

gerung in jede andere überführt werden kann. Falls Bullvalen nur eine Wasserstoff-Bande im Kernresonanzspektrum hat, dann folgt daraus, daß alle 1,2 Millionen möglichen Anordnungen gleichzeitig auftreten. Die Kohlenstoffatome bleiben nicht in einer fixierten Anordnung aneinander gebunden, sondern bewegen sich statistisch auf der Oberfläche des sphärischen Moleküls. Trotz dieser extremen Fluktuation ändert sich aber die Struktur des Bullvalens nicht.

Man muß sich fragen, ob nicht die Grenze zwischen Mesomerie oder Resonanz auf der einen Seite und Tautomerie auf der andern in einem Molekül wie Bullvalen verschwindet. Die Gruppentheorie gibt eine eindeutige Antwort: Zehn Punkte können auf der Oberfläche einer Kugel nicht so angeordnet werden, daß eine völlig symmetrische, dreidimensionale Figur entsteht. Unser Phänomen ist daher eine Tautomerie, nicht eine Mesomerie.

Eingegangen am 15. November 1962 [A 268]

Fulvene – Isomere benzoider Verbindungen

VON PROF. DR. K. HAFNER, DR. K. H. HÄFNER, DR. C. KÖNIG, DR. M. KREUDER, DR. G. PLOSS,
CAND. CHEM. GÜNTER SCHULZ, CAND. CHEM. E. STURM UND DR. K. H. VÖPEL

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG/LAHN
UND INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

In ihrem Bindungszustand und ihrer Reaktivität nehmen die Fulvene eine Mittelstellung zwischen den ihnen isomeren benzoiden Verbindungen und den Olefinen ein. In Abhängigkeit von den Substituenten am exocyclischen C-Atom bestimmen der Diencharakter des gekreuzt konjugierten Systems oder die cyclische Konjugation im fünfgliedrigen Ring das chemische und physikalische Verhalten der Fulvene. Neben einigen neuen Substitutionsreaktionen werden besonders Synthesen und Reaktionen von den mit Anilinen und Phenolen isomeren 6-Amino- und 6-Hydroxy-fulvenen beschrieben. Derivate dieser Verbindungen ermöglichen die Darstellung neuartiger nichtbenzoider, cyclisch konjugierter Systeme wie carbo- und hetero-cyclischer Azulene, Pseudoazulene, Thiepine, Dihydropyridazine und des s-Indacens.

Einleitung

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Wesen und der Ursache des „aromatischen Charakters“ gilt das Interesse in neuerer Zeit vor allem den nichtbenzoiden, cyclisch konjugierten Verbindungen. Von diesen gewannen im letzten Dezennium – obgleich bereits um die Jahrhundertwende entdeckt – das Cyclopentadien-Anion (1) [1] und das Tropylium-Kation (2) [2] als Grundkörper zahlreicher „quasiaromatischer“ Systeme besondere Bedeutung. Vor über drei Jahrzehnten hatten Robinson [3] und Ingold [4] sowie vor allem Hückel [5] die nahen Beziehungen dieser Systeme zum Benzol –



(1)



(2)

[1] J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 69 (1901).

[2] G. Merling, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3108 (1891); W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 (1954).

[3] J. W. Armit u. R. Robinson, J. chem. Soc. (London) 127, 1604 (1925).

[4] C. K. Ingold u. E. H. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1926, 1310.

[5] E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931); Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Verlag Chemie, Berlin 1938.

alle haben ein π -Elektronensextett – postuliert. Die Erkenntnis, daß auch einige nichtbenzoide, carbocyclische Verbindungen „aromatische“ Eigenschaften besitzen – bereits Bamberger [6] wies auf das „benzolähnliche“ Verhalten einiger fünfgliedriger Heterocyclen hin und erklärte dies mit dem Vorliegen sechs „potentieller Valenzen“ – regte dazu an, zahlreiche neuartige carbo- und heterocyclisch konjugierte, nichtbenzoide Systeme aufzubauen und an diesen die Beziehungen zwischen Struktur und chemischen sowie physikalischen Eigenschaften zu studieren, um dadurch weitere Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und „aromatischem Charakter“ zu erhalten [7].

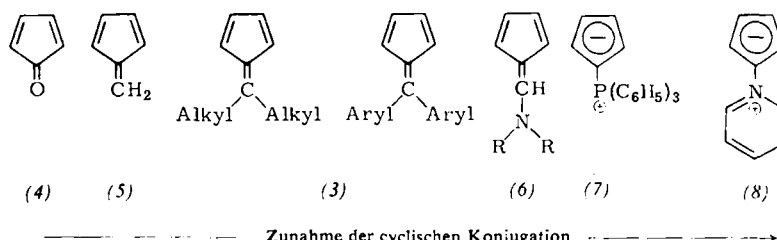
Hier kommt besonders den Isomeren des Benzols und seiner Derivate, den Fulvenen (3), Interesse zu, jenen gekreuzt konjugierten Systemen, die erstmals von

[6] E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 1758 (1891); Liebigs Ann. Chem. 273, 373 (1893).

[7] Zusammenfassungen: W. Baker u. J. F. W. McOmie, in J. W. Cook: Progress in Organic Chemistry. Butterworths, London 1955, Bd. 3, S. 44. D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959; W. v. E. Doering: Theoretical Organic Chemistry. Butterworth, London 1959; M. E. Vol'pin, Fortschr. Chem. (russ.) 3, 298 (1960); englische Übersetzung: Russian Chem. Reviews 29, 129 (1960).

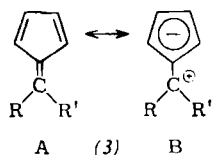
Thiele [8] um die Jahrhundertwende durch Kondensation des Cyclopentadiens mit Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Basen dargestellt wurden. Ihre Dipolmomente von ca. 1.5 D [9] und die Mesomerieenergie des gekreuzt konjugierten Systems von etwa 12 kcal/Mol [10] (etwa $\frac{1}{3}$ der des Benzols) kennzeichnen ihre Mittelstellung zwischen den benzoiden und olefinischen Verbindungen.

Day [11] und Bergmann [12] beschrieben zusammenfassend die Ergebnisse der Fulven-Chemie bis 1955. Im folgenden soll allein über eigene Untersuchungen berichtet werden, die besonders deutlich Gegensätzliches und Gemeinsames benzoider und fulvenoider Systeme erkennen lassen.



Fulvene als nichtbenzoide, cyclisch konjugierte Systeme

Der Bindungszustand der Fulvene [3] läßt sich qualitativ durch die mesomere Überlagerung der kovalenten Struktur A mit der polaren Struktur B beschreiben. Die Be-



R = R' = H, Alkyl, Aryl

teiligung der dipolaren Struktur B an der Mesomerie beträgt im Grundzustand – wie sich aus den Dipolmomenten [9] der 6.6-Dialkyl- und der 6.6-Diaryl-fulvene leicht abschätzen läßt – nur 5 bis 10 %. Sie nimmt in den Anregungszuständen zu, wodurch eine Senkung der Energiedifferenz von Grund- und Anregungszuständen und die – verglichen mit den isomeren benzoiden Systemen – besonders langwellige Lichtabsorption der Fulvene bedingt wird. Mit wachsendem Elektronendonatorcharakter eines Substituenten am C-Atom 6 gewinnt die polare Struktur B an Bedeutung [13, 14]. Dies läßt sich mit der Stabilisierung durch das in dieser Struktur ebenso wie in den Cyclopentadien-Metallverbindungen [1] und den Cyclopentadien-Yliden [15] vorliegende

cyclisch konjugierte System von sechs π -Elektronen im Sinne der Hückel-Regel [5] erklären.

In Einklang mit dieser Vorstellung kann durch Variation der Substituenten am C-Atom 6 der Bindungszustand der Fulvene mehr nach der olefinischen oder nach der „cyclisch konjugierten“ Seite verschoben werden, und damit der Substituenteneinfluß auf die „Aromatisierungstendenz“ des gekreuzt konjugierten Systems studiert werden. Ersatz des C-Atoms 6 durch elektronenaffine Atome oder Atomgruppen führt zu fulvenoiden Systemen mit ausgeprägten Dien-Eigenschaften. Ein charakteristischer Vertreter dieser Gruppe ist das Cyclopentadienon (4) [16], das bereits in statu nascendi

mit sich selbst eine Diels-Alder-Reaktion eingeht. Umgekehrt hat der Ersatz des C-Atoms 6 gegen elektronenspendende Atome oder Atomgruppierungen eine nahezu vollständige cyclische Konjugation im fünfgliedrigen Ring zur Folge, die in dem „benzolähnlichen“ Verhalten der Cyclopentadien-Ylide [15] vom Typ (7) und (8) zum Ausdruck kommt. Zwischen diese beiden, in ihrer Feinstruktur stark voneinander verschiedenen fulvenoiden Systeme kann man die Fulvene einordnen, die in Abhängigkeit von ihrem Polarisationsgrad die Eigenschaften der beiden Extreme mehr oder weniger in sich vereinigen sollten: das Fulven (5) [17] selbst, seine in 6-Stellung alkylierten und arylierten Derivate (3) und Fulvene mit funktionellen Gruppen an diesem C-Atom, z.B. (6). Von ihnen wurden bisher vor allem die am C-Atom 6 alkylierten und arylierten Fulvene und der thermisch offenbar sehr instabile, autoxydationsempfindliche Grundkörper (5) charakterisiert. Ihre Bereitschaft zu Diels-Alder-Reaktionen – als Dien und als Philodien – sowie zur Addition von Halogenen und zur Peroxydbildung (alles charakteristische Olefin-Eigenschaften) wurden bereits beschrieben [11, 12].

