

Heterosubstituierte Fulvene, X<sup>1)</sup>**6-Alkoxy-, 6-Alkylthio- und 6-Amino-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

Heterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene mit einem Heteroatom am C-6 werden durch Kondensation von 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien (1) mit den Formimidsäurederivaten 4 (vgl. die Fulvene 5), den tertiären Carbonsäureamiden 6 in Gegenwart von POCl<sub>3</sub> (vgl. die Fulvene 7) oder durch nucleophile Substitution der Alkylthiogruppe in 5c mit Aminen (vgl. die Fulvene 8 und 10) erhalten. Heterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene mit zwei Heteroatomen an C-6 entstehen durch Reaktion von 1 mit den Carbonimidsäurederivaten 12 und 14 (vgl. die Fulvene 13, 15 und 16) oder durch nucleophile Substitution am C-6 von 13 und 15 (vgl. die Fulvene 17 und 18). Die thermische Stabilität der Fulvene nimmt mit wachsendem +M-Effekt der Heterosubstituenten ab. Einige UV-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Fulvene werden diskutiert.

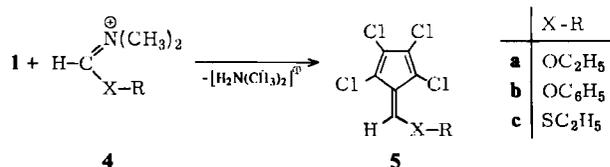
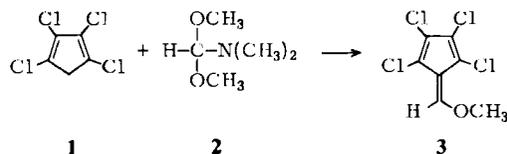
**Heterosubstituted Fulvenes, X<sup>1)</sup>****6-Alkoxy-, 6-Alkylthio-, and 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorofulvenes**

Heterosubstituted 1,2,3,4-tetrachlorofulvenes with one heteroatom at C-6 have been obtained by condensation of 1,2,3,4-tetrachloro-1,3-cyclopentadiene (1) with the formimidic acid derivatives 4 (see fulvenes 5), with the tertiary carboxamides 6 in the presence of POCl<sub>3</sub> (see fulvenes 7), or by nucleophilic substitution of the alkylthio group in 5c with amines (see fulvenes 8 and 10). Heterosubstituted 1,2,3,4-tetrachlorofulvenes with two heteroatoms at C-6 are formed in the reaction of 1 with the carbonimidic acid derivatives 12 and 14 (see fulvenes 13, 15 and 16) or by nucleophilic substitution at C-6 in 13 and 15 (see fulvenes 17 and 18). The thermal stability of the fulvenes decreases with an increasing +M-effect of the heteroatom at C-6. Some u.v., i.r., and <sup>1</sup>H n.m.r. data of the fulvenes are discussed.

**Synthesewege für 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene mit einem Heteroatom**

6-Aminofulvene lassen sich nach Meerwein und Mitarbb.<sup>2)</sup> aus Cyclopentadien und Säureamidacetalen gewinnen. Das 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien (1) wird unter diesen Bedingungen – vermutlich wegen der basischen Eigenschaften der Amidacetale – vollständig zersetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von –40 bis –60°C gelingt es jedoch, aus der Umsetzung von 1 mit (Dimethylamino)dimethoxymethan (2) geringe Mengen (bis 5%) des 6-Methoxyfulvens 3 zu isolieren und die Bildung einer etwa gleichen Menge 6-(Dimethylamino)fulven 8c NMR-spektroskopisch im Rohprodukt nachzuweisen.

<sup>1)</sup> IX. Mittel.: F.-G. Fick und K. Hartke, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1133.<sup>2)</sup> H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* 641, 1 (1961).



Wesentlich bessere Ausbeuten der Fulvene **5** liefert die Kondensation von **1** mit Formimidsäurederivaten des Typs **4**, in Anlehnung an die Synthese von 6-Alkyl- und 5-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen mit Iminiumsalzen<sup>3)</sup>. Dabei müssen die Substituenten von **4** so gewählt sein, daß das Salz in siedendem Äther – einem nach unseren Erfahrungen besonders geeigneten Lösungsmittel – geschmolzen vorliegt. Das unter diesen Reaktionsbedingungen feste Methoxy-*N,N*-dimethylmethaniminium-chlorid liefert nur wenig **5**. Auch im Einphasensystem mit Methylchlorid als Lösungsmittel erfolgt nur geringer Umsatz. Als vorteilhaft erwies sich ferner der Zusatz von Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die bereits bekannte Vilsmeier-Formylierung von **1**<sup>4)</sup> mit Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid in Tetrahydrofuran bei 0°C, führt zu zweifacher Substitution unter Eliminierung eines Chloratoms. Bei dem weniger elektrophilen **4** bleibt die Kondensation hingegen auf der Stufe der Fulvene **5** stehen. Stellt man **4** in situ aus Chlor-*N,N*-dimethylmethaniminium-chlorid mit Alkohol, Phenol oder Mercaptan her, so muß der dabei frei werdende Chlorwasserstoff durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natriumacetat abgefangen werden, andernfalls sinken die Ausbeuten unter 20% ab. Ein Überschuß an Natriumacetat oder gar Natriumcarbonat führt nicht zur Bildung von **5**, sondern unter Eliminierung von HXR in geringer Ausbeute zum 6-(Dimethylamino)fulven **8c**, das infolge des alkalischen Reaktionsmediums außerdem durch Zersetzungsprodukte von **1** stark verunreinigt ist.

