

HALOGENIERUNG VON FULVENEN

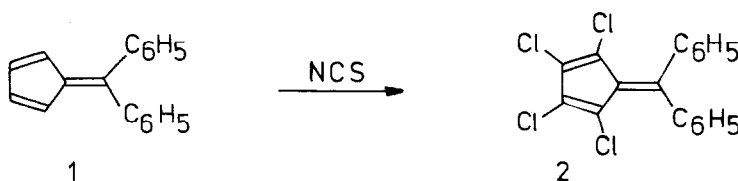
Klaus Hafner und Frank Schmidt

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Germany)

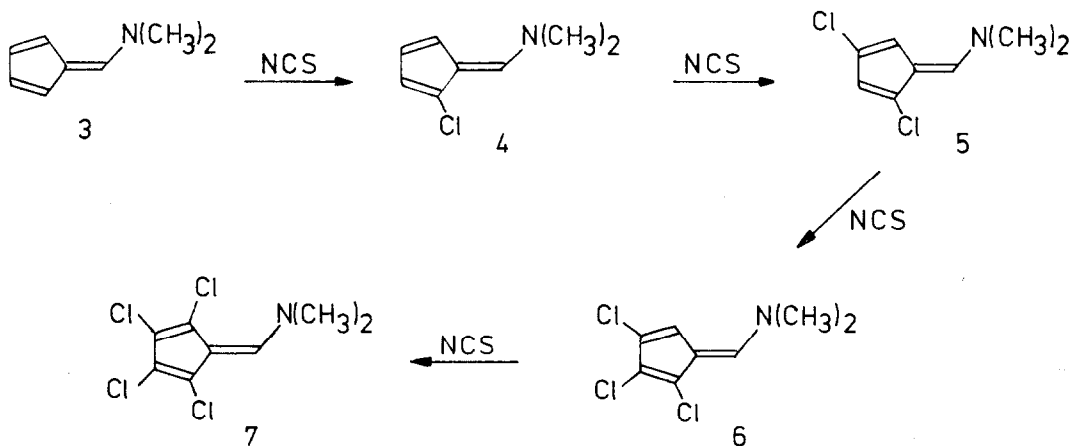
(Received in Germany 30 October 1973; received in UK for publication 12 November 1973)

Nach jüngsten Befunden P. Yates' et al. (1) führt die Bromierung von 6,6-Diphenylfulven (1) mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Cyclohexan entgegen früheren Angaben (2) nur zu Additions- und nicht auch zu Substitutionsprodukten. Wir untersuchten die Halogenierung von 1 sowie der 6-Dimethylamino-fulvene 3, 8 und 10 mit N-Halogen-succinimiden in Äthern und erhielten dabei ausschliesslich Substitutions-Produkte.

Während 1 mit N-Chlor-succinimid (NCS) erst bei 110 °C in Diglyme reagiert und



dabei unmittelbar das 1,2,3,4-Tetrachlor-6,6-diphenyl-fulven (2) (3) liefert, läßt



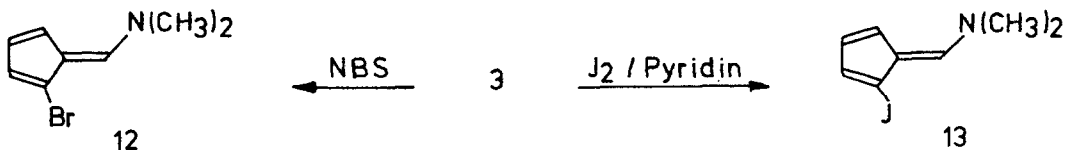
sich das 6-Dimethylamino-fulven (3)(4,5) mit dem gleichen Chlorierungsagens in Diäthyläther bei 0 - 20°C stufenweise (in Abhängigkeit von den eingesetzten Molverhältnissen) in das 1-Chlor-, 1.3-Dichlor-, 1.2.3-Trichlor- und 1.2.3.4-Tetrachlor-6-dimethylamino-fulven (4)-(7)überführen (6). Im Gegensatz dazu erfolgt die



