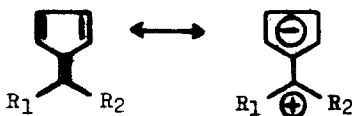


HETEROSUBSTITUIERTE FULVENE.

Klaus Hartke.^o
Instituto Central de Química der Universität
Concepción (Chile).

(Received 23 July 1964)

In 6-Stellung sollten Heterosubstituenten mit einsamen Elektronenpaaren (z.B. $R_1=R_2= N,O,S$) die dipolare Struktur der Fulvene entscheidend stabilisieren und daher den aromatischen Charakter des 5-Ringes erhöhen.



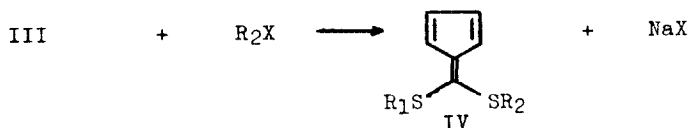
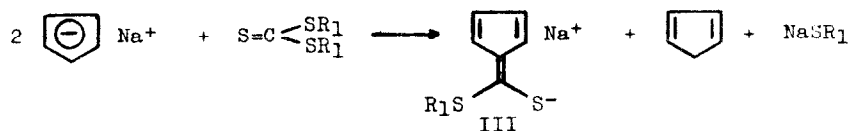
Dies wurde in den letzten Jahren durch die Darstellung von 6-Amino-fulvenen bestätigt (1,2,3). Allerdings haben die bisher bekannten Synthesen nur einen begrenzten Anwendungsbereich. Im folgenden soll daher ein allgemeiner Weg diskutiert werden, der die Herstellung einer grossen Zahl von Fulvenen mit verschiedenen Heterosubstituenten in 6-Stellung ermöglicht. Es handelt sich um nucleophile Substitutionsreaktionen mit dem Cyclopentadien-anion als nucleophilem Agens und einem geeigneten, schwefelhaltigen Carbonsäure- oder Kohlensäurederivat als Substrat. Die C=S-Doppelbindung ist einmal leichter durch nucleophile Gruppen angreifbar als die entsprechende C=O-Doppel-

^o Neue Anschrift: Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie, Marburg, Lahn.

bindung. Falls aber eine Aktivierung der C=S-Bindung notwendig wird, um einen nucleophilen Angriff zu erleichtern, kann dies in der Regel durch einfache Alkylierungsmittel (z.B. Methyljodid) geschehen. Schliesslich hängt der Erfolg einer nucleophilen Substitutionsreaktion ebenfalls von der Art der Gruppe ab, die dabei eliminiert wird und bekanntlich sind Alkylmercaptogruppen dafür besonders geeignet.

A. 6,6-Bis-alkylmercapto-fulvene:

Dialkyltrithiocarbonate sind hinreichend elektrophil und ermöglichen einen direkten Angriff des Cyclopentadien-anions. In Tetrahydrofuran lässt man einen Überschuss an Cyclopentadien-natrium (z.B. 0,15 Mol) mit dem Trithiocarbonat (z.B. 0,05 Mol) einige Stunden bei Zimmertemperatur reagieren. Das als Zwischenprodukt entstehende Fulvensalz III wird anschliessend alkyliert.



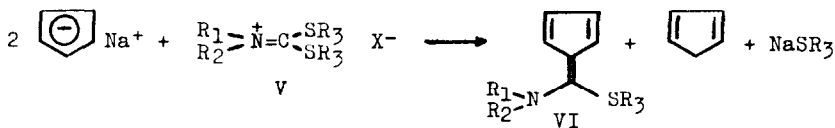
IVa: R₁=R₂=Methyl, KpO,1: 68-69°C, 47% Ausbeute.

IVb: R₁=Methyl, R₂=Isopropyl, KpO,2: 85-88°C, 40% Ausbeute.

Die genannten 6,6-Bis-alkylmercapto-fulvene sind tiefrote Öle, die innerhalb weniger Stunden oder Tage polymerisieren.

B.6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvene:

N,N-Dialkyl-dithiourethane reagieren nicht mit Cyclopentadien-natrium. Man kann aber durch Alkylierung des Schwefels mit Methyljodid den elektrophilen Charakter des zentralen C-Atoms entscheidend erhöhen. Die so erhaltenen Bis-alkylmercapto-immoniums Salze V bilden mit 2 Mol Cyclopentadien-natrium in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur im Verlaufe einiger Stunden die Fulvene VI.