Als cyclisch konjugierte Isomere benzoider Verbindungen sind die gekreuzt konjugierten Systeme auch zu Substitutionsreaktionen befähigt. Die dabei gebildeten Fulven-Derivate sind den ihnen isomeren Benzol-Derivaten in ihren Eigenschaften zum Teil recht ähnlich und erwiesen sich als wertvolle Ausgangsstoffe für die Synthese bereits bekannter und neuartiger polycyclischer konjugierter, nichtbenzoider Verbindungen.

[8] J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 666 (1900).

[9] G. W. Wheland u. D. E. Mann, J. chem. Physics 17, 264 (1949); die Angabe gilt für 6.6-Dialkyl-fulvene.

[10] J. H. Day u. Ch. Oestreich, J. org. Chemistry 22, 214 (1957).

[11] J. H. Day, Chem. Reviews 53, 167 (1953).

[12] E. D. Bergmann in J. W. Cook: Progress in Organic Chemistry. Butterworth, London 1955, Bd. 3, S. 81.

[13] G. Kresze u. H. Goetz, Chem. Ber. 90, 2161 (1957).

[14] K. Hafner, Angew. Chem. 74, 499 (1962); K. H. Häfner, Dissertation, Universität Marburg, 1962.

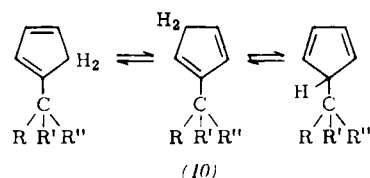
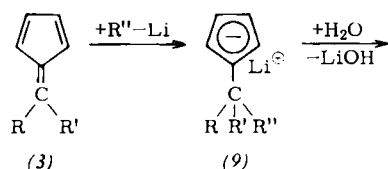
[15] D. Lloyd u. J. S. Sneezum, Chem. and Ind. 1955, 1221; Tetrahedron 3, 334 (1958); F. Ramirez u. S. Levy, J. org. Chemistry 21, 488 (1956); J. Amer. chem. Soc. 79, 67 (1957).

[16] K. Hafner u. K. Goliasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961); C. H. DePuy, M. Isaks u. K. L. Eilers, Chem. and Ind. 14, 429 (1961); C. H. DePuy, B. W. Ponder u. J. D. Fitzpatrick, Angew. Chem. 74, 489 (1962) und frühere Arbeiten; E. Vogel u. E.-G. Wyes, ibid. 74, 489 (1962).

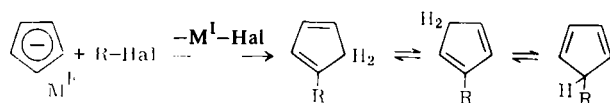
[17] J. Thiele u. H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. 348, 1 (1906); J. Thiele u. J. Wiemann, Bull. Soc. chim. France 1956, 177; 1957, 366; 1960, 1066; vgl. auch H. J. F. Angus u. D. Bryce-Smith, J. chem. Soc. (London) 1960, 1409.

Substitutionsreaktionen an 6.6-Dialkyl- und 6.6-Diaryl-fulvenen

Neben den bereits erwähnten 1.4-Additionen, die auf dem ausgeprägten Olefincharakter der in 6-Stellung alkylierten oder arylierten Fulvene (3) beruhen, lassen die Fulvene in ihren Reaktionen mit nucleophilen und elektrophilen Agenten auch die Beteiligung der polaren Struktur B erkennen. So beobachteten Ziegler und Mitarbeiter [18] zuerst die nucleophile Addition lithiorganischer Verbindungen an Fulvene. In Übereinstimmung mit den Berechnungen der Elektronendichteverteilung [19] in Fulvenen greift das nucleophile Agens am exocyclischen C-Atom unter Bildung einer Alkylcyclopentadien-lithiumverbindung (9) an.

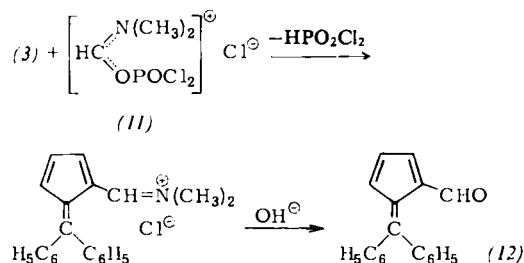


Die treibende Kraft dieser Reaktion ist der Gewinn an Resonanzenergie, der mit dem Übergang des gekreuzt konjugierten Systems in das cyclisch konjugierte verbunden ist. Ebenso reagieren Metallhydride mit diesen Fulvenen [20]. Die Hydrolyse von (9) führt zu alkylierten Cyclopentadienen (10). Damit ergänzt diese alkylierende oder arylierende Reduktion der exocyclischen Doppelbindung die ebenfalls einfache Synthese substituierter Cyclopentadiene aus Cyclopentadien-Metallverbindungen und Alkylhalogeniden [21].

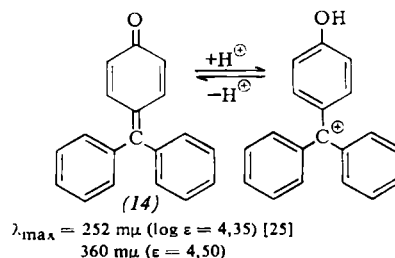
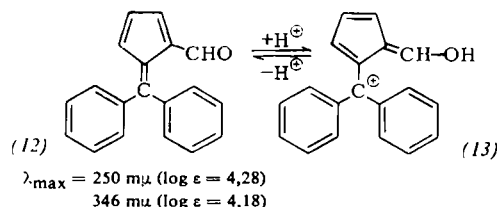


Versuche zur elektrophilen Substitution der Fulvene hatten bisher keinen eindeutigen Erfolg [22]. Tatsächlich sind die Fulvene jedoch wie andere nichtbenzoide, cyc-

lisch konjugierte Verbindungen der elektrophilen Substitution in gewissem Maße zugänglich. So läßt sich das 6.6-Diphenyl-fulven (3), $R = R' = C_6H_5$, leicht und in hoher Ausbeute mit dem Vilsmeier-Komplex (11) aus Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid [23] formylieren [24]. Ebenfalls in Übereinstimmung mit der theoretisch ermittelten Elektronendichteverteilung bei



Fulvenen [19] greift hier das elektrophile Agens am C-2 des gekreuzt konjugierten Systems an. Dabei entsteht der Aldehyd (12), dessen Struktur durch sein kernmagnetisches Resonanzspektrum (ABX) bewiesen wurde. In seinen Eigenschaften gleicht dieser beständige rote Fulvenaldehyd dem ihm isomeren Fuchson (14). Wie dieses läßt er sich leicht in reversibler Reaktion am Carbonylsauerstoff unter Bildung der konjugierten Säure (13) protonieren. Das UV-Spektrum des Aldehyds (12) gleicht weitgehend dem des Fuchsons.

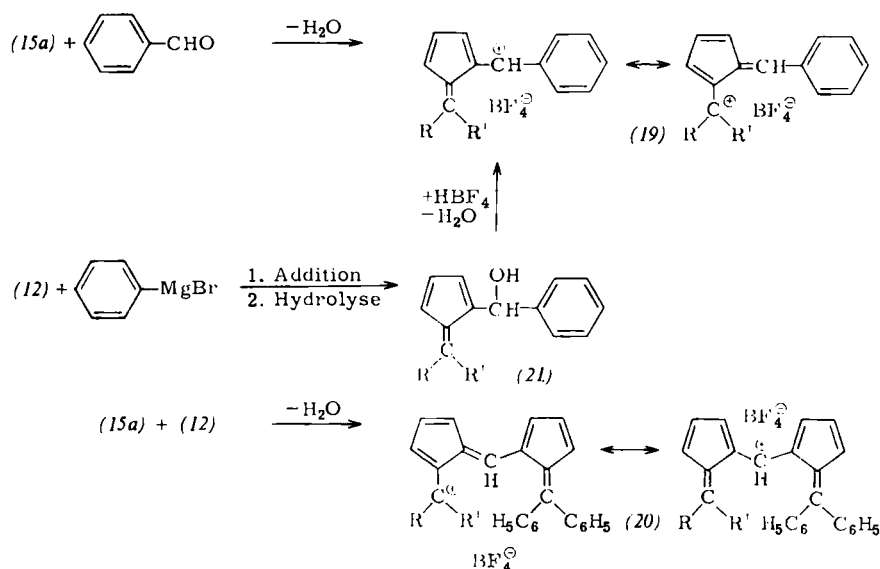
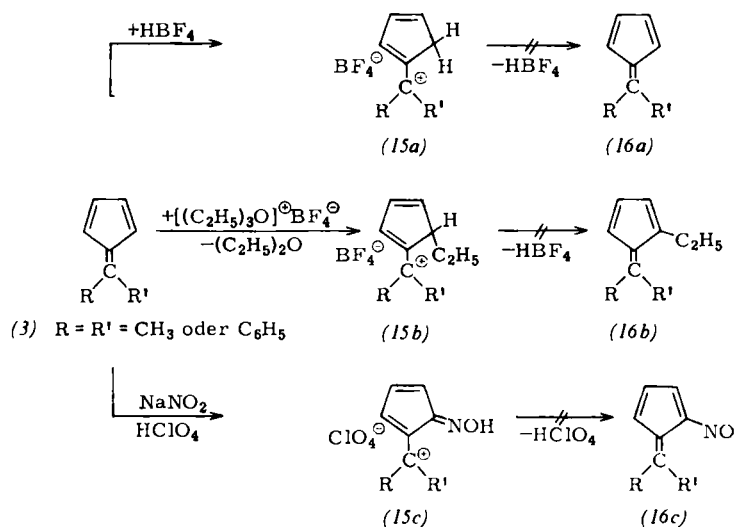


Auch anderen elektrophilen Substitutionsreaktionen sind 6.6-Diphenyl-fulven und 6.6-Dimethyl-fulven (3), $R = R' = CH_3$, zugänglich. Sie lassen sich bereits bei $-80^\circ C$ protonieren, alkylieren und nitrosieren [14]. Dabei erhält man zunächst die nur bei $-80^\circ C$ beständigen σ -Komplexe vom Typ (15) als farblose Salze. Die Überführung dieser Fulvenium-Salze unter Abspaltung eines Protons in die entsprechenden Fulvene (16) gelang jedoch bisher nicht.

