

H E T E R O F U L V E N E

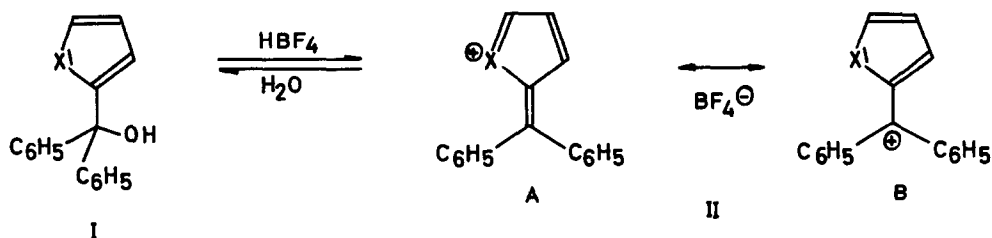
Klaus Hafner und Klaus Pfeiffer

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 25 June 1968; received in UK for publication 8 July 1968)

Im Gegensatz zu den gut untersuchten carbocyclischen Fulvenen (1) wurden bisher nur wenige einfache Heterofulvene bekannt (2). Um den Einfluß von Heteroatomen auf das gekreuzt konjugierte System zu studieren, synthetisierten wir die Heteroanaloge II und III des 6.6-Diphenyl-fulvens.

Durch Umsetzung von 2-Pyrryl-(3), 2-Thienyl-(4) und 2-Furyl-diphenylcarbinol (5) (Ia-c) mit 54 proz. ätherischer Borfluorwasserstoffsäure (6) erhielten wir die tiefgelben 6.6-Diphenyl-1-aza-, -thia- bzw. -oxa-fulvenium-fluoroborate (IIa-c) als hydrolyseempfindliche kristallisierte Verbindungen (Tab. 1) (7).



a: X = NH. b: X = S. c: X = O

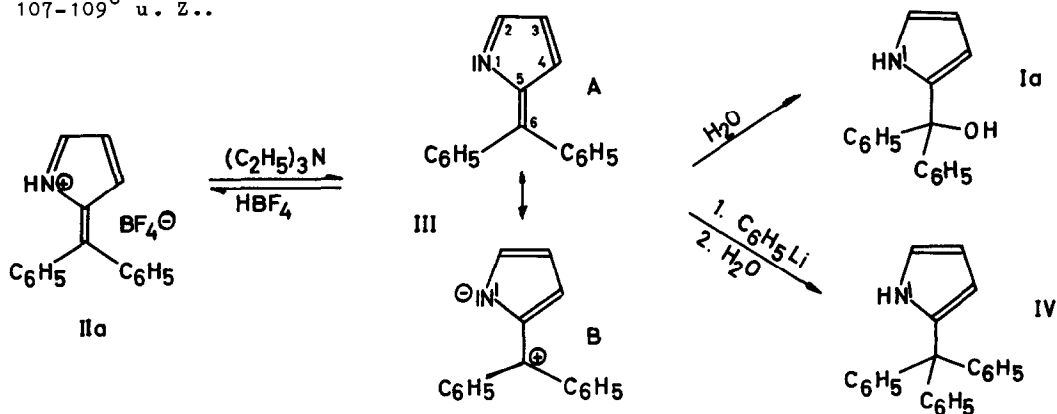
Die thermische Stabilität der Heterofulvenium-salze II (8) nimmt in der Reihenfolge IIa > IIb > IIc ab, während Hydrolyse- und Autoxidationsempfindlichkeit zunehmen. Ein Vergleich der längstwelligsten UV-Maxima von IIa-c mit dem des Tritylfluoroborats (λ_{max} : 430 nm (log ϵ = 4.58)) weist auf eine Beteiligung der Grenzstruktur IIB an der Resonanz der gekreuzt konjugierten Systeme hin.