Zu **4** analoge Iminiumsalze der Isobuttersäure oder Benzoesäure sind zu reaktions-träge und kondensieren nicht mit **1**; die entsprechenden Essigsäurederivate neigen zur schnellen Zersetzung. Setzt man hingegen in einer Vilsmeier-analogen Reaktion aliphatische und aromatische, tertiäre Amide **6** als Lösungsmittel und Reaktionspartner ein, so erhält man die Aminofulvene **7** in guten Ausbeuten. Mit Dimethylformamid liefert diese Variante bei -20°C allerdings nur ca. 6% **8c**.

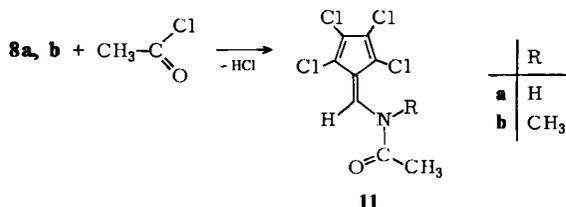
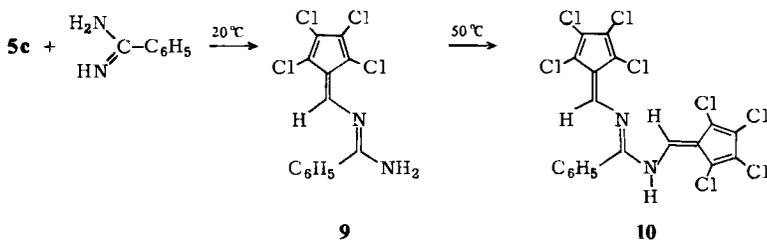
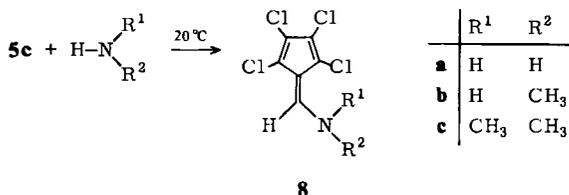
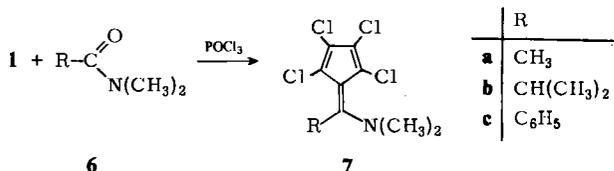
Die Alkoxy- oder Alkylthiogruppen in den Fulvenen **3** oder **5** lassen sich leicht nucleophil verdrängen, wie die Bildung der Aminofulvene **8**<sup>5)</sup> zeigt. Auch Benzamidin reagiert bei Raumtemperatur mit **5c** lediglich unter Substitution der Alkylthiogruppe am C-6

<sup>3)</sup> F.-G. Fick und K. Hartke, Chem. Ber. **109**, 3929 (1976), vorstehend.

<sup>4)</sup> G. Seitz, Pharm. Zentralhalle **107**, 362 (1968).

<sup>5)</sup> **8c** und **17** wurden bereits von K. Hafner und F. Schmidt, Tetrahedron Lett. **1973**, 5101, aus den chlorfreien Aminofulvenen mit *N*-Chlorsuccinimid erhalten.

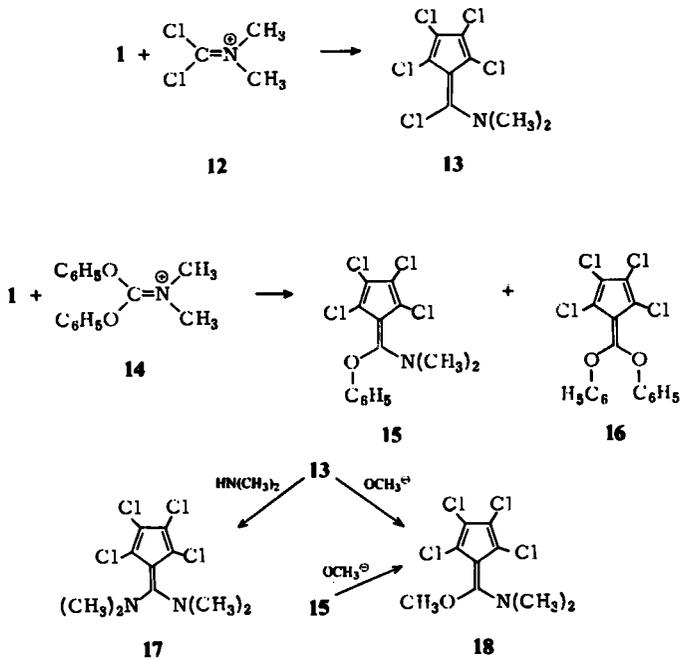
zu **9**; ein zusätzlicher Ringschluß der zweiten Aminogruppe mit dem C-1 des Cyclopentadienrings unter HCl-Eliminierung wurde nicht beobachtet. Beim Erwärmen des Reaktionsansatzes oder einer Lösung von **9** auf 50°C erfolgt vielmehr die Bildung des Disubstitutionsproduktes **10** unter Freisetzung von Amidin. Die Aminofulvene **8a** und **8b** lassen sich mit Carbonsäurehalogeniden zu **11a** und **11b** acylieren.