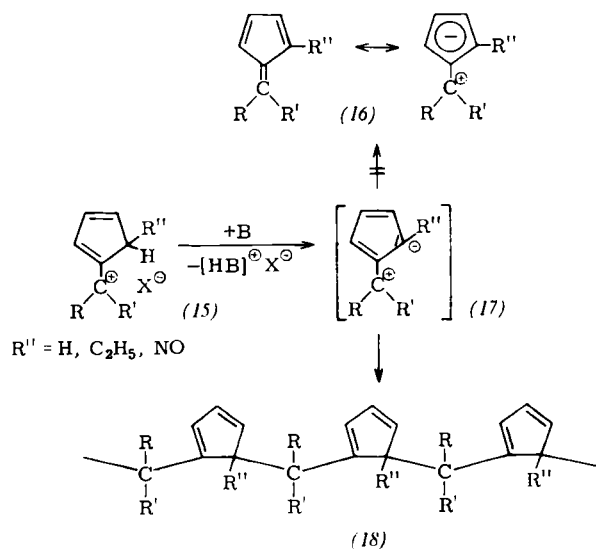
[23] A. Vilsmeier u. A. Haack, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 119 (1927); Ch. Jutz, Chem. Ber. 91, 850 (1958); H. H. Bosshard u. H. Zollinger, Angew. Chem. 71, 375 (1959); Helv. chim. Acta 42, 1659 (1959); H. Bredebeck, R. Gompper, K. Klemm u. H. Rempfer, Chem. Ber. 92, 837 (1959).

[24] K. H. Vöpel, Dissertation, Universität Marburg, 1960; K. Hafner u. K. H. Vöpel, Angew. Chem. 71, 672 (1959); K. Hafner, ibid. 72, 574 (1960).

[25] E. Walton, A. F. Wagner, F. W. Bachelor, L. H. Peterson, F. W. Holly u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 77, 5144 (1955).



Vielmehr entstehen dabei polymere Produkte (18). Vermutlich konkurriert hierbei eine ionische Polymerisation des intermediär vielleicht gebildeten 1.3-Dipols (17) mit dem Übergang der Carbonium-Salze (15) in die gekreuzt konjugierten Substitutionsprodukte (16), der nur



mit geringem Energiegewinn verbunden ist. Eine ähnliche Polymerisation beobachteten Thiec und Wiemann [17] beim unsubstituierten Fulven.

Auch die aus den Fulvenium-Salzen (15a) mit Benzaldehyd oder 6.6-Diphenyl-fulven-aldehyd (12) durch säurekatalysierte Aldolkondensation zugänglichen tief-farbigten Polymethin-Farbsalze (19) [*] und (20) polymerisieren rasch unter der Einwirkung nucleophiler Agentien. Dieses Verhalten der Fulvenium-Salze vom Typ (15), (19) und (20) deutet auf eine nur geringe Sextettstabilisierung der ihnen zugrundeliegenden Fulvene hin. Sie unterscheiden sich dadurch charakteristisch von ihren benzoiden Isomeren und von anderen nichtbenzoiden, cyclisch konjugierten Systemen, z.B. dem Azulen [26] und den 6-Amino-fulvenen, deren Additionsprodukte oft spontan in die ihnen entsprechenden cyclisch konjugierten Systeme übergehen.

6-Amino- und 6-Hydroxy-fulvene

Fulvene mit funktionellen Gruppen am C-Atom 6 wurden erst in jüngster Zeit bekannt. Meerwein und Mitarbeitern [27] gelang erstmals die Darstellung des 6-Dimethylamino-fulvens (22) durch Kondensation des von ihnen entdeckten Dimethylformamid-diäthylacetals (23) mit Cyclopentadien. Dieses dem N,N-Dimethylanilin isomere und chemisch ähnliche Fulven erhielten wir in Ausbeuten von über 80 % durch Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit dem aus Dimethylformamid und Dimethylsulfat sich bildenden Carbonium-immonium-methosulfat (24) [28]. Sein Dipolmoment von 4.5 D [29] läßt auf eine stärkere Beteiligung (ca. 25 %) der dipo-

[26] K. Hafner, Angew. Chem. 70, 419 (1958).

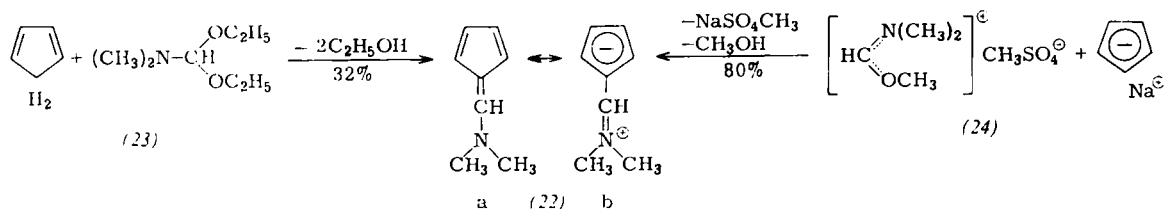
[*] Das Polymethin-Farbsalz (19) konnte auch aus dem Fulvenaldehyd (12) und Phenylmagnesiumbromid über das Carbinol (21) gewonnen werden [14].

[27] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

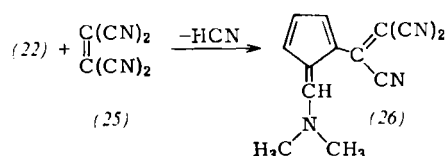
[28] H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961).

[29] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploß u. C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, im Druck.

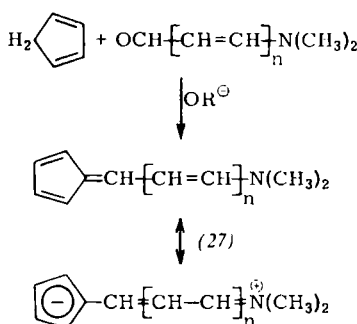
laren, cyclisch konjugierten Struktur (22b) am Grundzustand schließen und erklärt zugleich die geringe Tendenz dieses Fulvens, sich als 1.3-Dien zu verhalten. Vielmehr wird es leicht am fünfgliedrigen Ring elektrophil



substituiert. So reagiert es – wie sein benzoides Isomeres – mit Tetracyano-äthylen (25) unter addierender Substitution zum 2-Tricyanovinyl-6-dimethylamino-fulven (26) [30] und liefert bei der Acylierung Mono- und Diacyl-Derivate (s. S. 40). Auch die nur geringe Solvatochromie



von (22) beim Übergang vom unpolaren n-Hexan zum Methanol als Lösungsmittel spricht für eine starke Polarisierung im Sinne der Struktur (22b). Dagegen zeigen die entsprechenden vinylogenen Fulvene (27) (n = 1–3), die aus Cyclopentadien und ω-Dimethylamino-polyenalen leicht zugänglich sind, eine mit zunehmender Größe von n erheblich wachsende Solvatochromie. Diese



macht sich vor allem in der Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bemerkbar (Tabelle 1) und ist auf den Übergang dieser Fulvene in einen polaren

Tabelle 1. Absorptionsspektren der vinylogenen Amino-fulvene (27)

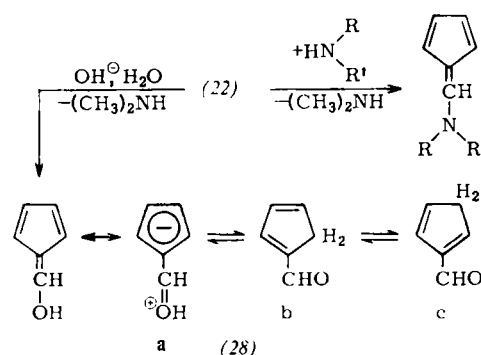
Amino-fulven (27)	Hauptabsorptionsmaxima [mμ (log ε)] in			
	n-Hexan	Methanol	Formamid	Methanol/ H ₂ SO ₄ (1 %)
n = 0	316 (4,49)	322 (4,52)	326 (4,49)	318
n = 1	375 (4,67) 242 (3,70)	401 (4,68) 244 (3,79)	419	376 239
n = 2	411 (4,75) 261 (3,70)	445 (4,71) 267 (3,72)	481	422 270
n = 3	429 (4,79) 280 (3,71)	464 (4,76) 283 (3,73)		433 286

[30] G. Schulz, Diplomarbeit, Universität München, in Vorbereitung.

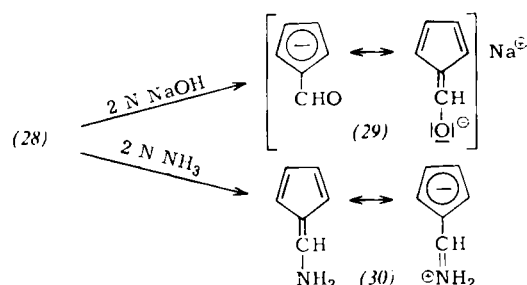
Anregungszustand zurückzuführen [31]. Im Gegensatz zu (22) sind die vinylogenen Amino-fulvene (27) thermisch instabil, was ebenso wie einige ihrer Reaktionen auf einen stärkeren 1.3-Diencharakter und damit auf

eine geringere Sextettstabilisierung hinweist. Dieser Befund zeigt zugleich eindrucksvoll die Grenzen des Vinylogieprinzips [32].

