

2,3,4,5-TETRACHLORFULVENE

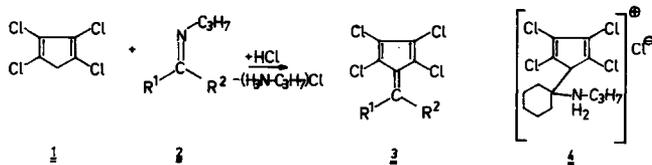
Fritz-Georg Fick und Klaus Hartke\*

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittel-  
chemie der Universität, 355 Marburg/Lahn

(Received in Germany 28 June 1974; received in UK for publication 18 July 1974)

Fulvene entstehen nach Freiesleben<sup>1)</sup> in hohen Ausbeuten aus Cyclopentadien und Carbonylverbindungen in Gegenwart primärer oder sekundärer Amine. Die dabei auftretenden Zwischenprodukte dürften denen der Mannich-Reaktion entsprechen. Bei Einsatz primärer Amine bilden sich vermutlich Azomethine, deren Kondensation mit CH-aciden Verbindungen wohl bekannt ist<sup>2-4)</sup>. Kürzlich berichteten Neuenschwander und Granwehr<sup>5)</sup>, daß die Fulvensynthese von Freiesleben nach ihren Untersuchungen nur in schlechten bis sehr schlechten Ausbeuten ablaufe. Wir konnten auf dieser Basis jedoch eine ergiebige Darstellung für die bislang kaum untersuchten und in der Regel nur schwer zugänglichen<sup>6-10)</sup> 2,3,4,5-Tetrachlorfulvene ausarbeiten.

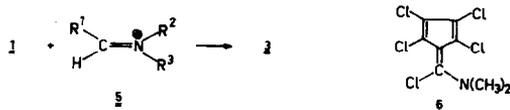
Bewährt hat sich dabei n-Propylamin, das mit Aldehyden und Ketonen leicht rein darstellbare Azomethine bildet. 10 mmol des entsprechenden Azomethins 2 werden in 20 ml trockenem Toluol bei -70° C unter Rühren und Reinstickstoff in eine Lösung von 20 mmol 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien (1) in 30 ml Toluol getropft. Nach 3-4 Stdn. neutralisiert man mit überschüssigem Chlorwasserstoff in Äther, schüttelt nach Erwärmen auf Raumtemp. mehrmals mit Wasser aus und reinigt das in der organischen Phase enthaltene Fulven 3 durch Umkristallisieren aus Petroläther oder Alkoholen, durch fraktionierte Sublimation oder durch Trockensäulenchromatographie. Auf diese Weise wurden die nachstehend aufgeführten orangenen bis violetten Fulvene erhalten. Die Synthese versagt bei den Azomethinen von Aryl-alkyl-ketonen und Diaryl-ketonen.



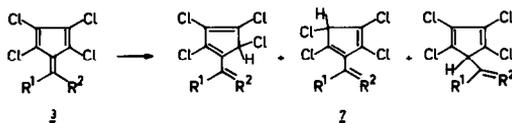
<u>3</u>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. a)	Schmp. °C	UV(Cyclohexan) λ <sub>max</sub> [nm] (log ε)
<u>3a</u>	CH <sub>3</sub>	H	33 %	82° - 84°	274(4,21); 400(2,58)
<u>3b</u>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	95 %	79°	276(4,27); 402(2,78)
<u>3c</u> <sup>6)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	90 %	84°	335(4,32); 430(2,65)
<u>3d</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	40 %	152° - 154°	288,5(4,24); 406(2,82)
<u>3e</u>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20 %	25°	290(4,28); 405(2,80)
<u>3f</u>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		40 %	50° - 51°	299(4,31); 405(2,83)
<u>3g</u>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		90 %	161° - 162°	292(4,28); 302,5(4,27); 406(2,82)

a) bezogen auf eingesetztes Azomethin

Zur Umsetzung von 1 mol Azomethin sind entgegen vorstehender Reaktionsgleichung 2 mol Tetrachlorcyclopentadien erforderlich. Wir vermuten, daß sich zunächst ein Komplex aus einer Molekel Azomethin und zwei Molekeln Tetrachlorcyclopentadien bildet, der in einigen Fällen bei -70° C kristallin ausfällt. Dann entsteht das Fulven erst in dem neutralisierten Reaktionsansatz während des Aufwärmens. Filtriert man beispielsweise den neutralisierten Ansatz zur Darstellung von 3f bei -20° C, so erhält man ein kristallines zersetzliches Salz, dem nach seinen analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur 4 zukommen dürfte [Schmp. 85° C (Zers.); UV (Cyclohexan/Chloroform 25:1) : λ<sub>max</sub> 305 nm (log ε = 3,49); IR(KBr) 3200-2300 cm<sup>-1</sup>, breit (νNH<sub>2</sub>), 1615 und 1590 (C=C, δNH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>HNMR(CF<sub>3</sub>COOH): 5,1ppm(s, 5-Ring H)]. 4 zerfällt beim Lösen in Wasser quantitativ in das Fulven 3f und Propylammonium-chlorid. Von 3g läßt sich dagegen kein analoges Salz isolieren.