### Synthesewege für 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene mit zwei Heteroatomen

Ähnlich wie Carbonimidsäurederivate lassen sich auch Kohlenimidsäurederivate mit 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien (**1**) zu Tetrachlorfulvenen kondensieren. Allerdings verhindert eine Amidinstruktur im Kohlenimidsäurederivat die Fulvenbildung, vermutlich wegen zu geringer Elektrophilie des Carboniumionen-Zentrums. So ließ sich aus **1** und Tetramethylharnstoff unter Zusatz von Phosphoroxychlorid sowie aus **1** und dem Isothiuroniumsalz von Tetramethylthioharnstoff kein Fulven erhalten. Die

Synthese gelingt jedoch durch Reaktion von **1** mit dem wesentlich elektrophileren Dichlor-*N,N*-dimethylmethaniminium-chlorid (**12**) in siedendem Tetrahydrofuran. Dabei wird stets Chlorwasserstoff unter Bildung des Fulvens **13** eliminiert; auch ein stärker saures Reaktionsmedium begünstigt nicht den Austritt der Dimethylaminogruppe. Im Gegensatz dazu entsteht mit *N,N*-Dimethyldiphenoxymethaniminium-chlorid (**14**) neben dem Hauptprodukt **15** auch das Diphenoxyfulven **16**<sup>6)</sup>. Hier verschiebt ein HCl-Zusatz das Produktverhältnis zugunsten von **16**, allerdings unter Verminderung der Gesamtausbeute.



Die nucleophile Substitution von **13** mit Dimethylamin führt zum 1,2,3,4-Tetrachlor-6,6-bis(dimethylamino)fulven (**17**)<sup>5)</sup>. Auch Ammoniak reagiert analog, jedoch ist das hierbei entstehende Fulven so instabil, daß keine Reinigung versucht wurde (vgl. unter Stabilität). In guten Ausbeuten setzt sich **13** ferner mit Metholat zu **18** um, das aus **15** infolge der schlechteren Abgangsgruppe nur in unbefriedigenden Mengen erhältlich ist.

### Stabilität

Innerhalb der Reihe der heterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene nimmt die thermische Stabilität offensichtlich mit wachsendem +M-Effekt des Heterosubstituenten und folglich mit steigender  $\pi$ -Elektronendichte im 5-Ring ab. Dies wird bei einem Vergleich der Alkoxy-, Aryloxy- und Alkylthio-fulvene **3** und **5** mit den Aminofulvenen **7**,

<sup>6)</sup> **16** ist bereits von E. T. McBee, E. P. Wesseler, R. Hurnaus und T. Hodgins, J. Org. Chem. **37**, 1100 (1972), durch nucleophile Substitution aus dem 1,2,3,4,6,6-Hexachlorfulven gewonnen worden.

8, 13, 15, 17 und 18 besonders deutlich. Letztere zersetzen sich vornehmlich in polarerer Lösungsmitteln wie Aceton innerhalb weniger Tage, selbst beim Aufbewahren im Kühlschrank. Wird hingegen das freie Elektronenpaar am Stickstoff durch Konjugation mit einer Carbonylgruppe zusätzlich beansprucht, so nimmt die thermische Stabilität erheblich zu, wie die Acylamino-fulvene 11 beweisen. Andererseits verstärkt eine zweite Aminogruppe am C-6 die Zersetzungsneigung in besonderem Maße. So ist es uns beispielsweise beim 6,6-Bis(dimethylamino)fulven 17 wegen zunehmender Zersetzung nicht gelungen, bei der üblichen Aufnahmetemperatur von  $+37^{\circ}\text{C}$  ein vollständiges  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zu registrieren, da die relativ langen Relaxationszeiten der chlortragenden C-Atome eine mehrstündige Registrierzeit erfordern. Das 6-Amino-6-(dimethylamino)fulven ließ sich durch die übliche Aufarbeitung bei Raumtemperatur gar nicht mehr isolieren.

Diese Zersetzungsreaktionen beruhen offensichtlich nicht auf einer Oxidation, denn gegen Sauerstoff sind die 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene viel beständiger als die chlorfreien Fulvene. Eine vergleichbare thermische Labilität zeigt hingegen das Tetrachlorcyclopentadienyl-Anion, das nur unterhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  erzeugt werden kann.

### Spektroskopische Daten

Die UV-Spektren der 6-Alkoxy-, 6-Aryloxy- und 6-Alkylthio-1,2,3,4-tetrachlorfulvene 3 und 5 ähneln noch stark denen der 6-Alkyl- und 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene mit einer intensiven Hauptbande um 300 nm und einer langwelligen schwächeren Vorbande um 400 nm (vgl. Tab.). Bei den 6-Aminofulvenen ist diese Vorbande nicht mehr zu beobachten, da sie offensichtlich von der stark bathochrom verschobenen Hauptbande überdeckt wird. Die im UV-Spektrum des 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvens (8a) auftretende Schulter bei 370 nm stützt diese Annahme. Der Einfluß der Heteroatome am C-6 auf die Lage der Hauptbande entspricht qualitativ den Substituenteneffekten, die man auch bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen beobachtet hat, und zwar in der Abstufung  $\text{O-Alkyl} < \text{S-Alkyl} < \text{N(Alkyl)}_2$ <sup>71</sup>. Ferner ist für die Mehrzahl der heterosubstituierten Fulvene eine kurzwellige Bande um 240–250 nm charakteristisch, deren Lage nur geringfügig von der Art des Heterosubstituenten beeinflußt wird.