Mit nucleophilen Agentien reagiert das Fulven (22) ausschließlich am exocyclischen C-Atom, so z. B. mit primären oder sekundären Aminen unter Aminaustausch,



mit Hydroxyl-Ionen unter Bildung des dem Phenol isomeren 6-Hydroxy-fulvens (28) [30], das nach seinen IR- und NMR-Spektren als Gemisch der tautomeren Formen (28a, b und c) vorliegt. Es ist das bisher einfachste, in Substanz isolierte Fulven und thermisch nur wenig beständig sowie sehr autoxydationsempfindlich. Der pK-Wert von (28) gleicht dem des Phenols, doch wird die offenbar nur noch geringe cyclische Konjugation im fünfgliedrigen Ring gemäß der Grenzform (28a) durch die Reaktivität des olefinischen, gekreuzt konjugierten Systems überkompensiert. Während das Phenol allein in der Enolform cyclisch konjugiert ist, kann das fulvenoides Isomere diese Konjugation nur in der anionischen Ketoform (29) aufweisen. Damit erklärt sich die gegenüber



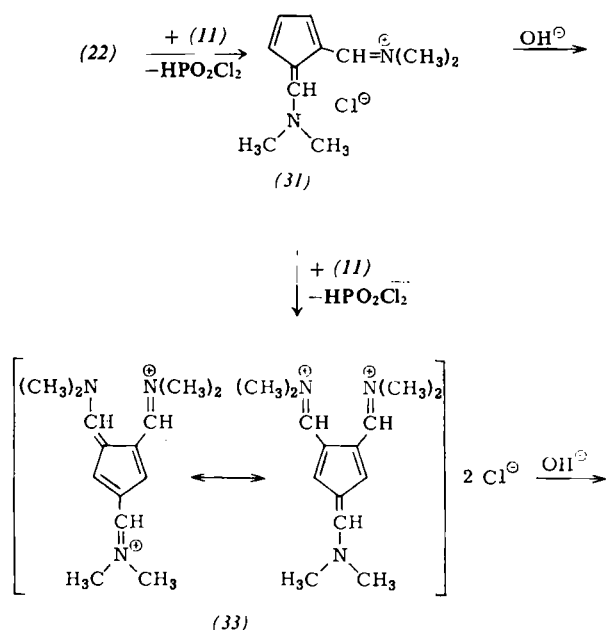
[31] K. Hafner, G. Schneider u. W. aus der Fünften, unveröffentlicht; vgl. auch K. Hafner, Liebigs Ann. Chem. 606, 79 (1957).

[32] Vgl. auch entsprechende Beobachtungen an arylsubstituierten 6-Phenyl-fulvenen, G. Kresze u. H. Goetz [13]; G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus u. H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. 648, 51 (1961), sowie am 6-Furfuryl-fulven und an dessen Vinylogen, C. H. Schmidt, Chem. Ber. 90, 1352 (1957).

dem freien Fulven größere Beständigkeit des Natrium-salzes des 6-Hydroxy-fulvens. Mit Basen – selbst mit 2 N Natronlauge – vermag das Fulven (28) rasch in das energetisch begünstigte Formyl-cyclopentadien-Anion (29) überzugehen. Mit 2 N Ammoniak reagiert das 6-Hydroxy-fulven, gleich anderen Hydroxymethylen-Verbindungen, zum beständigen 6-Amino-fulven (30), das wiederum, ähnlich seinem benzoiden Isomeren, dem Anilin, leicht elektrophil zu substituieren ist und sich als Reaktionspartner für Synthesen zahlreicher neuer Fulven-Derivate bewährte [30].

6-Amino-fulven-aldehyde

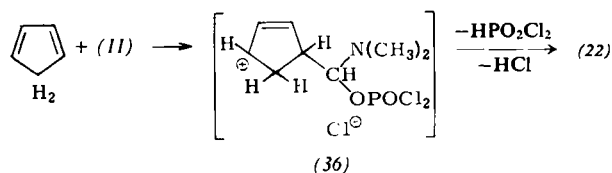
6-Dimethylamino-fulven (22) und seine Derivate zeichnen sich neben der ausgeprägten Bereitschaft zu nucleophilen Austauschreaktionen am C-Atom 6 besonders durch ihre hohe Reaktivität gegenüber elektrophilen Agentien aus. Bereits bei -60°C setzt sich (22) mit dem aus Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid (auch andere Säurehalogenide können eingesetzt werden) bereiteten Vilsmeier-Komplex (11) zum Immoniumsalz (31) um, das als Perchlorat oder Jodid isoliert werden



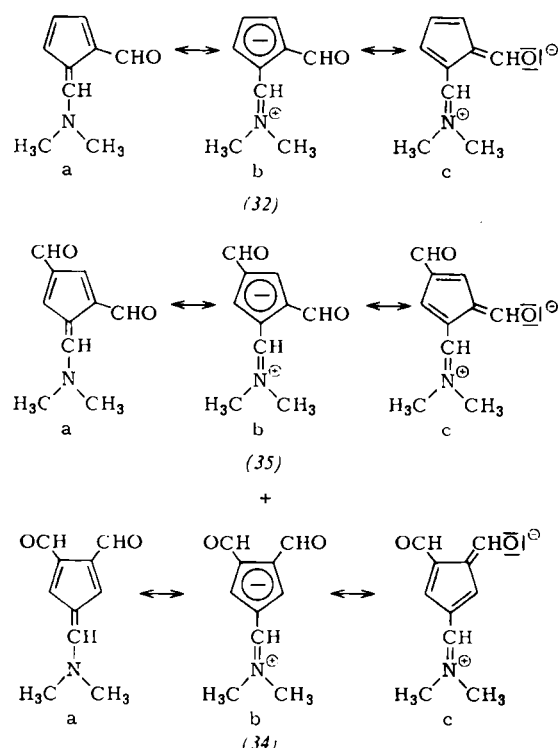
kann. Seine alkalische Hydrolyse führt zum 6-Dimethylamino-fulven-2-aldehyd (32) [29,33]. Bei 20°C reagiert das Fulven (22) rasch mit zwei Molekülen des Formylierungsreagens (11) unter Bildung des in hohem Maße mesomeriestabilisierten symmetrischen Bis-immoniumsalzes (33). Dessen alkalische Hydrolyse liefert den 6-Dimethylamino-fulven-3,4-dialdehyd (34), ein dem Dimethylamino-*o*-phthalaldehyd isomeres Fulven-Derivat. Daneben entsteht, offenbar in Abhängigkeit von den Hydrolysebedingungen in geringer Menge der isomere 6-Dimethylamino-fulven-2,4-dialdehyd (35).

[33] G. Ploß, Dissertation, Universität Marburg, 1961.

Beide Fulven-aldehyde lassen sich wesentlich einfacher unmittelbar aus Cyclopentadien und dem Vilsmeier-Komplex (11) gewinnen. So reagiert das cyclische 1,3-Dien schon bei -20°C mit dem elektrophilen Agens vermutlich zum Additionsprodukt (36), das unter Abspaltung je eines Mols Chlorwasserstoff und Dichlorphosphorsäure in das mesomeriestabilisierte Fulven (22)



übergeht. In einem zweiten, rasch folgenden Schritt wird das Fulven (22) in 2-Stellung elektrophil substituiert. Es bildet sich das Immoniumsalz (31), das oberhalb 0°C sogleich mit einem weiteren Mol des Vilsmeier-Komplexes (11) das Bis-immoniumsalz (33) in über 90 % Ausbeute liefert. Es besteht so die Möglichkeit, sowohl den Fulven-monoaldehyd (32) als auch besonders den Fulven-dialdehyd (34) oder deren Immoniumsalze unmittelbar aus Cyclopentadien, Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid, Phosgen, Thionylchlorid



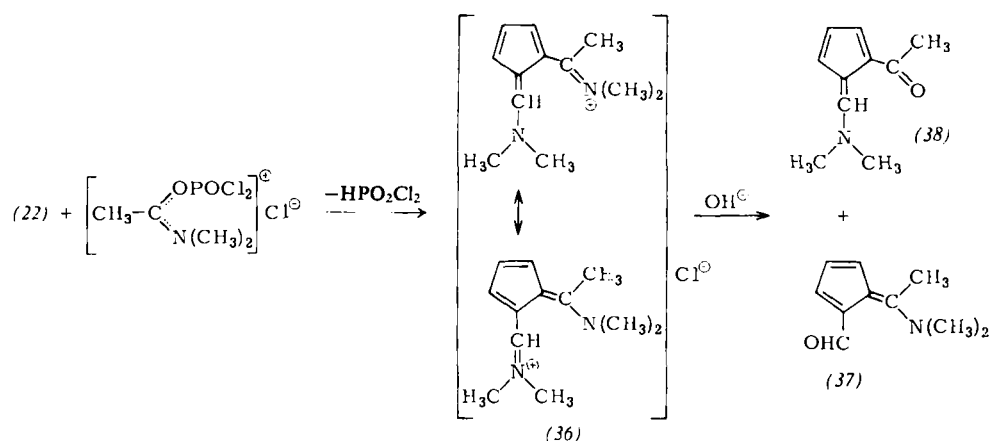
oder anderen Säurechloriden in guten Ausbeuten zu gewinnen. Auch ein- oder mehrfach alkylierte oder arylierte Cyclopentadiene sowie Inden reagieren in gleicher Weise unter Bildung der entsprechenden im fünfgliedrigen Ring substituierten 6-N,N-Dialkylamino-fulven-mono- und -dialdehyde [24,29,34].

