

HETEROSUBSTITUIERTE 2,3,4,5-TETRACHLORFULVENE <sup>1)</sup>

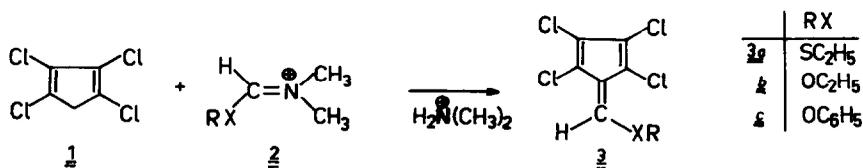
Fritz-Georg Fick und Klaus Hartke\*

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg, 355 Marburg/Lahn.

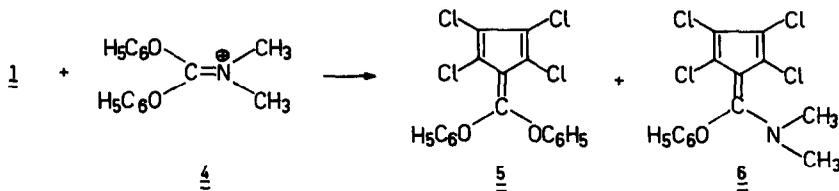
(Received in Germany 30 January 1975; received in UK for publication 19 February 1975)

Heterosubstituierte 2,3,4,5-Tetrachlorfulvene sind bisher nur vereinzelt auf indirekten Wegen dargestellt worden. Durch nucleophile Substitution eines oder beider Cl-Atome am C-6 des Hexachlorfulvens mit aromatischen Aminen, Phenol und Thiokresol erhielten McBee und Mitarb. <sup>2)</sup> einige Vertreter dieser Verbindungskategorie. Hafner und Schmidt <sup>3)</sup> gelang die schrittweise Ring-Halogenierung von heterosubstituierten Fulvenen des Cyclopentadiens mit N-Halogen-succinimiden, die schließlich zu den Tetrahalogenfulvenen führte. Auf Grund unserer Erfahrungen <sup>4)</sup> lassen sich heterosubstituierte 2,3,4,5-Tetrachlorfulvene bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen direkt aus 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien (1) und heterosubstituierten Immoniums Salzen in guten Ausbeuten gewinnen.

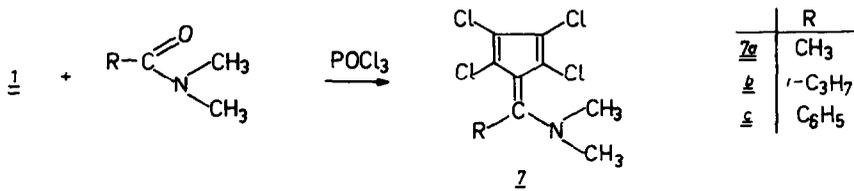
Erwärmt man 1 mit Methylene-immoniums Salzen der Struktur 2 mehrere Stunden in 25 ml siedendem Ather unter Zusatz von 1 ml Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, so hinterbleibt nach Abziehen des Lösungsmittels kristallines Fulven 3, das durch Umkristallisation aus Petrolather oder durch Chromatographie an Kieselgel 60 weiter gereinigt werden kann. Die eingesetzten Salze 2 wurden aus Dimethylformamidchlorid durch Reaktion mit dem entsprechenden Thiol, Alkohol oder Phenol gewonnen <sup>5)</sup>.



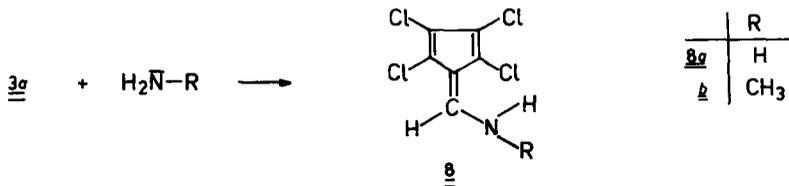
Während bei der vorstehenden Kondensation stets die Aminokomponente eliminiert wird, liefert die analoge Umsetzung von 1 mit dem Methylen-immoniumsalz 4<sup>6)</sup> sowohl 5 als auch 6.



Wählt man bei einer Vilsmeier analogen Reaktion das Saureamid als Lösungsmittel und 1,2 Mol Phosphoroxychlorid auf 1 Mol 1 als Elektrophil, so lassen sich in mehrstündiger Reaktionszeit bei  $-20^\circ\text{C}$  bis  $+20^\circ\text{C}$  die Aminofulvene 7 in guten Ausbeuten gewinnen.<sup>7)</sup>



Eine weitere Synthese-Variante besteht darin, die RX-Gruppe aus Fulvenen des Typs 3 nucleophil zu verdrängen. 3a ist in dieser Hinsicht besonders reaktiv und liefert bereits mit methanolischen Aminlösungen bei Raumtemperatur die Aminofulvene 8 in ausgezeichneten Ausbeuten.



Die erhaltenen heterosubstituierten 2,3,4,5-Tetrachlorfulvene 3, 5, 6, 7 und 8 sind ausnahmslos kristalline Verbindungen, die bei Raumtemperatur in Gegenwart von Luftsauerstoff eine unterschiedliche Stabilität aufweisen.