In den IR-Spektren zeigen die 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene eine auffallend langwellige Verschiebung der ersten Fulvenbande beim Übergang von Alkoxy- oder Aminoresten zu Alkylthiogruppen (vgl. Tab.). Sowohl die Alkoxyfulvene 3 und 5a, b als auch die Aminofulvene 8 absorbieren nämlich im Bereich von  $1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ , während das Äthylthio-fulven 5c die erste starke Bande im Doppelbindungsbereich erst bei  $1570\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Eine vergleichbare Verschiebung wird auch bei den diheterosubstituierten Fulvenen 13 und 17 beobachtet. Die übrigen Vertreter dieser Reihe ordnen sich dazwischen ein, entsprechend der Elektronendonatoreigenschaft und vor allem den sterischen Ansprüchen des zweiten Heterosubstituenten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvens (8a) ist durch überraschend große Kopplungskonstanten zwischen dem 6-H und den beiden Protonen am Stickstoff mit  $J_{\text{trans}} = 17.5\text{ Hz}$  und  $J_{\text{cis}} = 9.0\text{ Hz}$  charakterisiert. Dies läßt auf eine

<sup>71</sup> E. S. Stern und C. J. Timmons, *Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, 3. Aufl., S. 185, Edward Arnold Ltd., London 1970.

Tab.: Spektroskopische Daten heterosubstituierter 1,2,3,4-Tetrachlorfluvene

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Lösungsmittel (Temp. °C)	<sup>1</sup> H-NMR, δ in ppm (J in Hz)		IR [KBr] in cm <sup>-1</sup>		UV [Cyclohexan] in nm		
				R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	1660 bis 1500	1350 bis 1200	λ <sub>max</sub> (lg ε)	λ <sub>max</sub> (lg ε)	
3	H	OCH <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub> (37)	7.12 (s)	4.12 (s)	1644 1547	1293 1281 1260 1245	240 (3.40)	304 (4.35)	393 (2.90)
5a	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>4</sub> (37)	7.20 (s)	4.32 (q, CH <sub>2</sub> ) 1.48 (t, CH <sub>3</sub> )	1645 1547	1309 1240	239 (3.38)	304 (4.37)	391 (2.91)
5b	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>4</sub> (37)	7.52 (s)	7.1–7.5 (m)	1660 1591 1551	1281 1276 1257 1246	750	312 (4.46)	395 (2.93)
5c	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>4</sub> (37)	7.56 (s)	3.01 (q, CH <sub>2</sub> ) 1.47 (t, CH <sub>3</sub> )	1570 1547	1255 1220	900 820 690	347 (4.51) 359 (4.48)	410 <sup>a)</sup> (2.86)
7a	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub> (37)	2.53 (s)	3.38 (s)	1582	1323 1297 1250	990	235 <sup>a)</sup> (3.73)	379 (4.35)
7b	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[D <sub>6</sub> ]Aceton (-30)	2.74 (m)	3.58 (d, J ≈ 0.3) 3.61 (d, J = 0.7)	1582	1313 1300 1200	1705	240 <sup>a)</sup> (3.56)	389 (4.25)
7c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub> (37)	3.85 (m, CH) 1.36 (d, CH <sub>3</sub> )	3.44 (s)	1600 1580 1550 1493	1320 1298 1255	1065 1045	266 (4.08)	404 (4.19)
8a	H	NH <sub>2</sub>	[D <sub>6</sub> ]Aceton (-10)	7.89 (m)	3.53 (s) 3.88 (s)	1657 1595	1290 1280 1270	231 (3.55)	323 (4.41)	370 <sup>a)</sup> (3.26)
8b	H	NH(CH <sub>3</sub> )	[D <sub>6</sub> ]Aceton (37)	7.91 (d, J <sub>6-H,NH</sub> = 16)	8.5–9.0 (NH) 3.49 (d, CH <sub>3</sub> , J = 4.2)	1650 1692	1297 1280	1090 680	233 (3.48)	336 (4.45)