Tabelle 1

.	Ausbeute	Schmp.	UV-Spektrum		NMR-Spektrum
			(in CH_2Cl_2); λ_{max} nm(log ϵ)		
IIa	70 %	149-151°	413(4.44), 363(4.17) 278(3.23)(S), 267(3.43) 250(3.71)(S)		$\tau = 0.93$ (T) (1) $\tau = 2.00-2.40$ (M) (12) $\tau = 2.56$ (D,D) (1) (in D_6 -Aceton)
IIb (9)	84 %	160-162°	457(4.53), 408(4.30) 288(3.18), 253(3.71)(S)		$\tau = 0.15$ (D,D) (1) $\tau = 1.56$ (D,D) (1) $\tau = 1.93$ (T) $\tau = 1.80-2.40$ (M) (11) (in Acetonitril)
IIc	44 %	Z.P. >40°	451(4.49), 411(4.18)(S) 311(3.08), 277(3.21), 240(3.77)		
VI	68 %	148-150°	477(4.64), 451(4.36) 391(4.13), 283(3.40)(S) 259(3.94), 234(3.93)		$\tau = -0.36$ (S)(1) $\tau = 1.95-2.80$ (M) (15) (in Trifluoressigsäure)

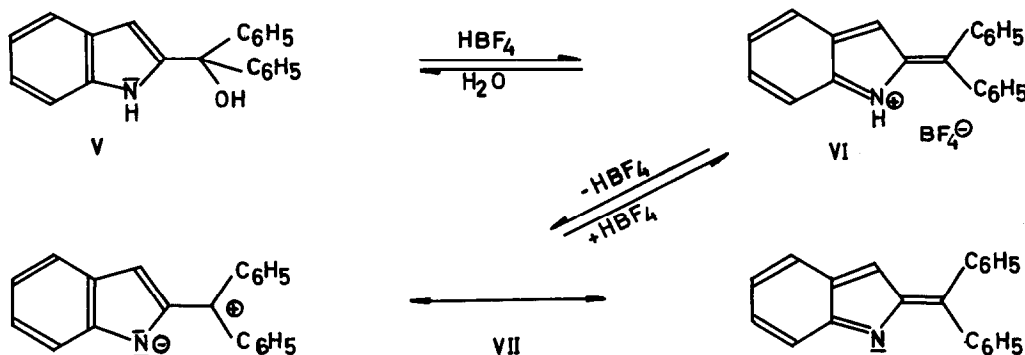
IIb reagiert mit Tropiliden in Acetonitril bei 20° unter Hydridionenübertragung zum 2-Thienyl-diphenylmethan (10) und Tropylium-fluoroborat.

Die reversible Deprotonierung von IIa mit Triäthylamin führt in 80 proz. Ausbeute zu dem goldbraunen, beständigen 6.6-Diphenyl-1-aza-fulven (III) vom Schmp. 107-109° u. Z..



Das NMR-Spektrum von III in CCl_4 weist neben dem Multiplett für die 10 Protonen der Phenylreste bei $\tau = 2.23 - 2.86$ Dubletts bei $\tau = 1.89$ ($J_{2,3} = 0.86$ Hz) (H-2) und $\tau = 3.38$ ($J_{3,4} = 4.74$ Hz) (H-4) sowie ein Doppeldublett bei $\tau = 3.01$ ($J_{2,3} = 0.86$ Hz, $J_{3,4} = 4.74$ Hz) (H-3) auf. Im UV-Spektrum von III in n-Hexan (λ_{max} : 337 nm(log $\epsilon = 4.29$), 242 (4.04)) ist das Hauptmaximum gegenüber dem des 6.6-Di-

phenyl-fulvens (λ_{\max} in n-Hexan 322 nm ($\log \epsilon = 4.29$)) um 15 nm bathochrom verschoben. Das zu 2.06 D bestimmte Dipolmoment des 1-Aza-fulvens III liegt nur wenig über dem des carbocyclischen Analogon ($\mu = 1.34$ D (11)) und läßt auf eine nur geringe Beteiligung der dipolaren Struktur IIIB am Grundzustand schließen. III gleicht in seiner thermischen Stabilität dem 6.6-Diphenyl-fulven. Nucleophile Agentien werden von III unter Rückbildung des energetisch bevorzugten Pyrrolsystems addiert; z. B. reagiert III mit Wasser in siedendem Tetrahydrofuran zum 2-Pyrryl-diphenylcarbinol (Ia) (3) (Ausb.: 60 %), mit Lithiumphenyl zum 2-Pyrryl-triphenylmethan (IV) (12) (Ausb.: 76 %). Analog IIa läßt sich auch das 6.6-Diphenyl-1-aza-2.3-benzo-fulvenium-fluoroborat (VI) durch Umsetzung des 2-Indolyl-diphenylcarbinols (V) (13) mit 54 proz. ätherischer Borfluorwasserstoffsäure (6) als dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 148 - 150° bereiten.



