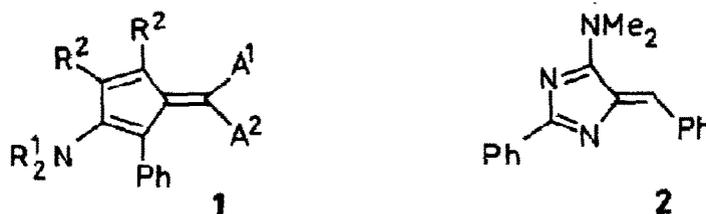


"UMGEPOLTE" 1,3-DIAZA-FULVENE

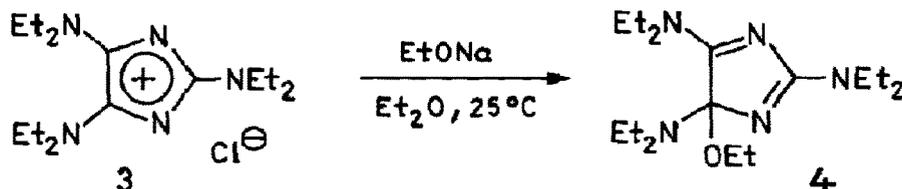
Rudolf Gompper* und Klaus-Peter Bichlmayer
 Institut für Organische Chemie der Universität München
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

6-Substituted 2,4-diamino-1,3-diazafulvenes with inverse fulvene polarity are readily available from 2,4,5-tris-(diethylamino)-4-ethoxy-4H-imidazole and active methylene compounds.

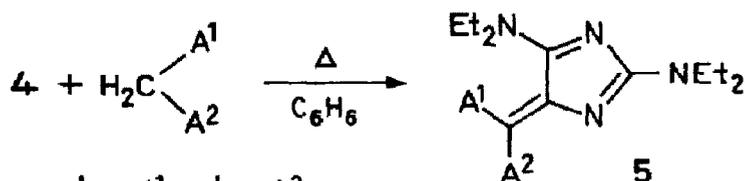
Fulvene¹⁾, vor allem solche mit Donorsubstituenten am C-6, 1- und 2-Azafulvene²⁾, 1,4-Diazafulvene^{2,3)} und Heterofulvalene²⁾ tragen eine partielle negative Ladung im Fünfring. Im Gegensatz dazu werden 6-akzeptorsubstituierte 2-Aminofulvene⁴⁾ 1 als "umgepolte" Fulvene mit einer partiellen positiven Ladung im Fünfring betrachtet. Auch das ohne Angaben von Daten publizierte⁵⁾



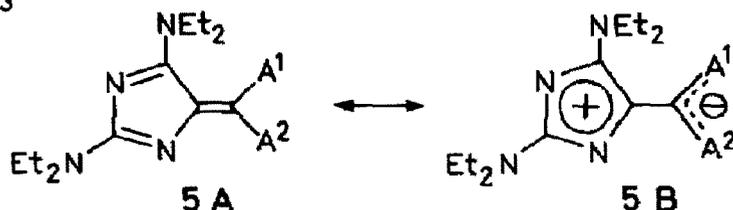
1,3-Diazafulven 2 läßt sich diesem Fulventyp zurechnen. Mit dem Tris-(diethylamino)-1,3-diaza-cyclopentadienylchlorid⁶⁾ 3 ist nun, wie seine Umsetzungen mit Verbindungen der Enaminreihe zu Cyaninfarbstoffen lehren, die Möglichkeit einer allgemeinen Synthese von "umgepolten" 1,3-Diazafulvenen gegeben.



Die Einwirkung von methylenaktiven Verbindungen auf 3 in Gegenwart von Basen ergibt nur uneinheitliche Produkte. Man kann jedoch 3 mit Natriumethylat zum 2.4.5-Tris-(diethylamino)-4-ethoxy-4H-imidazol 4 umsetzen (Ausb. 50-60%; hellgelbes Öl, das sich an der Luft schnell rot färbt; Sdp. 97-101°C/0.1 mbar; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ (mc; 21 H, N/O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.66 (mc; 4 H, C⁴-N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.50 (q, $\underline{J} = 7$ Hz; 8 H, C^{2,5}-N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.26 (mc; 2 H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 115.9$ (C-4), 168.3, 179.6 (C-2,4)). Die spektroskopischen Daten beweisen die unsymmetrische Struktur von 4 (Addition des Ethylats an das C-4 von 3 und nicht an C-2). Als Amidacetalderivat kondensiert 4 ohne weiteres mit methylenaktiven Verbindungen zu den 6-akzeptorsubstituierten 2.4-Bis-(diethylamino)1,3-diaza-fulvenen 5 (5a: Ausb.



