** ist beispielsweise der Energiegewinn des gekreuzt konjugierten Fulvensystems beim Übergang von **9b** → **6g** deutlich geringer als der Energieverlust durch sterische Hinderung infolge der planaren Geometrie. Der beobachtete Unterschied in der Gleichgewichtslage zwischen dem Cyclopentylidenfulven **6f** und dem Cyclohexylidenfulven **6g** hängt andererseits auch mit der energetischen Begünstigung einer semicyclischen Doppelbindung am 5-Ring und einer endocyclischen Doppelbindung im 6-Ring zusammen<sup>21)</sup>.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 1,2,3,4-Tetrachlor-5-vinylcyclopentadiene **9**–**12** (δ in ppm)

Verb.	Lösungsmittel	olefin. H	H <sub>a</sub> -Cyclo- pentadienring	allyl. H	andere H
<b>9a</b>	CCl <sub>4</sub>	6.2 (m)	4.80 (s)	2.9–2.3 (m)	2.1–1.9 (m)
	[D <sub>8</sub> ]Toluol	5.9 (m)	4.10 (s)	2.7–2.1 (m)	2.0–1.8 (m)
<b>10a</b> + <b>11a</b>	CCl <sub>4</sub>	6.4 (m)	5.05 (s)	2.9–2.3 (m)	2.1–1.9 (m)
	[D <sub>8</sub> ]Toluol	6.1 (m)	5.17 (s) 5.05 (s)	2.7–2.1 (m)	2.0–1.8 (m)
<b>9b</b>	CCl <sub>4</sub>	6.03 (m)	4.80 (s)	2.4–2.1 (m)	1.8–1.5 (m)
	Hexachlor- butadien	5.9 (m)	4.81 (s)	2.4–2.1 (m)	1.8–1.5 (m)
	[D <sub>8</sub> ]Toluol	5.8 (m)	4.29 (s)	2.3–1.9 (m)	1.6–1.4 (m)
<b>10b</b> + <b>11b</b>	CCl <sub>4</sub>	6.52 (m)	5.00 (s)	2.4–2.1 (m)	1.8–1.5 (m)
		5.90 (m)	5.07 (s)		
	Hexachlor- butadien	6.55 (m)	4.98 (s)	2.4–2.1 (m)	1.8–1.5 (m)
		5.80 (m)	5.06 (s)		
		[D <sub>8</sub> ]Toluol	6.45 (m) 5.8 (m)		
<b>12</b>	CCl <sub>4</sub>	5.21 (m)	4.76 (s)	2.10 (m)	
	[D <sub>8</sub> ]Toluol	5.16 (m)	4.23 (s)	2.02 (m)	

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der 1,2,3,4-Tetrachlor-5-vinylcyclopentadiene **9**–**12** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Eine detaillierte Zuordnung für **10** und **11** ist u. E. nicht möglich. Auf Grund ihrer Oxidations- und Zersetzungsneigung ließen sich die Vinylcyclopentadien-Gemische auch chromatographisch nicht in die Einzelkomponenten auftrennen und in ihrer Struktur völlig eindeutig absichern.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>21)</sup> H. C. Brown, J. H. Brewster und H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 76, 467 (1954).

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: PE 257 der Firma Perkin-Elmer. — UV-Spektren: Zeiss PMQII oder Hitachi 124-0032. — Massenspektren: Atlas CH-4. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A60-A oder T60, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian CFT-20 (Tetramethylsilan als innerer Standard  $\delta = 0.00$  ppm, Kopplungskonstanten *J* in Hz).

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Azomethine von Aldehyden wurden nach Vorschriften von *Campbell, Sommers und Campbell*<sup>22)</sup>, die der Ketone nach *Norton, Haury, Davis, Mitchell und Ballard*<sup>23)</sup> hergestellt und nach spektroskopischer Überprüfung direkt weiter umgesetzt.

*1,3-Bis(äthylthio)-2-propanon*: 0.2 mol Natrium-äthanthiolat und 0.1 mol 1,3-Dichlor-2-propanon werden in Anlehnung an Lit.<sup>24)</sup> miteinander umgesetzt. 11.6 g (65 %) eines gelblichen Öls vom Sdp. 55–57°C/0.01 Torr. — IR (Film): 1705, 1260, 620 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 3.36$  ppm (s, COCH<sub>2</sub>), 2.50 (q, SCH<sub>2</sub>), 1.26 (t, CH<sub>3</sub>). Die Substanz ist spektroskopisch rein, infolge des hohen Dampfdruckes wurden jedoch keine befriedigenden C,H,S-Werte erhalten.