<b>8c</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[D <sub>6</sub> ]Aceton (37)	7.75 (m)	3.53 (d, <i>J</i> <sub>6-H,NCH<sub>3</sub></sub> = 0.45)	1640	1310 1280	1068	234 <sup>b)</sup> (3.64)	346 <sup>b)</sup> (4.46)
<b>11a</b>	H	NHCOCH <sub>3</sub>	[D <sub>6</sub> ]Aceton (-30)	8.13 (m)	3.72 (d), 3.64 (d) ( <i>J</i> = 0.5)	1635 1548	1255 1245 1200	1085 940	247 (3.31)	328 (4.49) 390 <sup>a)</sup> (2.97)
<b>11b</b>	H	N(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub>	[D <sub>6</sub> ]Aceton (-40)	8.05 (d)	10.21 (d, NH) 2.41 (s, CH <sub>3</sub> )	1610 1561	1275 1270 1220	1191 1003 990 915	253 (3.22)	341 (4.50)
<b>13</b>	Cl	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[D <sub>6</sub> ]Aceton (-95)	8.38 (s) 8.14 (s)	3.51, 3.82 (s, NCH <sub>3</sub> ) 2.61, 2.75 (s, CCH <sub>3</sub> ) 3.47 (s)	1581	1301	235 (3.51)	378 (4.36)	
<b>15</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[D <sub>6</sub> ]Aceton/ [D <sub>8</sub> ]Toluol (1:1) (-110)	6.9-7.4 (m)	3.00 (s), 3.25 (s)	1660 1603 1590	1289 1222	1184 1120 1052 860	358 <sup>a)</sup> (4.30)	385 (3.05)
<b>16</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[D <sub>6</sub> ]Aceton (37)	6.7-7.4 (m)	3.55 (s)	1635 1580 1540	1315 1301 1280 1242	1150 1010 760	230 (3.85)	312 <sup>d)</sup> (4.49)
<b>17</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub> (37)	3.03 (s), 3.10 (s) <sup>e)</sup>	3.03 (s), 3.82 (s, NCH <sub>3</sub> ) 2.61, 2.75 (s, CCH <sub>3</sub> ) 3.62 (s)	1582 1545	1320	1160 1030 895	261 <sup>e)</sup> (3.87)	346 <sup>b)</sup> (4.31)
<b>18</b>	OCH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Benzol (37)	1.95 (s), 2.42 (s)		1605	1319 1306 1285	1035		344 (4.23)
			CHBr <sub>3</sub> (10)	3.15 (s), 3.18 (s)						
			CCl <sub>4</sub> (37)	4.16 (s)	3.30 (s)					
			[D <sub>6</sub> ]Aceton/ [D <sub>8</sub> ]Toluol (1:1) (-50)	3.95 (s)	3.04 (s), 3.08 (s)					

<sup>a)</sup> Schulter. — <sup>b)</sup> Lit. <sup>5)</sup>: 234 (3.61), 343 (4.5). — <sup>c)</sup> Dioxan. — <sup>d)</sup> Lit. <sup>6)</sup>: 314.5 (4.45). — <sup>e)</sup> Lit. <sup>5)</sup>: 3.05 (s), 3.12 (s). — <sup>f)</sup> Lit. <sup>5)</sup>: 261 (3.87), 345 (4.31).

bevorzugte planare Anordnung der Aminogruppe und einen relativ hohen Doppelbindungscharakter der C(6)–N-Bindung schließen. Für **8b** folgt aus der Kopplung von 16 Hz ebenfalls eine *trans*-Konfiguration von 6-H und NH. Selbst **7a** zeigt schwache Fernkopplungen über 5 Bindungen hinweg, wie sie auch für einige Amide beobachtet wurden<sup>8)</sup>. Bei allen (Dialkylamino)fulvenen läßt sich ferner eine Rotationsbarriere um die C(6)–N-Bindung aus temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Messungen ermitteln<sup>9)</sup>.

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

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Geräte, vgl. l. c.<sup>3)</sup>.

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-methoxymethylen-1,3-cyclopentadien* (**3**): 4.08 g (20 mmol) **1** werden unter Stickstoff in 20 ml trockenem THF gelöst, auf –40°C abgekühlt und mit 2.4 g (20 mmol) **2** in 5 ml trockenem THF versetzt. Nach 6stdg. Rühren bei –60°C wird mit äther. Salzsäure neutralisiert, erwärmt, in Wasser gegossen, mit Petroläther extrahiert und i. Vak. eingedampft. Überschüssiges **1** wird bei 40°C/0.01 Torr absublimiert und der Rückstand an Kieselgel 60 mit Cyclohexan chromatographiert. Aus der gelben Zone erhält man nach Umkristallisieren aus n-Hexan 0.25 g (5%) gelbe Nadeln vom Schmp. 124–125°C.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>O (245.9) Ber. C 34.18 H 1.63 Cl 57.66 Gef. C 33.96 H 1.41 Cl 57.38

*5-Äthoxymethylen-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien* (**5a**): 1.38 g (10 mmol) Chlor-*N,N*-dimethylmethaniminium-chlorid werden in 25 ml trockenem Äther suspendiert und unter Rühren bei 0°C mit 0.46 g (10 mmol) wasserfreiem Äthanol versetzt. Nach 1 h gibt man 0.81 g (9.9 mmol) Natriumacetat, 1.0 g (5.0 mmol) **1** und 1 ml wasserfreies DMSO hinzu und kocht 10 h unter Rühren am Rückflußkühler. Dann wird der Äther abgegossen, der Rückstand zweimal mit Petroläther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen i. Vak. wird überschüssiges **1** bei 40°C/0.01 Torr absublimiert und das zurückbleibende Fulven aus n-Hexan umkristallisiert. 0.90 g (69%) orange Nadeln vom Schmp. 73–74°C.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 157.2 ppm (C-6, <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 178.4, <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub> = 4.6), 124.9 (C-2), 121.3 (C-3), 116.6 (C-4, <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub> = 4.7), 115.4 (C-5, <sup>2</sup>J<sub>C,H</sub> = 7.8), 113.5 (C-1, <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub> = 7.6), 73.7 (CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 146.8, <sup>2</sup>J<sub>C,H</sub> = 4.4, <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub> = 6.3), 15.3 (CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 127.8 Hz).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O (260.0) Ber. C 36.96 H 2.33 Cl 54.55 Gef. C 36.78 H 2.19 Cl 54.26