Für diese Reaktion des Cyclopentadiens können an Stelle von Dimethylformamid auch andere N,N-Di-

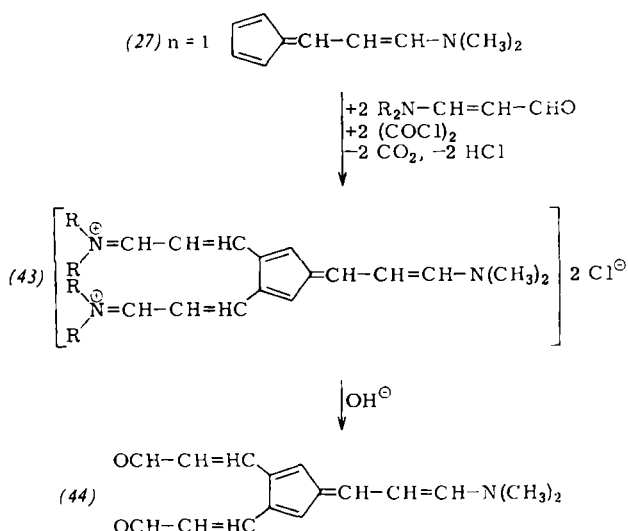
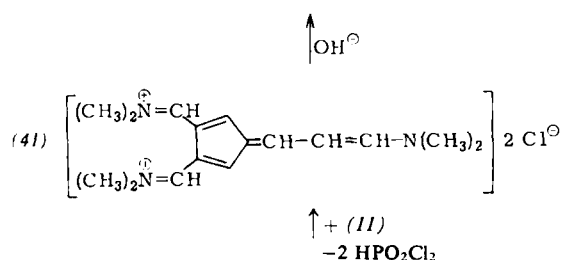
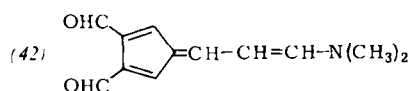
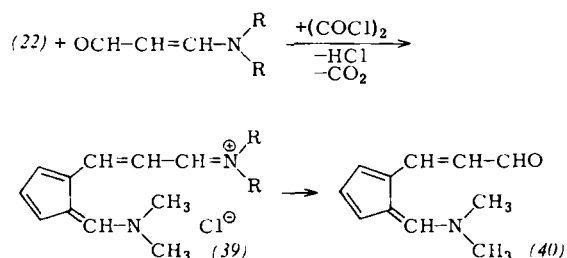
[34] Nachdem wir diese Ergebnisse mitgeteilt hatten [24], berichtete auch Z. Arnold, Coll. Czechos. chem. Commun. 25, 1313 (1960), über die Reaktion des Cyclopentadiens mit dem Vilsmeier-Komplex.

alkylformamide eingesetzt werden, nicht aber die Amide homologer Carbonsäuren [14, 24, 29]. Dagegen reagiert 6-Dimethylamino-fulven (22) glatt mit dem Vils-

z.B. den β -(N,N-Dialkylamino)-acroleinen, vereinigt sich (22) in Gegenwart von Oxalylchlorid zu Immoniumsalzen vom Typ (39), die sich zum 6-Dimethyl-

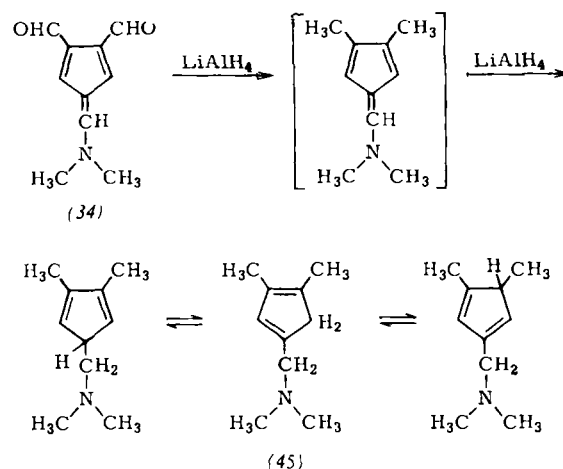


meier-Komplex aus N,N-Dimethylacetamid und Phosphoroxychlorid zum Immoniumsalz (36), dessen Hydrolyse zu einem Gemisch des Fulven-aldehyds (37) und -ketons (38) führt [30]. Mit vinylogen Säureamiden,



amino-fulven-2-prop-2'-en-1'-al (40) hydrolysieren lassen [35]. Auch die vinylogenen Amino-fulvene (27) sind noch der elektrophilen Substitution im fünfgliedrigen Ring zugänglich. So führt die Formylierung des Fulvens (27), $n = 1$, mit dem Vilsmeier-Komplex (11) unmittelbar zum roten Fulven-dialdehyd (42), und entsprechend liefert (27), $n = 1$, mit β -(N,N-Dialkylamino)-acroleinen und Oxalylchlorid das tiefrote Fulven-3,4-dipropenal (44). Dabei können ebenfalls die zunächst entstehenden Bis-immoniumsalze (41) und (43) als Jodide oder Perchlorate isoliert werden [35].

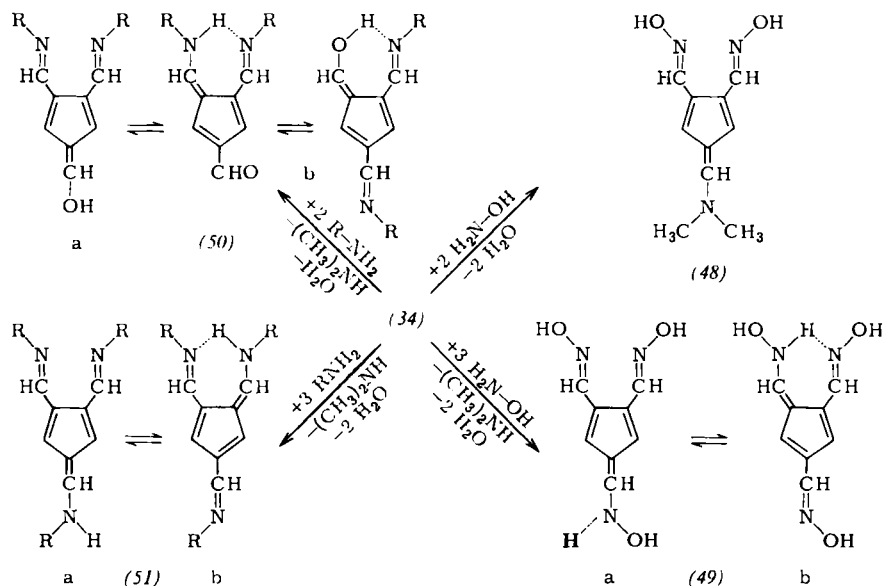
Alle diese neuen 6-Dialkylamino-fulven-aldehyde kristallisieren gut. Sowohl ihre gegenüber den aromatischen Aldehyden nach niedrigeren Frequenzen (1650 cm^{-1}) verschobenen Carbonyl-Valenzschwingungsbanden als auch ihre nur geringe positive Solvatochromie sprechen für eine stärkere Beteiligung der polaren Grenzstrukturen (32b,c), (34b,c) und (35b,c) am Grundzustand. In ihren chemischen Eigenschaften gleichen die Fulven-aldehyde, die auch als vinyloge Säureamide aufgefaßt werden können, nur wenig den ihnen isomeren aromatischen Aldehyden. Ihre Oxydation zu Fulven-carbonsäuren gelingt nicht. Die Reduktion des Dialdehyds (34) mit Lithiumalanat führt zum N,N-Dimethylaminomethyl-dimethyl-cyclopentadien



[35] M. Kreuder, Dissertation, Universität Marburg, 1961.

(45), d.h. ähnlich wie bei Säureamiden werden die beiden Carbonylgruppen unmittelbar zu Methylgruppen reduziert. Anschließend wird die exocyclische Doppelbindung reduziert [29, 33]. Gegenüber CH-aciden Verbindungen verhalten sich die Aldehyde (32) und (34) ähnlich dem p-Dimethylamino-benzaldehyd. So reagieren sie – besser ihre Immoniumsals (31) und (33) – z.B. mit Malonsäurediäthylester, Malodinitril und anderen Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen in Gegenwart basischer Kondensationsmittel zu Fulven-Derivaten der allgemeinen Formel (46) oder (47)

der Dimethylaminogruppe am C-Atom 6 das N-Hydroxyamino-fulven-dialdoxim (49a,b). Ähnlich reagieren (32) und (34) mit Hydrazin, Thiosemicarbazid und Isonicotinsäurehydrazid. Mit aliphatischen und aromatischen Aminen liefert der Dialdehyd (34) unter gleichzeitigem Austausch der Dimethylaminogruppe am C-Atom 6 Schiffsche Basen der allgemeinen Formel (50a,b) und (51a,b) [29, 33, 37]. Von ihnen dürfte den Strukturen (50b) und (51b) nach den IR- und NMR-Spektren dieser Verbindungen sowie aus energetischen Gründen das größere Gewicht zukommen [38].