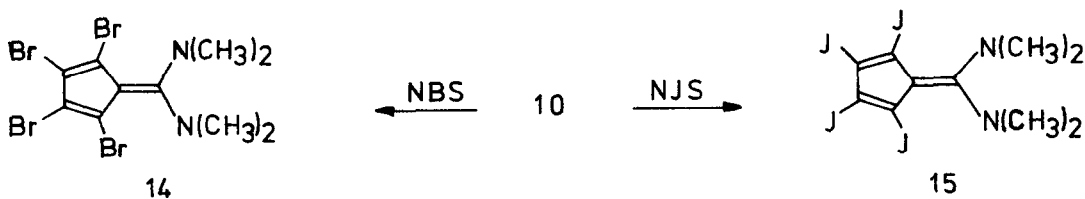
entsprechende Chlorierung des reaktionsträgeren 6-Dimethylamino-6-aza-fulvens(8) (**7**) erst in siedendem Äther unter ausschliesslicher Bildung des 1-Chlor-Derivats 9. Das 6.6-Bis(dimethylamino)-fulven (10)(7) dagegen gleicht 1 in seinem Verhal-



ten gegenüber N-Chlorsuccinimid und liefert bei 110 °C in Diglyme das 1.2.3.4-Tetrachlor-Substitutionsprodukt 11. Ähnlich verlaufen Bromierungen und Jodierun-



gen der Fulvene 3 und 10 mit N-Brom- bzw. N-Jod-succinimid (NBS, NJS), wobei das 1-Brom-6-dimethylamino-fulven (12) sowie das 1.2.3.4-Tetrabrom- und 1.2.3.4-Tetrajod-6.6-bis(dimethylamino)-fulven (14) und (15) rein isoliert werden konnten.



Tab.: Eigenschaften der halogenierten Fulvene

Verb.	Ausb. (%)	Schmp. °C	UV		60MHz- ¹ H-NMR(τ) (TMS interner Standard)
			λ _{max}	nm(logε)(in n-Hexan)	
2	28	rotbraune Nadeln 165 - 166	220 (4.15), 244 (4.01), 362 (4.34), 483 (2.69)		2.54-2.82(m)(2C ₆ H ₅)(in CCl ₄)
4	32	gelbe Nadeln 57 - 58	319 (4.50)		2.92(s)(H-6), 3.72(m)(H-4), 3.93(m)(H-3), 4.15(m)(H-2), 6.88(s)(N(CH ₃) ₂)(J ₂₃ =2.9Hz, J ₂₄ =1.8Hz, J ₃₄ =5.3Hz, J ₃₆ = 0.9Hz, J ₄₆ =0.4Hz)(in CD ₃ OD)
5	61	gelbe Nadeln 74-76 (Z.)	224 (3.73), 323 (4.50), 330 (4.50)		2.94(s)(H-6), 3.90(d)(H-2), 4.05(d)(H-4), 6.85(s) (N(CH ₃) ₂)(J ₂₄ =1.75Hz) (in CCl ₄)
6	34	gelbe Nadeln 97 (Z.)	333		2.90(s)(H-6), 3.78(s)(H-4), 6.80(s)(N(CH ₃) ₂)(in CCl ₄)
7	27	gelbe Kristalle 128-130(Z.)	234 (3.61), 343 (4.50)		2.76(s)(H-6), 6.66(s) (N(CH ₃) ₂)(in CCl ₄)
9	26	orangerote Nadeln 54 - 55	266 (3.25), 330 (4.44)		3.65(q)(1H), 3.75(q)(1H) 3.95(q)(1H), 6.60(s) (N(CH ₃) ₂)(in CCl ₄)
11	66	farblose Kristalle 202-205(Z.)	260 (3.89), 345 (4.31) (in Dioxan)		6.88(s)(N(CH ₃) ₂), 6.95(s) (N(CH ₃) ₂)(in CDCl ₃)
12	50	gelbe Nadeln 62-63 (Z.)	222 (3.71), 321 (4.48), 327 (4.47)		2.95(s)(H-6), 3.58-3.94 (m) (H-2, H-3, H-4), 6.90(s) (N(CH ₃) ₂)(J ₂₃ =2.5Hz, J ₂₄ = 1.9Hz, J ₃₄ =5.1Hz)(in CCl ₄ ; -10°C)
14	65	farblose Kristalle 191	254 (3.95), 352 (4.26) (in Dioxan)		6.86(s)(N(CH ₃) ₂), 6.91(s) (N(CH ₃) ₂)(in CDCl ₃)
15	20	gelbe Nadeln 177-178(Z.)	259 (3.97), 359 (4.15) (in Dioxan)		6.86(s)(N(CH ₃) ₂), 7.06(s) (N(CH ₃) ₂)(in D ₆ -DMSO)

