

HETEROSQUIFULVALENE AUS MONO- UND DISUBSTITUIERTEN CYCLOPENTADIENEN<sup>1)</sup> \*)

Gunther Seitz

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn

(Received in Germany 19 January 1968; accepted for publication 2 February 1968)

Substituenten mit —I- oder —M-Effekt erhöhen die Acidität des Cyclopentadiens und erleichtern Kondensationsreaktionen mit Ketonen vom Typ (1) mit  $X = O, S,$  oder  $-C=C-^{2)3)}$ . Mit Hilfe der Anhydridmethode<sup>4)</sup> gelang jetzt die Synthese von im Fünfring mono- und disubstituierten Heterosesquifulvalenen mit den Heteroatomen Sauerstoff und Schwefel. Nach dem Reaktionsschema  $(1) + (2)^{5)} \rightarrow (3)$  ließen sich die in der Tabelle aufgeführten Cyclopentadienyliden-pyrane (3a-e) und die -thiopyrane (3i) und (3j) darstellen. (3b) und (3e) sind leicht und in guten Ausbeuten elektrophil im Fünfring substituierbar. Durch Friedel-Crafts-Acylierung von (3b) und (3e) mit Acetylchlorid/ $SnCl_4$  gelingt die Synthese der monoacylierten Verbindungen (3f) bzw. (3g). Überschüssiges Brom überführt (3e) nahezu quantitativ in das Dibromderivat (3h).

Alle dargestellten Heterosesquifulvalene zeichnen sich durch eine intensive Farbe aus; vielfach zeigen die Kristalle zusätzlich einen eigentümlichen Metallglanz. Cyclopentadienylidenpyrane sind gelb bis orange-rot, die -thiopyrane rot gefärbt. In kristalliner Form erweisen sie sich auch nach längerer Aufbewahrung als stabil, in Lösung tritt besonders bei den monosubstituierten Derivaten langsam Zersetzung ein.

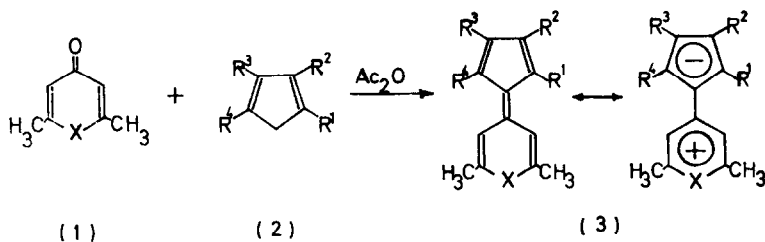
Das ausgedehnte System konjugierter Doppelbindungen weist im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 1650 - 1660/cm auf, die bei den Schwefelverbindungen nach kleinerer Wellenzahl, 1610/cm, verschoben ist. Eine mehr oder weniger

---

\*) Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dr. h. c. H. Böhme, zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

ausgeprägte positive Solvatochromie der längstwelligen Absorptionsbande in den Elektronenspektren der Heterosesquifulvalene deutet darauf hin, daß für den Grundzustand vorwiegend die unpolare mesomere Form bestimmend ist. Andererseits weisen verschiedene Meßdaten auch auf einen gewissen Anteil der dipolaren Struktur am Grundzustand hin. So wurde für (3b) ein Dipolmoment von 5,1 D gemessen (in Benzol bei 20° C)<sup>6)</sup>. Ferner ließ sich die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  der Rotation um die zentrale C=C-Doppelbindung NMR-spektroskopisch bestimmen. Aus der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Pyranprotonen in (3b) bei tiefer Temperatur mit einer maximalen Signalaufspaltung von 73 Hz (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ) und einer Zusammenfalltemperatur  $T_c = 339 \pm 3^\circ \text{K}$  konnte mit Hilfe der Eyring-Gleichung<sup>7)</sup>  $\Delta G^\ddagger$  zu 16,5 Kcal/Mol berechnet werden<sup>8)</sup>. Dies spricht für eine verminderte Bindungsordnung der intercyclischen -C=C-Doppelbindung im Sinne einer Beteiligung der dipolaren Struktur am Grundzustand.

Alle dargestellten Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren. Die Stellung der aktivierenden Gruppe in den monosubstituierten Heterosesquifulvalenen (3c), (3d) und (3j) darf noch nicht als gesichert gelten.



T a b e l l e

Vbdg.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Fp.(°C)	nm <sub>max</sub> (log ) <sup>a)b)</sup>
3a	COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	H	O	180	427(4,58)
3b	COOCH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>	H	O	160	447(4,59)
3c	COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	O	131	423(4,44)
3d	CN	H	H	H	O	219	422(4,53)
3e	CN	CN	H	H	O	>260 Zers.	446(4,70)
3f	COOCH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	O	179	446(4,64)
3g	CN	CN	H	COCH <sub>3</sub>	O	>270 Zers.	446(4,75)
3h	CN	CN	Br	Br	O	>240 Zers.	447(4,60)
3i	COOCH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>	H	S	171	495(4,64)
3j	CN	H	H	H	S	214	458(4,64)

a) es ist nur die längstwellige Bande angegeben.

b) gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1) 3. Mitt. über Cyclopentadienylidene. - 2. Mitt. G. Seitz, Arch. Pharmaz. im Druck.
- 2) G. Seitz, Angew. Chem. 79, 96 (1967); Angew.Chem.int.Edit. 6, 82 (1967)
- 3) Zu den auf anderem Wege dargestellten phenylsubstituierten Sesquifulvalenen<sup>a)</sup> und Heterosesesquifulvalenen<sup>b)</sup> vgl.:<sup>a)</sup> H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe und W. Faisst, Liebig Ann.Chem. 698, 34 (1966)<sup>b)</sup>. D. Lloyd u. F. I. Wasson, J. chem. Soc. 1966, 1086; s. auch Y. Kitahara, I. Murata und S. Katagiri, Angew.Chem. 77, 345 (1965); E. Koerner von Gustorf, M.C. Henry und P. V. Kennedy, Angew. Chem. 79, 616 (1967)
- 4) über Kondensationsreaktionen anderer CH-acider Verbindungen mit 4-Pyronen vgl.: L. L. Woods, J. Amer. chem. Soc. 80, 1440 (1958); F. Eiden, Angew. Chem. 71, 747 (1959) und Arch. Pharmaz. 293, 404 (1960); M. Ohta

- und H. Kato, Bull. chem. Soc. Japan 32, 707 (1959); J. Kelemen und R. Wizinger, Helv. chim. Acta 45, 1908 (1962)
- 5) substituierte Cyclopentadiene wurden dargestellt nach D. Peters, J.chem. Soc. London 1959, 1761 und O. W. Webster, J.Amer.chem.Soc. 88, 3046 (1966)
- 6) Das Dipolmoment wurde nach der Methode von Guggenheim/Smith bestimmt: E.A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. 45, 714 (1949); I.A. Smith, Trans. Faraday Soc. 46, 394 (1950). DK-Messungen erfolgten mit dem Dipolmeter DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, Weilheim/Obb.
- 7) J.A. Pople, W.G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonanz S. 223, Mc.Graw-Hill, New York 1959; S.Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes S. 194, McGraw-Hill, New York 1941
- 8) Die für ein Calicen-derivat gemessenen  $\Delta G^*$ -Werte liegen um etwa 3 Kcal/Mol höher: s. A. S. Kende, P. T. Izzo u. W. Fulmor, Tetrahedron Letters (London) 1966, 3697.