

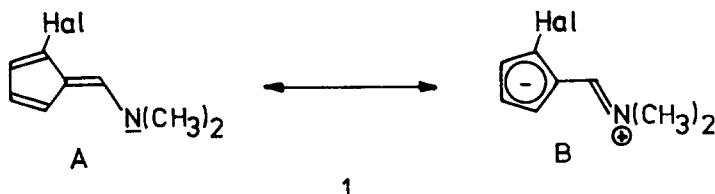
NUCLEOPHILE SUBSTITUTION HALOGENIERTER FULVENE

Klaus Hafner und Frank Schmidt

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Germany)

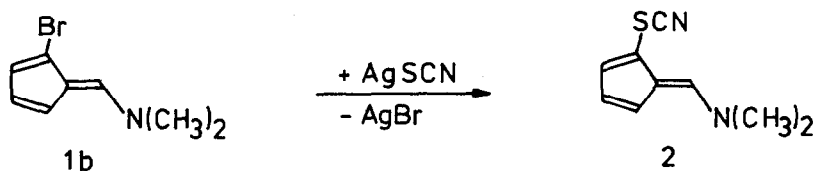
(Received in Germany 30 October 1973; received in UK for publication 12 November 1973)

Fulvene mit geeigneten funktionellen Gruppen am exocyclischen C-Atom (z.B. R_2N , RO, R-COO, TsO, Cl) reagieren mit nucleophilen Agenzien unter Substitution nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (1). Von den leicht zugänglichen, im 5-Ring halogenierten 6-Dimethylamino-fulvenen (1) (2) war daher ein ambidenten Verhalten gegenüber Nucleophilen zu erwarten. Infolge der am Grundzustand der

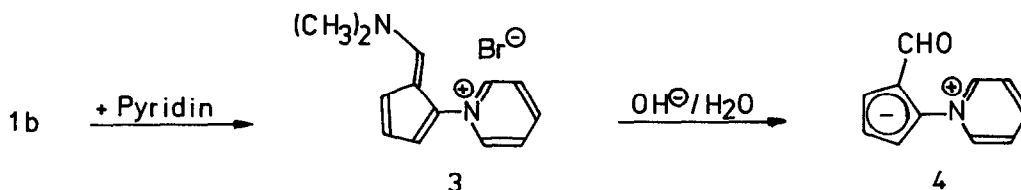


6-Amino-fulvene neben 1A beteiligten dipolaren Resonanzstruktur 1B sollte jedoch deren C-Hal-Bindung - ebenso wie die von im 5-Ring halogenierten Azulenen (3), Halogen-phenoläthern oder -anilinen (4) - eine nur geringe Tendenz zu nucleophilen Austauschreaktionen mit additiven Chemismus besitzen. Die Bildung von Jod bei der Umsetzung von 1-Halogen-6-dimethylamino-fulvenen (1) mit Kaliumjodid weist zudem auf eine bevorzugte Abspaltung eines Halogen-Kations hin. Umsetzungen der Halogen-fulvene 1 mit nucleophilen Partnern bestätigen diese Vermutung.

Weder 1-Chlor- noch 1-Brom-6-dimethylamino-fulven (1a: Hal = Cl), (1b: Hal = Br) reagieren mit Alkalimetall-, Silber- oder Kupfer-aziden, -fluoriden und -cyaniden zu den entsprechenden im 5-Ring substituierten Fulvenen. Dagegen liefert das 1-Brom-6-dimethylamino-fulven (1b) mit Silberrhodanid in Dimethylformamid bei 80 °C (6 h) 79 % des thermisch beständigen 1-Rhodano-6-dimethylamino-



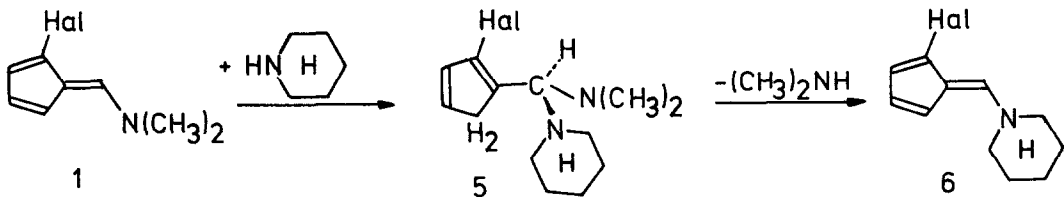
fulvens (2) (farbl. Nadeln, Schmp. 91 - 92 °C; UV-Spektrum (in Dioxan): λ_{\max} 338 nm ($\log \epsilon = 4.48$); NMR-Spektrum (in D_6 -DMSO): $\tau = 2.12$ (s) (H-6), 3.17 (dd) ($J_{34} = 4.9$ Hz, $J_{24} = 1.7$ Hz, $J_{46} = 0.4$ Hz) (H-4), 3.32 (dd) ($J_{23} = 3.0$ Hz, $J_{24} = 1.7$ Hz) (H-2), 3.50 - 3.72 (m) ($J_{34} = 4.9$ Hz, $J_{23} = 3.0$ Hz, $J_{36} = 0.8$ Hz) (H-3), 6.54 (s) und 6.70 (s) ($N(CH_3)_2$). Durch Umsetzung von 1b mit Pyridin (70 °C, 6h) lässt sich das N-[6-Dimethylamino-fulvenyl-1]-pyridinium-bromid (3) in 86 Proz.