Das aus 3 und Jod in Gegenwart von Pyridin resultierende 1-Jod-6-dimethylamino-fulven (13) zersetzt sich selbst unterhalb -5°C. Auch die Chlor- bzw. Brom-Derivate von 3 sind, im Gegensatz zu den Tetrahalogen-fulvenen 2, 11, 14 und 15,

thermisch wenig beständig und autoxidationsempfindlich.

Die Konstitution der halogenierten Fulvene wurde durch Elementaranalysen, UV-, NMR- und MS-Spektren (Tab.) gesichert. Ein Vergleich der UV-Spektren der Fulvene 3, 8 und 10 mit denen ihrer Halogen-Derivate lehrt, dass der Einfluss der Halogen-Substituenten auf die Lichtabsorption des 6-Amino-fulven-Systems verhältnismässig gering ist.

Bei den Halogenierungen der Fulvene 1, 3, 8 und 10 dürfte es sich ebenso wie bei deren Acylierung (5,7,8) um elektrophile Substitutionsreaktionen handeln, wobei - wie besonders die Halogenierungen von 1 und 10 lehren - ein bereits vorhandener Halogen-Substituent am gekreuzt konjugierten System dessen weitere Substitution erleichtert (9).

Wir danken Dr. S. Braun für Interpretation und Berechnung einiger NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung dieser Untersuchung.

LITERATUR

1. P.T. Cheng, P.A. Gwinner, S.C. Nyburg, R.R. Stanforth u. P. Yates, Tetrahedron 29, 2699 (1973).
2. E.D. Bergmann in J.W. Cook "Progress in Organic Chemistry", Vol. 3, 81, Butterworth, London 1955; J.H. Day, Chem.Rev. 53, 167 (1953); J.H. Day u. C. Pidwerbesky, J.Org.Chem. 20, 89 (1955); E.D. Bergmann, Chem.Rev. 68, 41 (1968); P. Yates in H. Hart u. G.J. Karabatsos "Advances in Alicyclic Chemistry", Vol. 2, 59, Academic Press, New York 1968.
3. Die von E.D. Bergmann (2) aus 1 und Chlor erhaltene und als 2 beschriebene blaue Verbindung ist nicht identisch mit dem von uns isolierten Substitutionsprodukt. Aufgrund der Eigenschaften von 2 bedarf auch die Struktur des von J.H. Day u. C. Pidwerbesky (2) beschriebenen dunkelblauviolettten 1.2.3.4-Tetrabrom-6.6-diphenyl-fulvens einer Überprüfung.
4. H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann.Chem. 641, 1 (1961).
5. K. Hafner, K.H. Vöpel, G. Ploss u. C. König, ibid. 661, 52 (1963).
6. Bei der Darstellung von 4 und 5 entstehen ebenfalls geringe Mengen isomerer Halogen-fulvene. Diese lassen sich durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie an Al_2O_3 abtrennen.
7. K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, Liebigs Ann.Chem. 678, 39 (1964).
8. K. Hafner u. F. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1971, 2237; K. Hartke u. G. Salamon, Chem. Ber. 103, 147 (1970).
9. Auch das Tri-n-propyl-phosphonium-cyclopentadien-ylid liefert mit NBS unmittelbar das 2.3.4.5-Tetrabrom-Substitutionsprodukt (Z. Yoshida, S. Yoneda, Y. Murata u. H. Hashimoto, Tetrahedron Lett. 1971, 1523).