Tetrachlorcyclopentadien (1) kondensiert auch mit den Imminiumsalzen 5 aliphatischer oder aromatischer Aldehyde unter Bildung der Fulvene 3. Hierzu werden die entsprechenden Halogenide oder Perchlorate von 5 mit 1 in siedendem Tetrahydrofuran 1 bis 10 Stdn. erhitzt. Auf diesem Wege erhielten wir z.B. 3b in 34 % Ausb. (5,  $R^2$ ,  $R^3 = -(CH_2)_4-$ ) und 3e in 95 % Ausb. (5,  $R^2$ ,  $R^3 = -(CH_2)_4-$  oder  $R^2$ ,  $R^3 = CH_3$ ). Analog entsteht das Aminofulven 6 [31% braunrote Kristalle, Schmp. 83-84° C, UV(Cyclohexan): $\lambda_{max}$  378 nm ( $\log \epsilon = 4,36$ ),  $^1H NMR(CCl_4)$ : 3,47 ppm(s)] aus N,N-Dimethyl-dichlormethylen-imminiumchlorid. Die Imminiumsalze von Ketonen reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit 1; auch Versuche ihrer Kondensation mit dem Tetrachlorcyclopentadienylanion bei -30° C in Tetrahydrofuran verliefen erfolglos.



Einige der erhaltenen 2,3,4,5-Tetrachlorfulvene 3 zeichnen sich durch eine mehr oder minder leichte Isomerisierung zu vinylsubstituierten Cyclopentadienen 7 aus<sup>11)</sup>. Hierfür sind grundsätzlich die drei isomeren Strukturen 7 in Betracht zu ziehen, wenn man von der Frage einer möglichen geometrischen Isomerie an der exocyclischen Doppelbindung und einer Rotationsbehinderung der Vinylgruppe durch den sperrigen Cyclopentadienring absieht. Während die reinen Fulvene 3 thermisch relativ stabil sind, erfolgt die Umlagerung von 3d, 3f und 3g bereits bei Raumtemperatur in Gegenwart von Säuren (z.B. Trifluoressigsäure) oder Basen (z.B. Pyridin). Das sich einstellende Gleichgewicht liegt bei 3f vollständig auf Seiten der Vinylcyclopentadiene 7, bei 3g zu 60 % und bei 3d zu 10%. Im Gegensatz dazu konnte bei 3b in Gegenwart der genannten Katalysatoren selbst bei 75° C NMR-spektroskopisch keine Isomerisierung nachgewiesen werden. Die Vinylcyclopentadiene 7 ließen sich wegen ihrer Oxidations- und Zersetzungsneigung nicht chromatographisch in die reinen Isomere auftrennen und in ihrer Struktur eindeutig absichern. In den NMR-Spektren waren jedoch bei 3f insgesamt 3 Isomere, bei 3g 2 Isomere und 3d 1 Isomeres zweifelsfrei zu erkennen.  $^1H NMR(CCl_4)$

3f: 4,80(s), 5,00(s), 5,07(s) [5-Ring H], 6,52(m), 6,03(m), 5,90(m) [olefin. H];  
3g: 4,80(s), 5,05(s) [5-Ring H], 6,4(m), 6,2(m) [olefin. H]; 3d: 4,76(s)  
[5-Ring H], 5,21(m) [olefin. H].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1) Consort. für elektrochem. Industrie (Erf.: W. Freiesleben), D.B. Pat. 1 146 050 vom 1.9.1961; C.A. 59, 9914a (1963); siehe auch W. Freiesleben, Angew. Chem. 75, 576 (1963).
- 2) G. Charles, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 1559, 1566, 1573 und 1576.
- 3) K. Hartke, Angew. Chem. 76, 781 (1964).
- 4) C. Metzger und R. Wegler, Chem. Ber. 101, 1131 (1968).
- 5) M. Neuenschwander und B. Granwehr, Chimia 28, 59 (1973).
- 6) E.T. McBee, R.K. Meyers und C.F. Baranauckas, J. Amer. Chem. Soc. 77, 86 (1955).
- 7) E.T. McBee, J.A. Bosoms und C.J. Morton, J. Org. Chem. 31, 768 (1966).
- 8) E.T. McBee, E.P. Wesseler, D.L. Crain, R. Hurnaus und T. Hodgins, J. Org. Chem. 37, 683 (1972).
- 9) E.T. McBee, E.P. Wesseler, R. Hurnaus und T. Hodgins, J. Org. Chem. 37, 1100 (1972).
- 10) K. Hafner und F. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1973, 5101.
- 11) Zur Frage der Isomerisierung des Isopropyliden-cyclopentadiens vgl. J. Hine und D.B. Knight, J. Org. Chem. 35, 3946 (1970) sowie D.B. Knight, R.L. Hartless und D.A. Jarvis, J. Org. Chem. 37, 688 (1972).