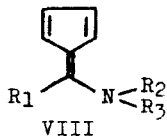
VIA: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$, Fp: 36°C , 72% Ausbeute.

VIB: $\text{R}_1,\text{R}_2=\text{Morpholin}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, Fp: $98-99^\circ\text{C}$, 95% Ausbeute.

Die Immoniums Salze V sind auch durch Alkylierung der Imino-dithio-kohlensäureester zugänglich.

C. 6-Dialkylamino-6-alkyl oder 6-aryl-fulvene:

Die Umsetzung der Thioamide mit Cyclopentadien-natrium erfordert ebenfalls eine Aktivierung der C=S-Bindung. Die notwendige Alkylierung des Schwefels erfolgt besonders glatt mit Methyljodid in Aceton durch kurzes Erwärmen (4) und ermöglicht die Synthese von Alkylmercapto-immoniums Salzen auch in Gegenwart anderer funktioneller Gruppen, z.B. Amidien, Acetalen, usw. Wie unter B beschrieben bilden diese Immoniums Salze mit Cyclopentadien-natrium die zu erwartenden Fulvene VIII. Vertreter dieser Gruppe sind bereits beschrieben worden (1,2).

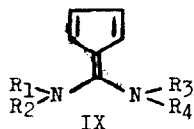


VIIIa: $R_1=C_6H_5$, $R_2, R_3=Morpholin$, Fp: 142-143°C, 78% Ausbeute.

VIIIb: $R_1=CH_3-CH_2-$, $R_2, R_3=Piperidin$, $Kp_{0,1}=99°C$, 51% Ausbeute.

D. 6,6-Bis-dialkylamino-fulvene:

Cyclische Vertreter dieser Fulvene wurden erstmals von H. Meerwein u. Mitarbeitern (1) dargestellt. Ein allgemein gangbarer Weg in diese Klasse von Fulvenen IX ist die Umsetzung von S-alkylierten, tetrasubstituierten Thioharnstoffen mit Cyclopentadien-natrium. Diese Reaktion läuft analog dem unter B gegebenen Schema ab.



IXa: $R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3$, Fp: 83-84°C,) 70% Ausbeute.

Dipolmoment in Benzol $\mu = 5,45$ D, gelblich weisse Kristalle die an der Luft allmählich einen rosa Farbton annehmen.

Für alle aufgeführten Verbindungen wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten. Allen gemeinsam ist ausserdem eine sehr charakteristische Infrarotabsorption bei $6,13\mu - 6,48\mu$, die in den Spektren praktisch als stärkste Bande auftritt. Stets vorhanden ist ausserdem eine Bande bei $13,4\mu - 13,5\mu$, die voraussichtlich von der Deformationsschwingung der Wasserstoffatome des Fulvenringes herrührt. Bei den unter B bis D genannten Fulvenen ist diese Bande ebenfalls sehr stark, während sie

bei Vertretern der Gruppe A nur als Schulter einer noch weit stärkeren Bande von $13,05\mu$ auftritt. Eine weitere gemeinsame Bande mittlerer bis starker Intensität um $7,38\mu$ ist von geringerem diagnostischem Wert.

Die hier beschriebene Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit schwefelhaltigen Carbon- und Kohlensäurederivaten sollte die Synthese weiterer, heute noch unbekannter heterosubstituierter Fulvene ermöglichen und auch neue Wege zu Pseudoazulenen eröffnen. Diese Möglichkeiten werden zur Zeit untersucht.

- 1.-H.Meerwein,W.Florian,N.Schön u.G.Stopp,Liebigs Ann.Chem. **641**
1 (1961)
- 2.-K.Hafner,K.H.Vöpel,G.Floss u.C.König,Liebigs Ann.Chem. **661**
52, (1963)
- 3.-K.Hafner,K.H.Häfner,C.König,M.Kreuder,G.Floss,G.Schulz,
E.Sturm u.K.H.Vöpel Angew.Chem. **75**, 35 (1963)
- 4.-D.A.Peak u. F.Stansfield J.Chem.Soc. **1952**, 4067