

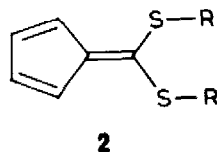
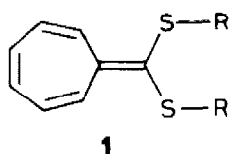
8.8-DIMERCAPTO-HEPTAFULVENE

R.Gompper und W. Reiser

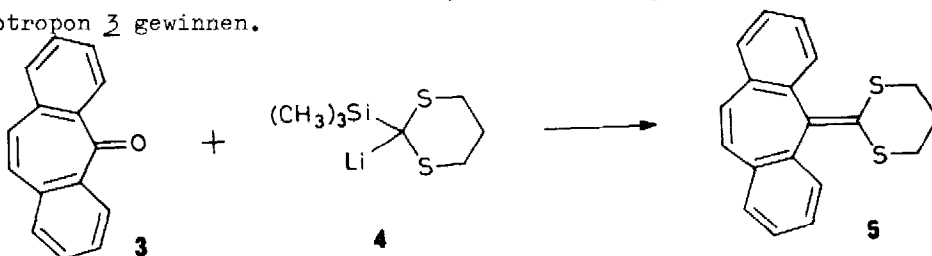
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 19 December 1975; received in UK for publication 11 March 1976)

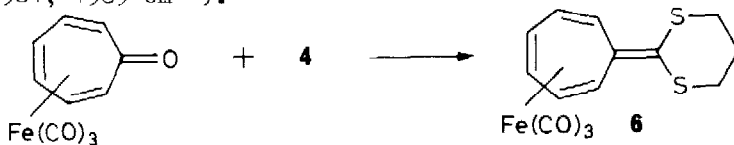
Fulvene werden durch Donorreste in 6-Position, Heptafulvene durch Akzeptorreste in 8-Position stabilisiert, d.h. die Neigung zur Dimerisierung und zu verwandten Reaktionen wird herabgesetzt. Alkylthioesterne vermögen sowohl Carbenium- als auch Carbanionen zu stabilisieren. Es stellt sich somit die Frage, welche Eigenschaften 8.8-Bis-(alkylmercapto)-heptafulvene 1 als Homologe der 6.6-Bis-(alkylmercapto)-fulvene 2⁽¹⁾ besitzen.



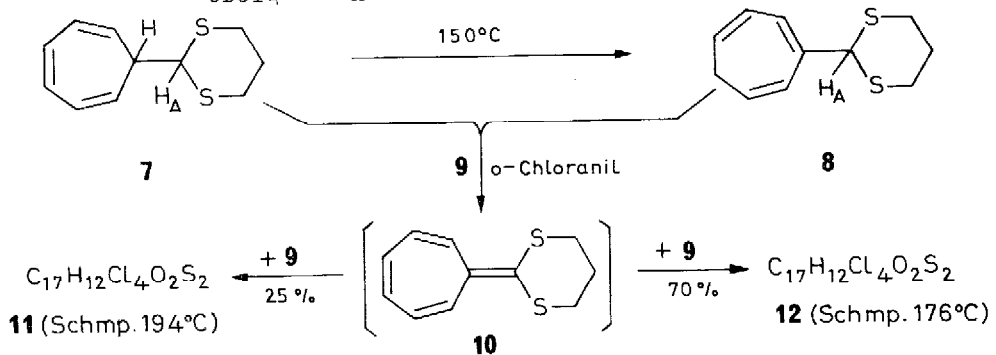
Das farblose 8.8-Dimercapto-dibenzoheptafulvenderivat 5 (Schmp. 175°C, $\text{PMR}_{\text{CDCl}_3}$ δ = 7.30 (s, 8H), 6.88 (s, 2H); IR_{KBr} 1586 cm^{-1}) läßt sich in 70% Ausbeute nach der Petersonschen Carbonyl-Olefinierungs-Methode⁽²⁾ aus dem Dibenzotropone 3 gewinnen.



Nach demselben Verfahren ist aus Troponeisentricarbonyl der Eisentricarbonylkomplex 6 in 40% Ausbeute herstellbar (rotes Öl, unter Luftausschluß einige Zeit haltbar; $\text{PMR}_{\text{CDCl}_3}$: δ = 5.83 - 5.13 (m, 4H); 4.30 (aufgespaltenes t, $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 1H); 3.13, (1H) und 6H des Dithianorestes, $\text{IR}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$: $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 2041, 1984, 1969 cm^{-1}).

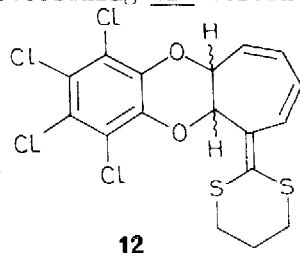


Der Grundkörper von 6 ist offenbar sehr instabil: Durch Umsetzung von Tropyliumtetrafluorborat mit Li-1,3-Dithian erhält man in 85% Ausbeute 7 (Schmp. 52°C, $\delta_{\text{H}_A} = 4.42$, d. J = 7.5 Hz), das sich durch Erhitzen in 8 umlagern läßt (Öl PMR_{CDCl₃}: $\delta_{\text{H}_A} = 4.80$, s).



Die Dehydrierung von 7 und 8 mit o-Chloranil (9) lieferte jeweils in nahezu quantitativer Ausbeute ein Gemisch von 2 isomeren Verbindungen 11 und 12, bei denen es sich nach Analysen und Massenspektren um 1:1 Addukte aus 9 und 10 handelt. IR-Banden bei 1420 bzw. 1431 cm^{-1} deuten auf eine Benzodioxanstruktur⁽³⁾, ebenso die von Horner⁽⁴⁾ für 1,4-Benzodioxane beschriebene Farbreaktion.

Das PMR-Spektrum von 12 [CDCl_3 : $\delta = 6.69$ (d, J = 11 Hz, 1H) 5.99 (m, 3H); 4.79 (verbreitertes s, $W_{1/2} \sim 3$ Hz, 2H) und 6H des Dithianorestes] ist am besten mit dem Strukturvorschlag 12 vereinbar.



Die Struktur des Adduktes 11 konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit noch nicht ermittelt werden. Nach diesen Resultaten zeigt der Schwefel in 10 bzw. 1 nur schwache Akzeptoreigenschaften.

LITERATUR

- (1) R.Gompper und E.Kutter; Chem.Ber. 98, 2828 (1965)
- (2)a) D.Seebach, B.Th.Gröbel, A.K.Beck, M.Braun und K.H.Geiß, Angew.Chem. 84 476 (1972), D.Seebach, M.Kolb, B.Th.Gröbel, Chem.Ber. 106, 2277 (1973)
- b) P.F.Jones, M.F.Lappert, J.C.S., Chem.Comm. 1972, 526;
P.F.Jones, M.F.Lappert, A.C.Szary, J.C.S. Perkin I 1973, 2273.
- c) F.A.Caray und A.S.Court, J.Org.Chem. 37, 1926 (1972).
- (3) W.Friedrichsen, Tetrahedron Letters 1969, 4425.
- (4) L.Horner und H.Merz, Liebigs Ann. Chem. 570, 89 (1950).