In 6, 7 und 8 zeichnet sich die Bindung C(6)-N< durch einen hohen Doppelbindungsanteil aus, der sich u.a. in einer NMR-spektroskopisch meßbaren Akti-

Tab.: Analytische Daten der heterosubstituierten Tetrachlorfulvene

Verb.	% Ausb.	Schmp. °C	UV(Cyclohexan) $\lambda_{\max}$ nm(log $\epsilon$ )	Losungsm.: $^1\text{H-NMR}$ TMS = 0.00ppm	$\Delta G^\ddagger$ [Kcal/Mol] Tc °C
<u>3a</u>	85	44-45 rote Nadeln	347(4,51),359(4,48) Schulter:410(2,86)	$\text{CCl}_4$ :1,47(t),3,01 (q, $\text{SC}_2\text{H}_5$ ),7,56(s,H-6)	-
<u>3b</u>	70	73-74 orange Nadeln	239(3,88),304(4,37) 391(2,91)	$\text{CCl}_4$ :1,48(t),4,32 (q, $\text{OC}_2\text{H}_5$ ),7,20(s,H-6)	-
<u>3c</u>	65	119 orange Krist.	312(4,46),395(2,93)	$\text{CCl}_4$ :7,1-7,5(m, $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 7,52(s,H-6)	-
<u>5</u>	10	129-130 133-135 <sup>2</sup> )	230(3,85),312(4,49) 385(3,05)	-	-
<u>6</u>	32	172-173 gelbe Nadeln	358(4,30)	$[\text{D}_6]$ Aceton(-30°C): 3,55(s),3,62(s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),6,9-7,5 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	14,45 $\pm$ 0,2 -2,5
<u>7a</u>	70	134(Z) gelb- grüne Krist.	Schulter:235(3,73) 379(4,35)	$[\text{D}_6]$ Aceton(-30°C): 2,74(m, $\text{CH}_3$ ),3,58(d) 3,61(d, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) J=0,7 u. 0,3Hz	15,05 $\pm$ 0,2 $\pm$ 0,0
<u>7b</u>	30	115(Z.) orange Krist.	Schulter:240(3,56) 389(4,25)	$[\text{D}_6]$ Aceton(-30°C): 1,39(d, $\text{CH}_3$ ,J=7,5Hz) 3,61(s),3,68(s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , darunter >CH)	14,9 $\pm$ 0,2 2,5
<u>7c</u>	79	164(Z.) violette Krist.	266(4,08) 404(4,19)	$[\text{D}_6]$ Aceton(-10°C): 3,53(s),3,88(s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),7,89(m, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	15,5 $\pm$ 0,2 32,0
<u>8a</u>	78	120(Z.) gelbe Nadeln	231(3,55),323(4,41) Schulter:370(3,26)	$[\text{D}_6]$ DMSO:7,8(q,H-6, J <sub>trans</sub> =17,5 Hz,J <sub>cis</sub> =9,0 Hz),8,0-9,1 (s,breit,NH)	-
<u>8b</u>	100	110(Z.) gelbe Nadeln	233(3,48) 336(4,45)	$[\text{D}_6]$ Aceton(+10°C): 3,49(d, $\text{NCH}_3$ ,J <sub>NH,NCH<sub>3</sub></sub> =4,2 Hz),7,9(d,H <sup>2</sup> 6, J <sub>H-6,NH</sub> ~16 Hz), 8,7(s,breit,NH)	-

vierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  für die freie Rotation der Aminogruppe und relativ großen Kopplungskonstanten zwischen den Substituenten am C-6 und am N-Atom äußert (vgl. Tab.). Die ermittelten  $\Delta G^\ddagger$ -Werte liegen zwischen 14,5 und 15,5 Kcal/Mol und entsprechen in ihrer Abstufung den Erwartungen. Bei 8b dürfte das in der Formel wiedergegebene E-Isomere aus sterischen Gründen so stark begünstigt sein, daß der Anteil der Z-Form im NMR-Spektrum nicht mehr nachweisbar ist. Diese Zuordnung wird durch die beobachtete Kopplung von 16 Hz zwischen H-6 und NH stark gestützt. Die gut sichtbaren Kopplungen von 8a zeigen, daß hier die Rotation der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei der Aufnahmetemperatur von  $+40^\circ\text{C}$  noch langsam gegenüber der Zeitskala des NMR-Spektrometers erfolgt. Das Feststellen einer Koaleszenz wird durch die starke Verbreiterung des  $\text{NH}_2$ -Signals, seinem schnellen H/D-Austausch und der bei höheren Temperaturen beginnenden Zersetzung erschwert. Bei 7a beobachtet man Fernkopplungen selbst über 5 Bindungen hinweg. Außerdem zeichnen sich die  $\text{CH}_3$ -Protonen an C-6 in 7a trotz der Elektronendonatorwirkung des  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten durch eine auffallend hohe Acidität aus, wie ihr schneller H/D-Austausch in  $|\text{D}_6|$ Aceton zeigt.

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

#### Literatur

- 1) IX. Mitteilung über Heterosubstituierte Fulvene; VIII. Mitt.: K.Hartke und D.Krampitz, Chem.Ber. 107, 739 (1974).
- 2) E.T.McBee, E.P.Wesseler, R.Hurnaus und T.Hodgins, J.Org.Chem. 37, 1100 (1972).
- 3) K.Hafner und F.Schmidt, Tetrahedron Lett. 1973, 5101.
- 4) F.-G.Fick und K.Hartke, Tetrahedron Lett. 1974, 3105.
- 5) H.Eilingsfeld, M.Seefelder und H.Weidinger, Chem.Ber. 96, 2671 (1963).
- 6) H.G.Viehe und Z.Janousek, Angew.Chem. 85, 837 (1973).
- 7) G.Seitz, Pharm.Zentralhalle 107, 362 (1968), erhielt bei der gewöhnlichen Vilsmeier-Formylierung von 1 ein 1,2-Disubstitutionsprodukt.