	A ¹	A ²
a	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
b	CN	CN
c	COCH ₃	COCH ₃



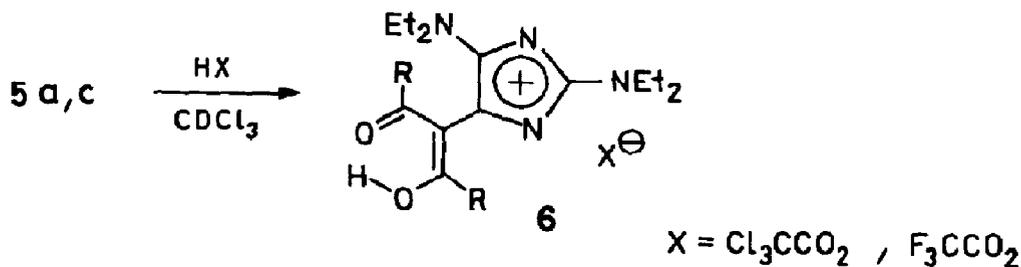
70%; dunkelrote Nadeln (aus Hexan-Ether), Schmp. 59-60°C; UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 460 (3.88), 355 nm (4.14); IR (KBr): 1690 (C=O), 1625, 1575, 1530 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (t, $\underline{J} = 7$ Hz; 12 H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.63 (q, $\underline{J} = 7$ Hz; 8 H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.83 (s; 6 H, OCH₃); die C=O-Bande bei 1690 cm^{-1} liegt im selben Bereich wie die einer entsprechenden Verbindung des Typs 1⁴); 5b: Ausb. 54%; rotbraune Nadeln (aus Hexan-Ether), Schmp. 103-105°C; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 465 (4.05), 360 nm (4.23); IR (KBr): 2220, 2200 (C≡N), 1630, 1590, 1510 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (mc; 12 H), 3.83 (q, $\underline{J} = 7$ Hz; 8 H); 5c: Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel liefert ein nicht ganz analysenreines rotes Öl, Ausb. 17%; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) =

450 (4.17), 345 nm (4.15); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.26$ (t, $J = 7$ Hz; 6 H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.40 (t, $J = 7$ Hz; 6 H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.23 (s; 3 H, COCH_3), 2.60 (s; 3 H, COCH_3), 3.66 (mc; 8 H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$).

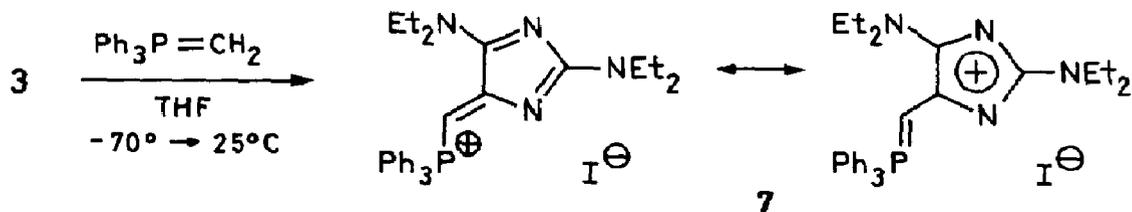
Die spektroskopischen Daten von 5 - tiefe C=O- und C=N-Valenzschwingungsfrequenzen, ähnliche Lage der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der N-Ethyl-Protonen wie in 3 - weisen auf eine Polarisierung von 5 in Richtung auf die dipolare Grenzstruktur 5 B hin. Die Tatsache, daß sich die Lage und die Intensität der UV/VIS-Banden von 5a bei einem Lösungsmittelwechsel kaum ändern (λ_{max} (lg ϵ): in Benzol = 455 (3.94), 350 nm (4.18); in Methylenchlorid = 460 (3.88), 355 nm (4.14); in Aceton = 455 (3.92), 350 nm (4.18); in Methanol = 460 (3.44), 355 nm (3.63)), läßt darauf schließen, daß 5 A und 5 B etwa denselben Anteil am Grundzustand von 5 haben. Nimmt man die C=O-Valenzschwingungsfrequenz als Maßstab, dann ist der Dipolcharakter in 5c ($\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$) schwächer ausgeprägt als im 4.4-Diacetyl-1.2-diphenyl-triafulven ($\nu_{\text{C=O}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$)⁷⁾.