Ausbeute gewinnen (gelbes, hygroskopisches Pulver (Pikrat: goldgelbe Nadeln, Schmp. 176 °C); UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): λ_{\max} 248, 320, 413 nm; NMR-Spektrum (in CD_3CN): $\tau = 0.92 - 1.14$ (m) und 1.20 - 2.00 (m) (C_5H_5N), 2.50 (s) (H-6), 3.21 (dd) ($J_{34} = 5.1$ Hz, $J_{24} = 2.0$ Hz) (H-4), 3.40 (dd) ($J_{23} = 3.2$ Hz, $J_{24} = 2.0$ Hz) (H-2), 3.64 (dd) ($J_{34} = 5.1$ Hz, $J_{23} = 3.2$ Hz) (H-3), 6.59 (s) und 6.64 (s) ($N(CH_3)_2$). Mit 1N KOH wird 3 bei Raumtemperatur in das N-Pyridinium-2-formyl-cyclopentadien-ylid (4) überführt (Ausb.: 94%, braune Rhomben, Schmp. 131-132 °C; UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 251 nm ($\log \epsilon = 3.87$), 287 (4.24), 440 (3.83);

NMR-Spektrum (in CDCl_3): $\tau = 0.50$ (d) ($J = 1.0$ Hz) (CHO), $0.88 - 1.06$ (m) und $1.82 - 2.50$ (m) ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 3.25 (dd) ($J = 4.0$ Hz, $J = 2.4$ Hz) (H-3(5)), $3.50 - 3.70$ (m) ($J = 3.6$ Hz, $J = 2.4$ Hz, $J = 1.0$ Hz) (H-5(3)), 3.86 (t) ($J = 3.6$ Hz) (H-4); IR-Spektrum (in KBr): $\nu_{\text{C=O}} = 1597 \text{ cm}^{-1}$). 4 konnte bisher nicht durch direkte Formylierung des N-Pyridinium-cyclopentadien-ylids (5) gewonnen werden.

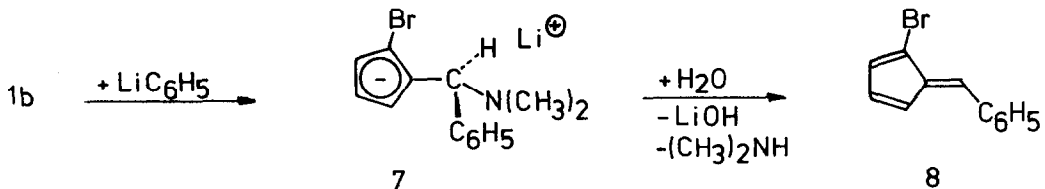
Im Gegensatz zu diesen Halogen-Substitutionen reagieren 1a und 1b mit Piperidin und 1b mit Lithium-phenyl gleich dem 6-Dimethylamino-fulven (1) unter Substitu-



a: Hal = Cl

b: Hal = Br

tion am exocyclischen C-Atom. Dabei resultiert aus der Umsetzung mit Piperidin (106°C , 8 h) unter Erhalt der C-Hal-Bindungen das 6-Piperidino-1-chlor(bzw. brom)-fulven (6) (6a: Ausb. 92 %; gelbe Nadeln, Schmp. $61 - 62^\circ\text{C}$; UV-Spektrum (in n-Hexan): λ_{max} 218 nm ($\log \epsilon = 3.77$), 329 (4.53); NMR-Spektrum (in CCl_4): $\tau = 2.96$ (s) (H-6), $3.72 - 4.09$ (m) (3H), 6.44 (bs) (4H), 8.31 (bs) (6H)); (6b: Ausb.: 92 %; gelbe Nadeln, Schmp. 61°C (Z.); UV-Spektrum (in n-Hexan): λ_{max} 225 nm ($\log \epsilon = 3.70$), 323 (4.43); NMR-Spektrum (in CCl_4 ; -10°C): $\tau = 2.98$ (s) (H-6), 3.78 (m) (3H), 6.46 (bs) (4H), 8.31 (bs) (6H). Bisher gelang es nicht, die Zwischenstufe 5 (bzw. deren Tautomere) zu isolieren. Entsprechend addiert sich



Lithium-phenyl an das gekreuzt konjugierte System von 1b unter Bildung des Adduktes 7, das nach der Hydrolyse rasch Dimethylamin abspaltet und 86 % des 1-Brom-6-phenyl-fulvens (8) ergibt (rotes, thermisch unbeständiges und autoxidationsempfindliches Öl; UV-Spektrum (in n-Hexan): λ_{\max} : 230, 236, 314, 412 nm; NMR-Spektrum (in CCl_4): τ = 2.33 - 2.83 (m) (H-6, C_6H_5), 3.30 - 3.62 (m) (3H)). Die bisher untersuchten Reaktionen der 1-Halogen-6-dimethylamino-fulvene (1) mit Nucleophilen erbrachten keinen Hinweis auf die intermediäre Bildung von den Arinen entsprechenden Fulv-inen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung.

LITERATUR

1. K. Hafner, K.H. Vöpel, G. Ploss u. C. König, Liebigs Ann.Chem. 661, 52 (1963); K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, ibid. 678, 39 (1964); E. Sturm u. K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 749 (1964); K. Hafner, W. Bauer u. G. Schulz, Angew. Chem. 80, 800 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 806 (1968); K. Hafner u. F. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1971, 2237; K. Hafner, Pure Appl. Chem. Suppl. 2, 1 (1971); M.B. D'Amore u. R.G. Bergman, Chem. Commun. 1971, 461.
2. K. Hafner u. F. Schmidt, Tetrahedron Lett., voranstehende Mitteilung.
3. K. Hafner, H. Patzelt u. H. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 656, 24 (1962).
4. E. Berliner u. L.C. Monack, J. Am. Chem. Soc. 74, 1574 (1952); J. Sauer u. R. Huisgen, Angew. Chem. 72, 294 (1960).
5. D. Lloyd u. J.S. Sneezum, Tetrahedron 3, 334 (1958); D. Lloyd u. M.I.C. Singer, ibid. 28, 353 (1972).