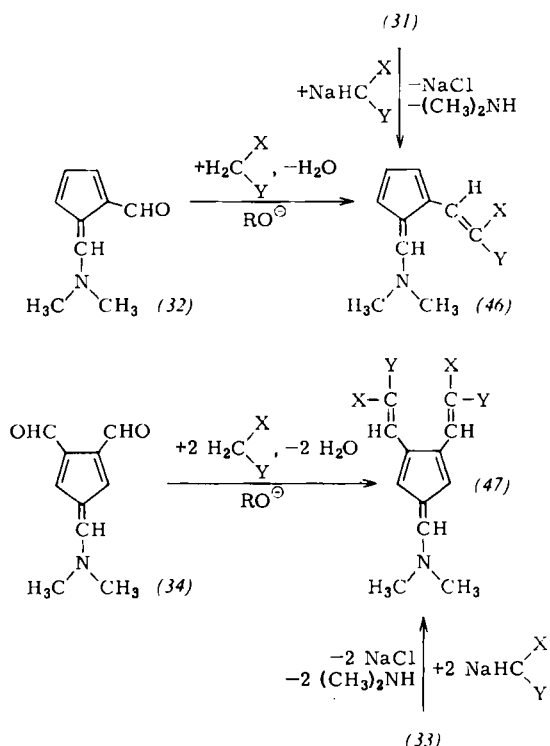


[29, 33, 36]. Mit Hydroxylamin bildet der Fulven-aldehyd (34) in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen das Dioxim (48) oder unter gleichzeitigem Austausch

6-Hydroxy-fulven-aldehyde

Wie das 6-Dimethylamino-fulven (22) reagieren dessen Mono- und Dialdehyd (32) und (34) am C-Atom 6 mit nucleophilen Agenten unter Austausch der Dimethylaminogruppe. Mit 2 N Natronlauge liefern diese Fulven-aldehyde bei 20 °C langsam, in der Wärme rasch die wasserlöslichen, beständigen Natriumsalze des Cyclopentadien-di- und -trialdehyds (52) und (53), die mit verdünnten Säuren leicht in die ihnen zugrundeliegenden, ebenfalls beständigen, gut kristallisierten 6-Hydroxy-fulven-aldehyde (54) und (55) übergehen. Beide Hydroxymethylen-Verbindungen vereinigen sich mit Aminen unter Rückbildung der entsprechenden 6-Amino-fulven-aldehyde [24, 29, 33].

Sowohl der leicht flüchtige 6-Hydroxy-fulven-2-aldehyd (54) als auch der Dialdehyd (55) zeichnen sich durch ihre starke Acidität aus. pK-Messungen ergaben für den Dialdehyd (55) einen Wert von 1.8 ± 0.1 , für den Monoaldehyd 4.5 ± 0.1 . Danach gleichen die Cyclopentadien-Derivate in ihrer Acidität den Mineralsäuren bzw. der Essigsäure [29, 33]. IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen beide Verbindungen als nahezu vollständig symmetrische Wasserstoffbrückensysteme im Sinne der Formeln (54) und (55a) erkennen [38]. In beiden Fulven-Derivaten dürfte die Tendenz zur Bildung eines π -Elektronensextetts im fünfgliedrigen Ring stark



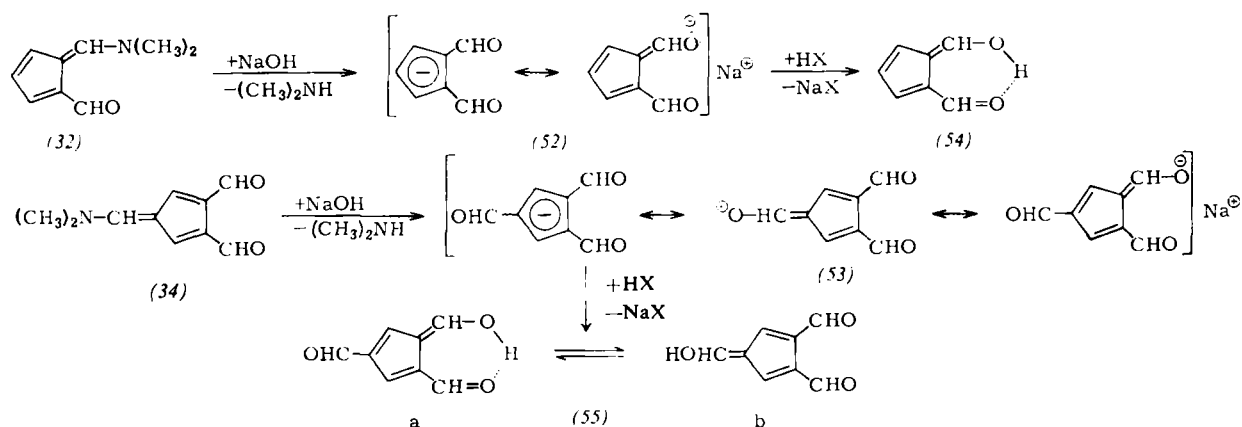
[36] R. Oda, T. Shono u. K. Nishida, J. chem. Soc. (Japan) 82, 1422 (1961).

[37] C. König, Dissertation, Universität Marburg, 1961.

[38] H. Musso, K. Hafner u. G. Ploß, unveröffentlicht.

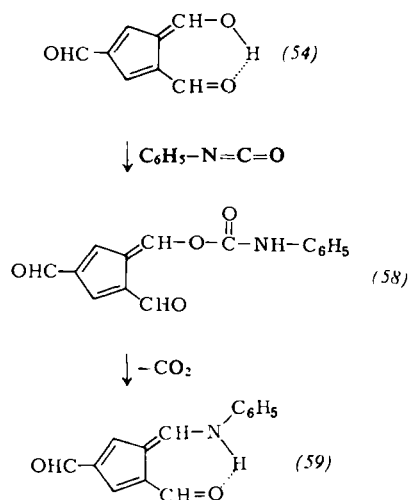
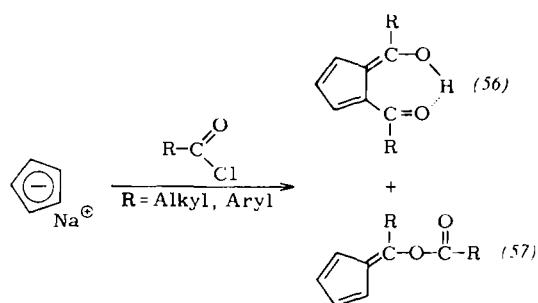
ausgeprägt sein und die sicher ebenfalls an der Mesomerie im Grundzustand beteiligte, gekreuzt konjugierte Fulvenstruktur weit überwiegen. In ihren Eigenschaften

Substitution des fünfgliedrigen Ringes. So koppelt (53) mit Diazoniumsalzen unter Bildung einer braunroten Verbindung. Diese ist nach dem IR-Spektrum nicht das



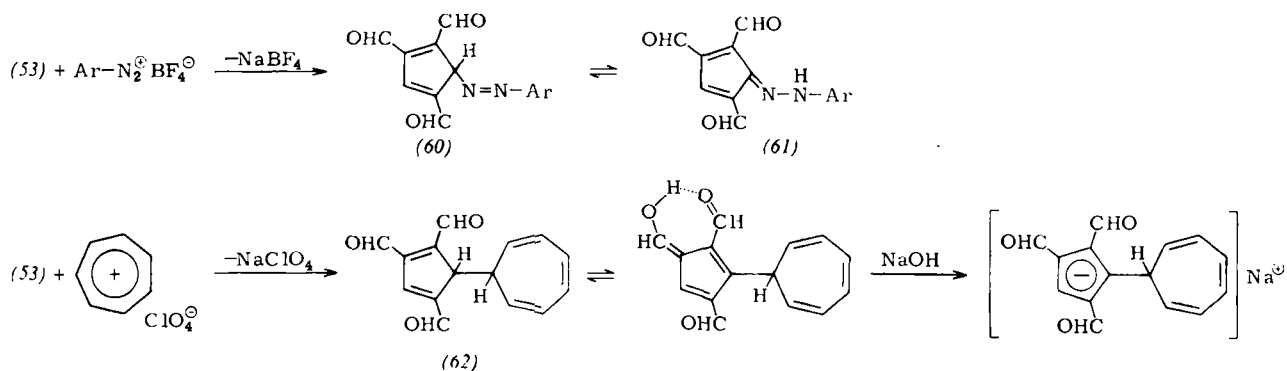
gleichen sie den bereits bekannten 2-Acyl-6-hydroxy-6-alkyl- bzw. -aryl-fulvenen vom Typ (56) [39], die bei der Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit Acylhalogeniden neben den o-Acylderivaten der monoacylierten

Primärprodukt der Kupplung (60), sondern vermutlich das mit diesem tautomere Hydrazon (61) des 2.3.5-Triformyl-cyclopentadienons.



Cyclopentadiene (57) entstehen. Wie diese geben die 6-Hydroxy-fulven-aldehyde mit Eisen(III)-chlorid intensiv grüne oder rote Farbreaktionen. Mit Phenylisocyanat reagiert der 6-Hydroxy-fulven-2-aldehyd (54) – wie andere Hydroxymethylen-Verbindungen – zum o-Carbanilid (58), das jedoch unmittelbar nach seiner Bildung unter Kohlendioxyd-Abspaltung in den 6-Anilino-fulven-dialdehyd (59) übergeht [29, 33]. Elektrophile Agentien reagieren mit dem Fulven-dialdehyd (55) unter

Auch die Alkylierung des Natriumsalzes des Triformyl-cyclopentadiens (53) führt zu im fünfgliedrigen Ring substituierten Fulven-Derivaten, So entsteht bei der



[39] W. J. Hale, J. Amer. chem. Soc. 34, 1580 (1912); W. J. Hale, ibid. 38, 2535 (1916); W. J. Linn u. W. H. Sharkey, ibid. 79, 4970 (1957); H. Dohm, Dissertation, Universität Marburg, 1958; R. Riemschneider u. M. Krüger, Mh. Chem. 90, 573 (1959).