### 6-Alkyl- und 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene (6)

*Weg A aus Azomethinen*: 4.08 g (20 mmol) **2** werden unter Stickstoff in 30 ml trockenem Toluol gelöst und auf –78°C abgekühlt. Dazu tropft man unter gutem Rühren langsam eine Lösung von 20 mmol **3** in 20 ml trockenem Toluol (Verunreinigungen durch die Carbonylkomponente stören die Kondensation nicht, das Amin muß hingegen vollständig entfernt sein). Nach 4stdg. Rühren wird mit einem Überschuß an Chlorwasserstoff in Äther versetzt (bei gutem Rühren kann auch konz. wäßrige Salzsäure verwendet werden), auf Raumtemp. erwärmt, mit angesäuertem Wasser und danach mehrmals mit neutralem Wasser ausgeschüttelt und die getrocknete organische Phase i. Vak. eingedampft. Noch vorhandenes Tetrachlorcyclopentadien wird hier bei 40°C an der Ölpumpe absublimiert und der Rückstand so gereinigt, wie bei den einzelnen Verbindungen beschrieben. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf eingesetztes Tetrachlorcyclopentadien und betragen daher bei quantitativem Ablauf 50 %.

*Weg B aus Iminiumsalzen*: 2.04 g (10 mmol) **2** werden in 20 ml trockenem THF gelöst und 10 mmol des Iminiumperchlorats **7** (Darstellung nach *Leonard und Paukstelis*<sup>25)</sup>) oder des Iminiumchlorids **7** (Darstellung nach *Böhme und Hartke*<sup>26)</sup>) zugegeben. Dann wird die bei den einzelnen Verbindungen angegebene Zeit bei entsprechender Temperatur gerührt, in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und i. Vak. eingedampft. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf eingesetztes Iminiumsalz.

*5-Äthyliden-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (6a)*: Das auf Weg A erhaltene Fulven wird bei 80°C/0.01 Torr aus dem Rohprodukt absublimiert und vorsichtig aus Methanol umkristallisiert. 0.50 g (11 %) rotorange Nadeln vom Schmp. 82–84°C.



### 1,2,3,4-Tetrachlor-5-isobutyliden-1,3-cyclopentadien (6b)

*Weg A*: 2.3 g (45 %) rotorange Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 79°C.

*Weg B*: Nach 10stdg. Reaktionszeit in siedendem THF wird überschüssiges **2** absublimiert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (35 %).

<sup>22)</sup> K. N. Campbell, A. H. Sommers und B. K. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 82 (1944).

<sup>23)</sup> D. G. Norton, V. E. Haury, F. C. Davis, L. J. Mitchell und S. A. Ballard, J. Org. Chem. **19**, 1054 (1954).

<sup>24)</sup> C. K. Bradsher, F. C. Brown und R. J. Grantham, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 114 (1954).

<sup>25)</sup> N. J. Leonard und J. V. Paukstelis, J. Org. Chem. **28**, 3021 (1963).

<sup>26)</sup> H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. **93**, 1305 (1960).

Tab. 2. Spektroskopische Daten der 6-Alkyl- und 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene (6)