Infolge gehinderter Rotation finden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5c zwei Signale der COCH_3 -Protonen ($\delta^{\text{A}^1} = 2.23$, $\delta^{\text{A}^2} = 2.60$); beim Erwärmen auf 97°C tritt Koaleszenz ein.

Die rote Farbe von 5 verschwindet auf Zugabe von Säure. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erkennt man, daß 5 durch Protonierung in 6 übergeht (vgl. die analoge Protonierung des 4.4-Diacetyl-1.2-diphenyl-triafulvens⁸⁾) (6a: $\delta = 12.43$ (s; 1 H, OH); 6c: $\delta = 2.73$ (s; 6 H, $-\text{CCH}_3$), 9.38 (s; 1 H, OH)).



Ein weiteres ungepoltes Diazafulven, das intensiv gelbe (2.4-Bis-(dimethylamino)-1.3-diaza-6-fulvenyl-triphenyl-phosphoniumjodid 7 (Schmp. $127\text{-}130^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 430 (4.04), 365 (3.95), 340 nm (4.20); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.40$ (t, $J = 7$ Hz; 3 H, $\text{C}^4\text{-N-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.50 (mc; 9 H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.01 (q, $J = 7$ Hz; 2 H, $\text{C}^4\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.83 (mc; 6 H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$), 5.18 (d, $J = 18$ Hz; 1 H, $=\text{CH-}$), 7.63-7.78 (m; 15 H)) erhält man in 20% Ausbeute aus 3 durch Umsetzung mit dem aus Methyltriphenylphosphoniumjodid mit N-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -70°C erzeugten Phosphoran.



Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

LITERATUR

- 1) P.Yates in *Advances in Alicyclic Chemistry* (H.Hart, G.J.Karabatsos, eds.), Vol. 2, S. 59, Academic Press, New York 1968.
- 2) R.Gompper und R.Weiß, *Angew.Chem.* 80, 277 (1968); *Angew.Chem., Int.Ed. Engl.* 7, 296 (1968).
- 3) a) W.Rohr und H.A.Staab, *Angew.Chem.* 77, 1077 (1965); *Angew.Chem., Int. Ed.Engl.* 4, 1073 (1965). b) U.Mayer, H.Baumgärtel und H.Zimmermann, *Angew.Chem.* 78, 303 (1966); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 5, 311 (1966). c) H.Behringer und U.Türck, *Chem.Ber.* 99, 1815 (1966). d) J.H.M.Hill, *J.Org.Chem.* 32, 3214 (1967). e) W.Rohr, R.Swoboda und H.A.Staab, *Chem.Ber.* 101, 3491 (1968).
- 4) a) Th.Eicher und Th.Pfister, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3969. b) Th.Eicher und Th.Born, *Tetrahedron Lett.* 1970, 985. c) M.A.Battiste und C.A.Sprouse, *Chem. and Eng.News* 22, 52 (1969).
- 5) H.G.Viehe, *Chem.Ind.(London)* 21, 386 (1977).
- 6) R.Gompper und K.Bichlmayer, *Angew.Chem.* 91, 170 (1979); *Angew.Chem., Int. Ed.Engl.* 18, 156 (1979).
- 7) K.Komatsu, R.West und D.Beyer, *J.Am.Chem.Soc.* 99, 6290 (1976).
- 8) Th.Eicher und A.Löschner, *Z.Naturforsch.* 21 b, 899 (1966).

(Received in Germany 7 May 1980)