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-phenoxy-methylen-1,3-cyclopentadien* (**5b**): Mit 0.94 g (10 mmol) Phenol anstelle von Äthanol erhält man analog zu **5a** 1.0 g (66%) orange Kristalle vom Schmp. 119°C.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O (308.0) Ber. C 46.80 H 1.96 Gef. C 46.91 H 1.82

*5-[ (Äthylthio)methylen]-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien* (**5c**): Mit 0.62 g (10 mmol) Äthanthiol anstelle von Äthanol erhält man analog zu **5a** 1.15 g (83%) rote Kristalle vom Schmp. 44–45°C (aus Petroläther).

<sup>8)</sup> D. B. Davies und M. A. Khaled, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1973, 1651.

<sup>9)</sup> Für eine Diskussion der Δ*G*<sub>‡</sub>-Werte vgl. F.-G. Fick und K. Hartke, Chem. Ber. 109, 3950 (1976), nachstehend.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.8$  ppm (C-6,  $^1J_{\text{C,H}} = 168.9$ ,  $^3J_{\text{C,H}} = 5.5$ ), 128.0 (C-5), 126.5 (C-2), 122.7 (C-3), 115.8 (C-4,  $^3J_{\text{C,H}} = 7.6$ ), 114.9 (C-1,  $^3J_{\text{C,H}} = 10.5$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 141.0$ ,  $^2J_{\text{C,H}} = 4.5$ ,  $^3J_{\text{C,H}} = 6.0$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 128.0$ ,  $^2J_{\text{C,H}} = 2.8$  Hz).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4\text{S}$  (276.0) Ber. C 34.81 H 2.19 S 11.62

Gef. C 34.86 H 2.14 S 11.62 Mol.-Masse 274 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-[1-(dimethylamino)äthyliden]-1,3-cyclopentadien (7a)*: 2.04 g (10 mmol) **1** und 1.7 g (11 mmol) Phosphoroxotrichlorid werden bei  $-18^\circ\text{C}$  gleichzeitig in 10 ml trockenem *N,N*-Dimethylacetamid gelöst. Man läßt 1.5 h bei  $-18^\circ\text{C}$  rühren, gießt auf Eis und schüttelt mit Tetrachlorkohlenstoff aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, bis auf 10 ml eingengt, das Fulven mit 20 ml Petroläther ausgefällt und abfiltriert. Umkristallisieren aus Petroläther liefert 1.90 g (70%) gelb-grünliche, zersetzliche Kristalle vom Schmp.  $134-136^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_4\text{N}$  (273.0) Ber. C 39.60 H 3.32 N 5.13

Gef. C 39.22 H 3.34 N 5.11 Mol.-Masse 271 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-[1-(dimethylamino)-2-methylpropyliden]-1,3-cyclopentadien (7b)*: Mit 10 ml *N,N*-Dimethylisobutyramid bei  $20^\circ\text{C}$  und 6 h Reaktionszeit analog zu **7a**. Man schüttelt mit Äther/Petroläther (1:1) aus, engt auf 15 ml ein, stellt 15 min in Eis und gießt vom ausgefallenen, grünlichen, zähen Öl ab. Aus der Lösung kristallisiert das Fulven langsam aus. Umkristallisieren aus Petroläther liefert 0.90 g (30%) gelborange Kristalle vom Schmp.  $115^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{N}$  (301.0) Ber. C 43.89 H 4.35 N 4.65 Gef. C 43.81 H 4.37 N 4.27

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-[ $\alpha$ -(dimethylamino)benzyliden]-1,3-cyclopentadien (7c)*: Mit 10 ml *N,N*-Dimethylbenzamid bei  $20^\circ\text{C}$  und 24 h Reaktionszeit analog zu **7a**. Umkristallisieren aus Äther/Petroläther (1:1) ergibt 2.6 g (78%) violette Kristalle vom Schmp.  $>164^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{N}$  (335.1) Ber. C 50.19 H 3.31 N 4.18 Gef. C 50.46 H 3.31 N 3.69

*5-Aminomethylen-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (8a)*: 100 mg (0.36 mmol) **5c** werden in 5 ml trockenem Methanol gelöst und mit überschüssigem Ammoniak in Methanol versetzt. Man schüttelt kurz durch bis die rote Farbe verschwunden ist (ca. 30 s), gießt in angesäuertes Wasser, nutsch das ausgefallene Fulven sofort ab und kristallisiert es aus Petroläther um. 65 mg (78%) hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $120^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4\text{N}$  (230.9) Ber. C 31.21 H 1.30 N 6.06

Gef. C 31.07 H 1.17 N 5.76 Mol.-Masse 229 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-[(methylamino)methylen]-1,3-cyclopentadien (8b)*: Mit überschüssiger wäßriger 40proz. Methylaminlösung anstelle von Ammoniak erhält man analog zu **8a** 90 mg (100%) hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $110^\circ\text{C}$  (Zers., aus Petroläther).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_4\text{N}$  (244.9) Ber. C 34.32 H 2.05 N 5.71

Gef. C 34.17 H 2.08 N 5.53 Mol.-Masse 243 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-[(dimethylamino)methylen]-1,3-cyclopentadien (8c)*

*Weg a*: Mit überschüssiger, wäßriger 40proz. Dimethylaminlösung anstelle von Ammoniak erhält man analog zu **8a** 70 mg (75%) hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $126-130^\circ\text{C}$  (Zers., aus Petroläther; Lit.<sup>51</sup>:  $128-130^\circ\text{C}$ , Zers.).