Verb.	<sup>1</sup> H-NMR [CCl <sub>4</sub> ], δ in ppm (J in Hz) zu C-6 α-ständ. H-Atome	1650–1500	IR [KBr] in cm <sup>-1</sup> 1350–1200	<1200	UV [Cyclohexan] λ <sub>max</sub> (lg ε)	UV [Cyclohexan] λ <sub>max</sub> (lg ε)
<b>6a</b>	2.42 (d, J = 7.8) andere H	1638 1560	1245 1234	783 700	274 (4.21)	400 (2.58)
<b>b</b>	3.86 (m) (J <sub>6-H,CH</sub> = 10.6)	1638 1568	1257 1247	827 693	276 (4.27)	402 (2.78)
<b>c</b>	2.52 (s) (J <sub>CH<sub>1</sub>,CH</sub> = 6.7)	1600 1545	1278 1260	715	288.5 (4.24)	406 (2.82)
<b>d</b>	2.91 (q, CH <sub>2</sub> ) 2.54 (s, CH <sub>3</sub> )	1600 1545	1275 1265	714	290 (4.28)	405 (2.80)
<b>e</b>	4.22 (s) 1.25 (t, CH <sub>3</sub> ) (J = 7.4)	1576 1556	1287 1261 1198		298 (4.22) 350 (3.62)	
<b>f</b>	3.07 (m) 1.78 (m, CH <sub>2</sub> )	1615 1549	1276 1259 1253	1175 714 700	292 (4.28) 302.5 (4.27)	406 (2.82)
<b>g</b>	3.15 (m) 1.82 (m, CH <sub>2</sub> )	1597 1546	1277 1256 1247	1136 724 707	299 (4.31)	405 (2.83)
<b>h</b>	7.60 (s, 6-H) 7.45 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1614 1609 1592 1557	1254 1242 1198	920 890 828 733 682 657	245 (3.84) 335 (4.32)	430 (2.65)
<b>i</b>	8.17 (q, H <sub>a</sub> ) (J <sub>6-H,H<sub>a</sub></sub> = 11.5) (J <sub>H<sub>a</sub>,H<sub>b</sub></sub> = 15.7)	1607 1586 1550	1257 1241	1086 981 971 743 711 681	252 (3.70) 379 (4.69)	

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.7$  ppm (C-6,  $^1J_{\text{C,H}} = 153.8$ ), 131.6 (C-5,  $^2J_{\text{C,H}} = 3.6$ ), 130.3 (C-2), 125.7 (C-3), 120.1 (C-4,  $^3J_{\text{C,H}} = 8.3$ ), 116.5 (C-1,  $^3J_{\text{C,H}} = 11.6$ ), 27.3 (CH,  $^1J_{\text{C,H}} = 132.6$ ,  $^2J_{\text{C,H}} = 4.0$ ), 22.5 ( $\text{CH}_3$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 127.3$ ).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_4$  (257.9) Ber. C 41.90 H 3.12 Cl 54.97

Gef. C 41.63 H 2.86 Cl 54.56 Mol.-Masse 256 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-isopropyliden-1,3-cyclopentadien* (6c): Das auf Weg A erhaltene Fulven wird aus Petroläther durch Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert. 1.0 g (20%) orange Nadeln vom Schmp.  $152-154^\circ\text{C}$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.5$  ppm (C-6,  $^2J_{\text{C,H}} = 6.7$ ), 129.4 (C-5,  $^3J_{\text{C,H}} = 4.8$ ), 127.7 (C-2, C-3), 117.2 (C-1, C-4), 25.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 128.9$ ,  $^3J_{\text{C,H}} = 4.8$ ).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$  (244.0) Ber. C 39.39 H 2.48 Cl 58.13

Gef. C 39.61 H 2.51 Cl 57.84 Mol.-Masse 242 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-(1-methylpropyliden)-1,3-cyclopentadien* (6d): Das auf Weg A erhaltene Fulven wird vorsichtig aus Methanol durch Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert. 0.55 g (11%) orange Nadeln vom Schmp.  $25^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_4$  (258.0) Ber. C 41.90 H 3.12 Gef. C 41.57 H 3.06

*5-{2-Äthylthio-1-[äthylthio)methyl]äthyliden}-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien* (6e): Das auf Weg A erhaltene Fulven wird durch Trockensäulenchromatographie an Kieselgel (Kieselgel der Fa. Merck für die Trockensäulenchromatographie<sup>27, 28</sup>), Nylonschlauch:  $\varnothing$  3 cm, Länge ca. 70 cm) mit Cyclohexan/Ligroin (1:1) chromatographiert. Die orange Zone extrahiert man mit Methylenchlorid, dampft i. Vak. ein und kristallisiert aus Petroläther um. 0.30 g (4%) rote Kristalle vom Schmp.  $90-91^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{S}_2$  (364.2) Ber. C 39.57 H 3.87 Cl 38.93 S 17.60