Das UV-Spektrum von VI gleicht in seiner Strukturierung denen von IIa-c bei einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima (Tab. 1). Die reversible Deprotonierung von VI mit N.N-Diisopropyl-äthyl-amin in CH₂Cl₂ liefert bei -40° eine grüne Lösung des thermisch sehr unbeständigen 6.6-Diphenyl-1-aza-2.3-benzofulvens (VII), dessen UV-Spektrum (λ_{\max} : 555 nm ($\log \epsilon = < 3.0$), 424 (4.23), 316 (4.09), 289 (4.17) (S), 282 (4.20) (S)) dem des 6-Dimethylamino-1.4-diphenyl-2.3-benzo-fulvens (14) ähnlich ist.

Literatur

- 1) K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, Angew. Chem. **75**, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 123 (1963); E. D. Bergmann, Chem. Rev. **68**, 41 (1968).

- 2) H. Fischer u. M. Kaan, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 120, 267 (1922); A. Treibs u. E. Herrmann, ebenda 292, 168 (1955); W. Rohr u. H. A. Staab, Angew. Chem. 77, 1077 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1073 (1965); H. Behringer u. U. Türck, Chem. Ber. 99, 1815 (1966); J. H. M. Hill, J. org. Chemistry 32, 3214 (1967); R. Gompper u. R. Weiß, Angew. Chem. 80, 277 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 296 (1968).
- 3) Dargestellt aus Pyrrol-magnesiumbromid und Benzophenon, Ausb.: 43 %. Farblose Kristalle vom Schmp. 133 - 135° u. Z.. Die Angaben von W. Tschelinzew, B. Tronow u. A. Terentjew (J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 1211 (1915); C. 1916, I, 1247) erwiesen sich als nicht reproduzierbar.
- 4) W. Minnis, J. Amer. chem. Soc. 51, 2143 (1929).
- 5) V. Ramanathan u. R. Levine, J. org. Chemistry 27, 1216 (1962).
- 6) K. Hafner, A. Stephan u. C. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. 650, 42 (1961).
- 7) Substituierte Verbindungen vom Typ IIa und IIb beschrieben L. R. Morgan, Jr. u. R. Schunior, J. org. Chemistry 27, 3696 (1962), A. J. Castro, G. Tertzakian, B. T. Nakata u. D. A. Brose, Tetrahedron 23, 4499 (1967) und W. Schlenk u. R. Ochs, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 676 (1915).
- 8) Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Analysenergebnisse erhalten.
- 9) Lage und Intensität des längstwelligsten UV-Maximum stehen in guter Übereinstimmung mit Messungen von Ib in conc. H₂SO₄ (V. F. Lavrushin, S. V. Tsukerman u. J. G. Syrovatka, Zhur. Obsheei Khim. 31, 1275 (1961); C. A. 52, 26660c (1961)).
- 10) L. E. Levi, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1623 (1886); die Bildung von 2-Thienyl-diphenylmethan aus IIb und Tropiliden steht im Einklang mit pK_R⁺-Bestimmungen von R. G. Turnbo, D. L. Sullivan u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 86, 5630 (1964).
- 11) G. W. Wheland u. D. E. Mann, J. chem. Phys. 17, 264 (1949); E. D. Bergmann u. E. Fischer, Bull. Soc. chim. Fr. 19, 712 (1952).
- 12) E. Khotinsky u. R. Patzewitch, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3104 (1909).
- 13) Dargestellt aus 2-Benzoyl-indol (R. J. Sundberg, J. org. Chemistry 30, 3604 (1965)) und Phenylmagnesiumbromid. Ausb.: 43 %; farblose Stäbchen vom Schmp. 155 - 156°.
- 14) K. Hafner u. W. Bauer, Angew. Chem. 80, 312 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 297 (1968).