*Weg b*: Bei der Synthese von **3** lassen sich ca. 5% **8c**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch im Rohprodukt nachweisen.

*Weg c*: Wird bei der Darstellung von **5b** anstelle von Natriumacetat 1.06 g Natriumcarbonat zugesetzt, so kristallisiert sehr unreines **8c** aus dem Petrolätherextrakt aus. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther führt zu 0.15 g (11%) hellgelben Nadeln.

Weg d: Mit 10 ml Dimethylformamid und 1 h Reaktionszeit bei  $-18^{\circ}\text{C}$  analog zu **7a** in 6proz. Ausbeute.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}$  (259.0) Ber. C 37.10 H 2.72 N 5.41

Gef. C 37.15 H 2.72 N 5.25 Mol.-Masse 257 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

*N*-[(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)methyl]benzamidin (**9**): 280 mg (1.00 mmol) **5c** und 370 mg (2.00 mmol) Benzamidin werden in je 5 ml trockenem DMSO gelöst, gemischt, 5 min geschüttelt, in angesäuertes Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase engt man auf 3 ml ein und läßt während 30 min kristallisieren. Es fallen 70 mg (21 %) analysenreine, braunrote Kristalle vom Schmp.  $>120^{\circ}\text{C}$  aus. Eine weitere Reinigung ist nicht möglich.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.2$  ppm (s, 6-H), 7.55 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — IR (KBr): 1670, 1628, 1595, 1558, 1525, 1498, 1428, 1278, 1265,  $1256\text{ cm}^{-1}$ . — UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 256 (3.85), 397 nm (4.40).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2$  (334.0) Ber. C 46.75 H 2.41 N 8.39

Gef. C 46.73 H 2.46 N 7.90 Mol.-Masse 332 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_4$ )

*N,N'*-Bis[(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)methyl]benzamidin (**10**): 560 mg (2.00 mmol) **5c** und 120 mg (1.00 mmol) Benzamidin werden in je 5 ml trockenem DMSO gelöst, gemischt und auf  $50^{\circ}\text{C}$  erhitzt, bis der Geruch nach Mercaptan verschwunden ist (ca. 30 min). Dann gießt man in angesäuertes Wasser, extrahiert mit Äther und engt nach dem Trocknen auf 10 ml ein. Es fallen langsam 70 mg (13 %) violette Kristalle vom Schmp.  $>210^{\circ}\text{C}$  [Zers., aus Petroläther/Äther (1:1)] aus.

$^1\text{H-NMR}$ : Die Substanz ist nicht hinreichend löslich. — IR (KBr): 1647, 1579, 1560, 1490, 1470, 1255, 1235, 1218,  $1068\text{ cm}^{-1}$ . — UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 319 (4.30), 436 nm (4.43).

$\text{C}_{19}\text{H}_8\text{Cl}_8\text{N}_2$  (547.9) Ber. C 41.65 H 1.47 N 5.11

Gef. C 41.62 H 1.52 N 5.18 Mol.-Masse 544 (MS,  $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}_8$ )

*N*-[(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)methyl]acetamid (**11a**): 230 mg (1.00 mmol) **8a** und 400 mg (5.00 mmol) Acetylchlorid werden in 20 ml trockenem Äther gelöst und langsam unter Rühren mit 500 mg (5.00 mmol) Triäthylamin in 5 ml trockenem Äther bei  $0^{\circ}\text{C}$  versetzt. Nach 3 h gießt man in Wasser, extrahiert mit Petroläther, engt ein und kristallisiert aus *n*-Hexan um. 215 mg (79 %), orange Kristalle vom Schmp.  $130-131^{\circ}\text{C}$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 131.7$  ppm (C-6,  $^1\text{J}_{\text{C,H}} = 175.6$ ,  $^2\text{J}_{\text{C,H}} = 1.9$ ), 126.5 (C-2), 122.5 (C-3), 118.9 (C-4,  $^3\text{J}_{\text{C,H}} = 6.4$ ), 114.3 (C-5), 111.5 (C-1,  $^3\text{J}_{\text{C,H}} = 9.6$ ), 167.4 (C=O), 23.6 ( $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{J}_{\text{C,H}} = 129.3$  Hz).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_4\text{NO}$  (272.9) Ber. C 35.20 H 1.85 N 5.13 Gef. C 35.24 H 1.70 N 4.86