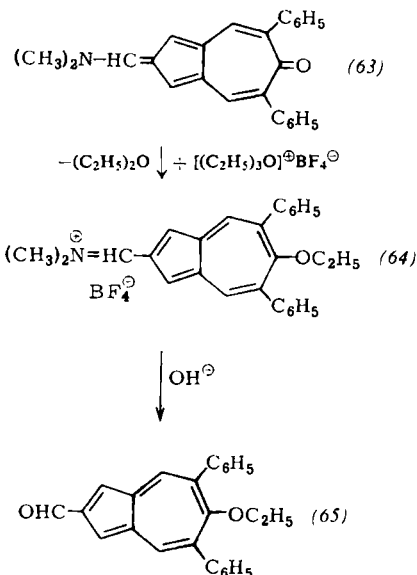
Umsetzung mit Tropylium-perchlorat der 6-Hydroxy-2-tropyl-fulven-3.4-dialdehyd (62), der leicht ein Natriumsalz bildet und als Dihydro-sesquifulven-Derivat ein gewisses Interesse besitzt [29, 33].

6-Amino- und 6-Hydroxy-fulven-aldehyde als Ausgangsstoffe für Synthesen bi- und tricyclischer konjugierter Ringsysteme

Sowohl die 6-Amino-fulven-mono- und -dialdehyde als auch die entsprechenden Hydroxyverbindungen reagieren mit geeigneten Partnern leicht unter Bildung neuer, den fünfgliedrigen Ring enthaltender, cyclisch konjugierter Systeme mit fulvenoider Struktur.

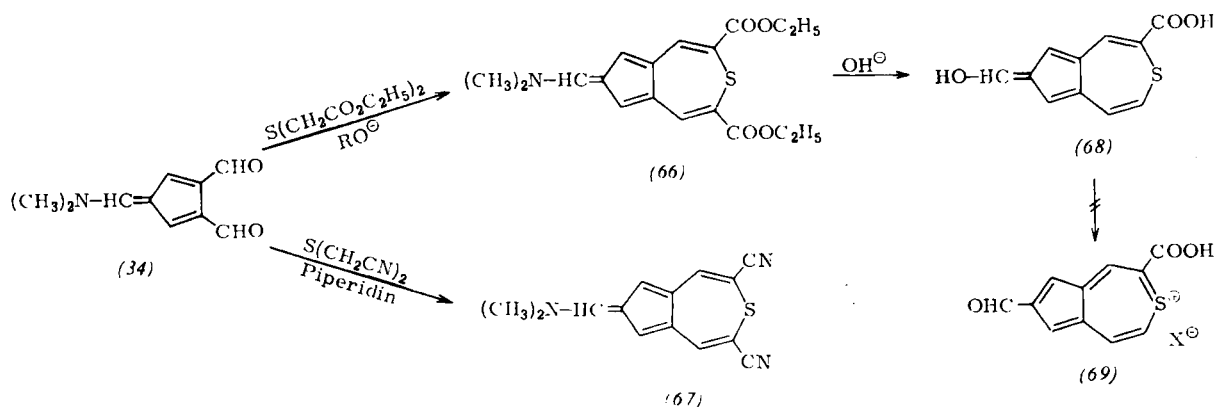
Azulene

Wie mit Malonsäure-Derivaten läßt sich der 6-Dimethylamino-fulven-3,4-dialdehyd (34) oder dessen Bis-immoniumsalz (33) auch mit Acetondicarbonsäure-diäthylester, Dibenzylketon oder Diäthylketon zu den bisher nicht zugänglichen, den Chinonmethiden ähnlichen, orangeroten Fulvenotropon-Derivaten vom Typ (63) kondensieren. Von diesen kann z. B. das „chinoide“ Azulen-Derivat (63), $R = C_6H_5$, durch Alkylierung mit Triäthylxonium-fluorborat leicht in das Immonium-Salz (64) überführt werden, dessen alkalische Hydrolyse in guter Ausbeute den blauen 5,7-Diphenyl-6-äthoxyazulen-2-aldehyd (65) liefert. Die Synthese dieses Azulens

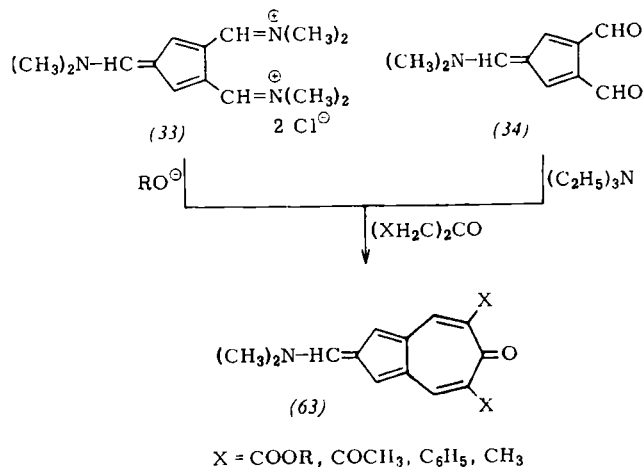


Thiepine

Auch mit Thiodiglykolsäure-diäthylester oder Thiodiacetonitril reagiert der Fulven-dialdehyd (34) in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel unter Bildung von



Derivats beweist zugleich die Struktur des Bisaldimmonium-Salzes (33), der Vorstufe des Fulvendialdehyds (34) [24, 29, 37].



Systemen mit fünf- und siebengliedrigem Ring, der rotbraunen Fulvenothiepin-Derivate (66) und (67). Damit eröffnet sich erstmals ein Weg in die Reihe der mit einem fünfgliedrigen Ring kondensierten Thiepine. Durch Einwirkung von methanolischer Kalilauge geht (66) unter Verseifung und Decarboxylierung in die Verbindung (68) über, die sich bisher jedoch nicht in das dem 1- oder 2-Thianaphthalinium-Ion [40] isomere, cyclisch konjugierte Sulfonium-Salz (69) umwandeln ließ [37].

5-Aza-azulen

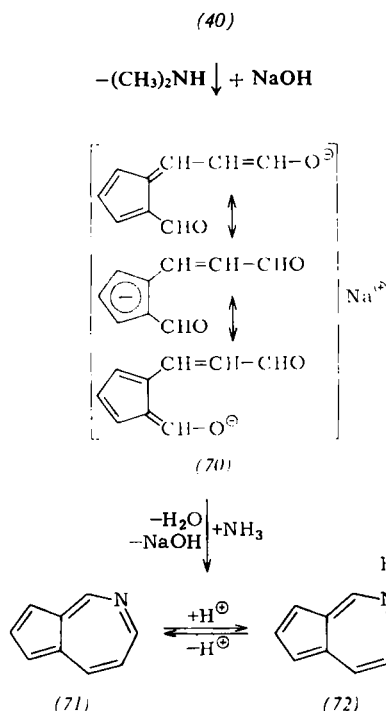
Ebenfalls zu neuartigen Azulen-Derivaten führt die Umsetzung des aus dem 6-Dimethylamino-fulven-2-prop-2'-en-1'-al (40) mit Natronlauge leicht zugänglichen Hydroxy-fulvens (70) mit wäßrigem Ammoniak. Dabei entsteht unmittelbar in 77 % Ausbeute das violette 5-Aza-azulen (71), dem als erstem Vertreter bicyclischer

[40] A. Lüttringhaus u. N. Engelhard, Chem. Ber. 93, 1525 (1960).

Azulene mit einem Heteroatom im siebengliedrigen Ring ebenso wie als Azepin-Derivat ein besonderes Interesse zukommt. Chemisch und physikalisch gleicht es sowohl dem carbocyclischen Azulen als auch dem Pyridin. Sein Absorptionsspektrum im ultravioletten und sichtbaren Gebiet ist – besonders in seiner Feinstruktur – dem des Azulens sehr ähnlich, jedoch sind die Absorptionsmaxima gegenüber denen des carbocyclischen Systems um ca. 35 m μ hypsochrom verschoben. Dies steht im Einklang

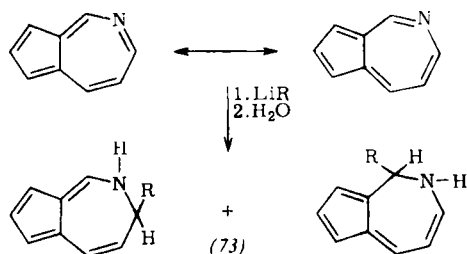
Pseudoazulene

Es ist lange bekannt, daß in cyclisch konjugierten Systemen beim Ersatz einer $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe durch Heteroatome mit freien Elektronenpaaren (Schwefel, Sauerstoff, NH -Gruppe) die cyclische Konjugation mehr oder weniger erhalten bleibt. So stehen z. B. die heterocyclischen Systeme (74) und (75) dem ihnen elektronenisostere Azulen nahe. Bereits *Armit* und *Robinson* [3,44], *Boyd* [45] sowie *Treibs* und Mitarbeiter [46] stellten polycyclische Verbindungen vom Typ (76) und (77) her, denen



mit theoretischen Voraussagen von *H. Kuhn* [41]. Mit Protonen oder Alkylierungsmitteln geht die Verbindung in das rote Azulen-immoniumsalz (72) über. Mit Basen reagiert dieses am Stickstoff protonierte 5-Aza-azulen unter Rückbildung des Grundkörpers. Erwartungsgemäß bewirkt die Protonierung oder Alkylierung des Stickstoffs – ebenso wie elektronegative Substituenten an C-5 oder C-7 des Azulens – eine weitere hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima [35,42].

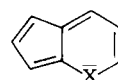
Nucleophile Agentien addieren sich wie beim Pyridin an die Azomethingruppe im siebengliedrigen Ring unter Bildung der entsprechenden Dihydro-Derivate (73) [43].