Gef. C 39.00 H 3.80 Cl 38.87 S 17.84

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadien* (6f): Der angesäuerte und auf ca.  $-10^\circ\text{C}$  erwärmte Reaktionsansatz von Weg A wird filtriert und das praktisch quantitativ zurückbleibende Fulven aus n-Hexan umkristallisiert. 2.5 g (46%) orange Nadeln vom Schmp.  $161-162^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4$  (270.0) Ber. C 44.48 H 2.98 Cl 52.52

Gef. C 43.92 H 3.01 Cl 52.75 Mol.-Masse 268 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-1,3-cyclopentadien* (6g): Das auf Weg A erhaltene Rohprodukt wird in 50 ml Petroläther gelöst, durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff ausgefroren und bei  $-30^\circ\text{C}$  abfiltriert. Umkristallisieren aus Petroläther bei  $-20^\circ\text{C}$  liefert ein fast reines Produkt. Die verlustreiche Destillation im Luftbad von  $90^\circ\text{C}/0.01$  Torr und erneute Umkristallisation ergibt 1.2 g (21%) analysenreine, orangerote Kristalle vom Schmp.  $50-51^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>13</sup>):  $50-51^\circ\text{C}$ ).

Weg C: Ein leichter zu reinigendes Produkt ist aus dem Hydrochlorid von 4g erhältlich, vgl. Lit.<sup>13</sup>).

*5-Benzyliden-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien* (6h)

Das auf Weg A erhaltene Fulven wird aus n-Hexan umkristallisiert. 2.6 g (45%) violette Nadeln vom Schmp.  $84^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>3</sup>)  $81^\circ\text{C}$ ).

Auf Weg B wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. 2.7 g (92%) violette Nadeln.

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$  (292.0) Ber. C 49.36 H 2.07

Gef. C 49.19 H 1.90 Mol.-Masse 290 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

<sup>27</sup>) J. M. Bohen, M. M. Joulitié, F. A. Kaplan und B. Loev, J. Chem. Educ. **50**, 367 (1973).

<sup>28</sup>) J. C. Gilbert und S. A. Monti, J. Chem. Educ. **50**, 369 (1973).

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-cinnamyliden-1,3-cyclopentadien (6i)*

Der angesäuerte und auf ca.  $-10^{\circ}\text{C}$  erwärmte Reaktionsansatz von Weg A wird filtriert und das zurückbleibende Fulven aus n-Hexan umkristallisiert. 3.6 g (58%) violette Nadeln vom Schmp.  $144^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>3)</sup>  $144-145^{\circ}\text{C}$ ).

Auf Weg B wird 10 h in THF unter Rückfluß erwärmt, an Kieselgel 60 mit Cyclohexan/Benzol (9:1) chromatographiert und aus n-Hexan umkristallisiert. 0.95 g (30%) violette Nadeln.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4$  (318.0) Ber. C 52.87 H 2.53 Cl 44.59 Gef. C 52.59 H 2.36 Cl 44.42

*Protonierung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadienyl-Anions:* 0.23 g (10 mmol) Natrium werden unter Stickstoff in 3 ml wasserfreiem Methanol gelöst, auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, langsam mit einer Lösung von 0.54 g (2.0 mmol) **6f** in 10 ml trockenem THF versetzt und anschließend noch 5 min gerührt. Dann gibt man 10 ml 10proz. wäbr. Salzsäure und zugleich 30 ml Petroläther hinzu, läßt die wäbr. Phase ausfrieren, gießt die organ. Phase ab, zieht das Lösungsmittel an der Ölpumpe ab und untersucht den unter Stickstoff gelösten Rückstand  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch.

*Isomerisierung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-1,3-cyclopentadiens (6g) mit Trifluoressigsäure:* 100 mg **6g** werden in 0.8 ml Hexachlorbutadien,  $\text{CCl}_4$  oder  $[\text{D}_8]$ Toluol gelöst, mit Stickstoff gespült und im NMR-Röhrchen unter Stickstoff mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Innerhalb von 6 h bei Raumtemp. erfolgt vollständige Isomerisierung. Dann drückt man die Lösung über eine mit wasserfreiem Natriumcarbonat beschichtete Fritte in ein zweites, mit Stickstoff gefülltes NMR-Röhrchen und beobachtet weitere Veränderungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Die Isomerisierungsversuche von **6b**, **c**, **f** wurden entsprechend bei  $75^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

[115/76]