*N*-Methyl-*N*-[(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)methyl]acetamid (**11b**): 245 mg (1.00 mmol) **8b** und 120 mg (1.50 mmol) Acetylchlorid werden in 15 ml trockenem Äther gelöst und langsam unter Rühren mit 150 mg (1.5 mmol) Triäthylamin in 5 ml trockenem Äther bei  $10^{\circ}\text{C}$  versetzt. Nach 6 h bei  $10^{\circ}\text{C}$  gießt man in Eiswasser, schüttelt mit Petroläther aus und engt bis fast zur Trockene ein. **11b** fällt langsam aus und liefert aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert 90 mg (31 %) orange Kristalle vom Schmp.  $103-104^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_4\text{NO}$  (286.9) Ber. C 37.67 H 2.46 N 4.88 Gef. C 37.44 H 2.36 N 4.94

1,2,3,4-Tetrachlor-5-[chlor(dimethylamino)methylen]-1,3-cyclopentadien (**13**): Zu einer siedenden Suspension von 2.4 g (15 mmol) **12**<sup>10)</sup> in 30 ml trockenem THF werden während 30 min 2.04 g (10 mmol) **1** in 10 ml trockenem THF getropft. Nach weiteren 10 min wird in Wasser

<sup>10)</sup> H. G. Viehe und Z. Janousek, Angew. Chem. 85, 837 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 806 (1973).

gegossen, mit Petroläther extrahiert, die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingengt. Chromatographie an Kieselgel 60 zuerst mit Cyclohexan (zur Entfernung von überschüssigem **1**) und anschließend mit Cyclohexan/Benzol (6 + 4) als Fließmittel liefert 0.90 g (31%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 83–84°C (aus Petroläther).

$C_8H_6Cl_5N$  (293.4) Ber. C 32.74 H 2.04 N 4.77

Gef. C 32.63 H 2.13 N 4.73 Mol.-Masse 291 (MS,  $M^+$ ,  $^{35}Cl_2$ )

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-[(dimethylamino)phenoxy-methylen]-1,3-cyclopentadien (15)*: 1.6 g (10 mmol) **12**<sup>10)</sup> und 1.88 g (20 mmol) Phenol werden in 30 ml Methylenchlorid 60 min gekocht. Das Methylenchlorid zieht man mit dem entstandenen Chlorwasserstoff an der Ölpumpe möglichst vollständig ab und versetzt das zurückbleibende **14**<sup>10)</sup> mit 25 ml trockenem Äther. Dann wird 1.0 g (5.0 mmol) **1** und 1 ml DMSO zugegeben und unter Rühren 10 h unter Rückfluß gekocht. Man gießt in Wasser, extrahiert mit Äther, wäscht mehrmals mit Wasser nach, engt die getrocknete Lösung bis auf 20 ml ein, versetzt mit 20 ml Petroläther und läßt stehen. Es kristallisieren 0.55 g (32%) gelbe Nadeln vom Schmp. 172–173°C (aus Äther) aus.

$C_{14}H_{11}Cl_4NO$  (351.1) Ber. C 47.90 H 3.15 N 3.99 Gef. C 48.08 H 2.96 N 3.91

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-(diphenoxymethylen)-1,3-cyclopentadien (16)*: Die Mutterlauge von **15** wird eingengt und **1** sowie Phenol bei 40°C/0.01 Torr absublimiert. Chromatographie an Kieselgel 60 mit Cyclohexan liefert 0.20 g (10%) goldgelbe Kristalle vom Schmp. 129–130°C (aus Petroläther); Lit.<sup>6)</sup>: 133–135°C.

$C_{18}H_{10}Cl_4O_2$  (400.1) Ber. C 54.04 H 2.52 Gef. C 53.91 H 2.35

*5-[Bis(dimethylamino)methylen]-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (17)*: 100 mg (0.34 mmol) **13** werden in wenig DMSO gelöst und mit einem Überschuß wäßriger 40proz. Dimethylaminlösung versetzt. Man schüttelt bis die rotbraune Farbe verschwunden ist, gießt in Wasser, extrahiert mit Chloroform, trocknet die organische Phase und engt bis auf 2 ml ein. Die ausfallenden, farblosen Kristalle werden abgesaugt und aus  $CCl_4$  umkristallisiert. 70 mg (68%), Schmp. 195°C (Zers.); Lit.<sup>5)</sup>: 202–205°C (Zers.).

$C_{10}H_{12}Cl_4N_2$  (302.0) Ber. C 39.77 H 4.00 N 9.27 Gef. C 39.73 H 3.95 N 9.01

*1,2,3,4-Tetrachlor-5-[(dimethylamino)methoxy-methylen]-1,3-cyclopentadien (18)*

*Weg a*: 100 mg (0.34 mmol) **13** werden in wenig trockenem Methanol gelöst und mit einem Überschuß Natriummethylat in Methanol versetzt. Man schüttelt 10 min bei Raumtemp. bis die rotbraune Farbe in gelb übergegangen ist, gießt in Wasser, extrahiert mit Äther und engt bis auf 2 ml ein. Die ausfallenden, gelblich weißen Kristalle werden abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert. 75 mg (73%) vom Schmp. 141°C (Zers.).

*Weg b*: 100 mg (0.29 mmol) **15** werden bei einer Reaktionszeit von 3 h wie unter Weg a behandelt. Ausb. 10 mg (12%).

$C_9H_9Cl_4NO$  (289.0) Ber. C 37.41 H 3.14 N 4.85 Gef. C 37.71 H 3.11 N 4.52