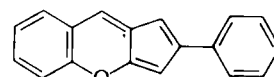
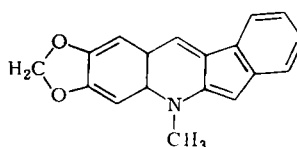
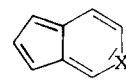
[41] *H. Kuhn*, persönliche Mitteilung; vgl. auch *H. Kuhn*, *Helv. chim. Acta* 34, 2371 (1951); *Chimia* 4, 203 (1950); *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* (Wien) 16, 169 (1958); 17, 404 (1959).

[42] *K. Hafner* u. *M. Kreuder*, *Angew. Chem.* 73, 657 (1961).

[43] *M. Kreuder*, unveröffentlicht.

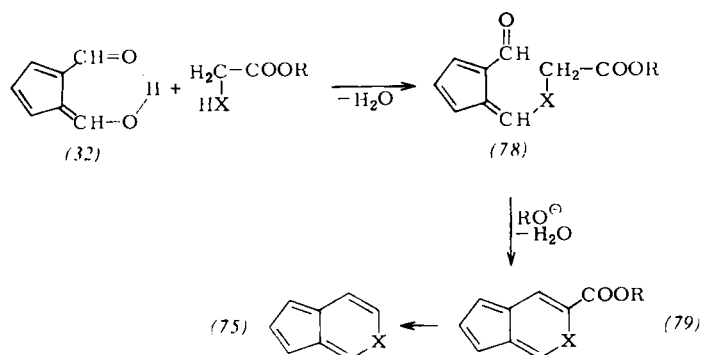


X = O, S, N-R



diese Pseudoazulene zugrundeliegen. In neuerer Zeit konnten *Anderson* und Mitarbeiter [47] sowie *Mayer* [48] einfache Vertreter dieser Verbindungsklasse, wie die beiden isomeren Thialene (74) und (75), X = S, und das N-Phenyl-azalen (75), R = N-C₆H₅, durch Dehydrierung der Octahydro-derivate gewinnen.

Sehr viel einfacher gelingt die Darstellung dieser Pseudoazulene aus 6-Hydroxy-fulven-2-aldehyd (32) nach dem



Syntheseprinzip: (32) \rightarrow (78) \rightarrow (79) \rightarrow (75). Zum Beispiel gelangt man durch Kondensation von (32) mit Sarkosin-äthylester zum Aminofulven (78) und erhält nach anschließendem intramolekularem Ringschluß unter dem Einfluß basischer Kondensationsmittel das Azalen-Derivat (79), X = N-CH₃. Die Ausbeute beträgt 76 % [37].

[44] *J. W. Armit* u. *R. Robinson*, *J. chem. Soc. (London)* 121, 827 (1922).

[45] *G. V. Boyd*, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 1978; 1959, 55.

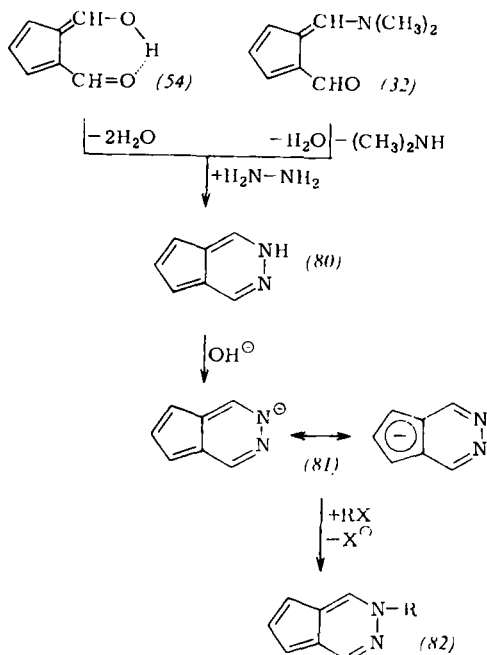
[46] *W. Treibs*, *W. Schroth*, *H. Lichtmann* u. *G. Fischer*, *Liebigs Ann. Chem.* 642, 97 (1961); *W. Treibs* u. *J. Beger*, *ibid.* 652, 192, 204, 212 (1962).

[47] *A. G. Anderson jr.*, *W. F. Harrison*, *R. G. Anderson* u. *A. G. Osborne*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 1255 (1959); *A. G. Anderson jr.* u. *W. F. Harrison*, *Tetrahedron Letters* 1960, No. 2, S. 11.

[48] *R. Mayer*, *Angew. Chem.* 69, 481 (1957); *R. Mayer* u. *U. Weise*, *Naturwissenschaften* 45, 312 (1958).

Dihydropyridazine

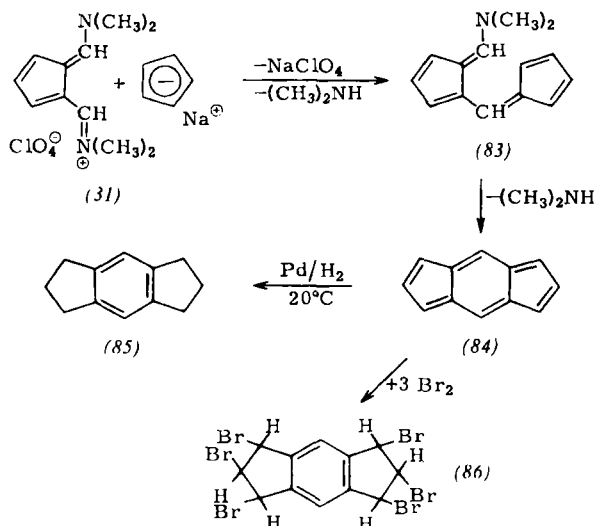
Ebenfalls durch eine einfache cyclisierende Kondensation erhält man aus 6-Dimethylamino- oder 6-Hydroxyfulven-2-aldehyd, (32) bzw. (54), mit Hydrazin das 2*H*-Cyclopenta[d]pyridazin (80), ein dem 5-Azaazulen isoelektronisches Ringsystem, von dem bisher



nur Derivate [39] bekannt wurden. Das bicyclische System bildet mit Basen leicht das durch cyclische Konjugation stabilisierte Anion (81), das z. B. als Natriumsalz isoliert werden kann. Mit Alkylierungsmitteln reagiert es unter Bildung von in 2-Stellung alkylierten Dihydropyridazin-Derivaten (82), die auch unmittelbar aus monosubstituierten Hydrazinen und (32) oder (54) zugänglich sind [33].

s-Indacen

Als jüngstes Glied der sich vom Fulven ableitenden Reihe nichtbenzoider, cyclisch konjugierter Systeme konnten wir – ausgehend vom Amino-fulven-aldehyd (32) – das bisher unbekannte s-Indacen (84) darstellen [49]. Durch Umsetzung des Aldimmonium-perchlorats (31) mit Cyclopentadien-natrium in Tetrahydrofuran entsteht bereits bei -40°C das 6-[6'-Dimethylamino-fulven-2'-yl]-fulven (83), das rasch – ebenfalls unter 0°C – eine intramolekulare Ringschlußreaktion unter Abspaltung eines weiteren Mols Dimethylamin eingeht. Der als rotes Öl isolierte, thermisch nicht sehr stabile, autoxydationsempfindliche Kohlenwasserstoff nimmt bei der schonenden katalytischen Hydrierung 3 Mol Wasserstoff auf unter Bildung des bereits bekannten s-Hydrindacens (85) [50]. Ebenfalls mit einem Übergang des chinoiden Systems (84) in das energetisch begünstigte benzoide s-Hydrindacen (85) verbunden, verläuft die Bromaddition, wobei das Hexabrom-s-hydrindacen (86) entsteht.



Wie das Heptalen [51] ist das s-Indacen (84), das zu dem noch unbekannten Pentalen [7] in naher Beziehung steht, ein nicht alternierender Kohlenwasserstoff mit zwölf π -Elektronen. In Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen verhält es sich mehr wie ein Cyclopolyolefin als wie ein nichtbenzoides, „aromatisches“ System.

Schluß

Die Diskussion über den „aromatischen Charakter“ hat in den letzten Jahren zu verschiedenen fruchtbaren theoretischen Überlegungen und Synthesen zahlreicher nichtbenzoider, cyclisch konjugierter Systeme Anlaß gegeben. Eine exakte Definition des Begriffs „Aromatizität“ hingegen war trotz systematischer und kritischer Studien von theoretischer und experimenteller Seite bisher nicht möglich. Fließende Übergänge zwischen ausgeprägt olefinischen und klassischen aromatischen Systemen erschweren eine Deutung des Phänomens und lassen hier eine strenge Klassifizierung wenig sinnvoll erscheinen. Dennoch erwiesen sich in jüngster Zeit bei Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und „aromatischem“ Charakter die cyclische Konjugation und Elektronendelokalisierungsenergie einer Verbindung zusammen mit deren chemischer Reaktivität als brauchbare Kriterien. Die oben mitgeteilten Ergebnisse bestätigen dies. Sie lassen am Beispiel der Fulvene und einiger sich von diesen ableitender carbo- und heterocyclischer Systeme die den benzoiden und nichtbenzoiden Verbindungen gemeinsamen Zusammenhänge zwischen Feinstruktur und chemischem Verhalten erkennen und zeigen darüber hinaus die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten des gekreuzt konjugierten Systems.

Für die großzügige Förderung unserer Untersuchungen danken wir sehr herzlich Prof. K. Ziegler, Prof. O. Bayer und dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie den Farbenfabriken Bayer, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und der Degussa.

Eingegangen am 14. November 1962 [A 266]

[49] E. Sturm, Diplomarbeit, Universität München, in Vorbereitung; R. D. Brown, J. chem. Soc. (London) 1951, 2391.

[50] R. T. Arnold u. E. Rondesvedt, J. Amer. chem. Soc. 67, 1265 (1945).

[51] H. J. Dauben u. D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 4659 (1961).