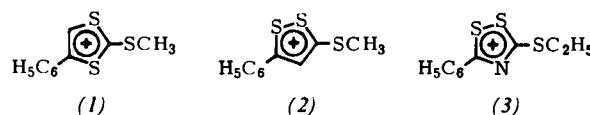


## Heterofulvalene und Azafulvene

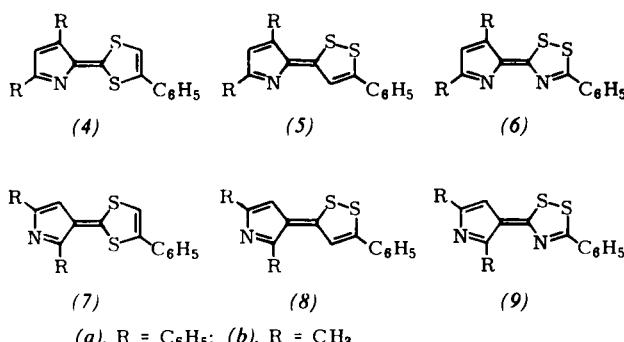
Von R. Gompper und R. Weiß<sup>[\*]</sup>

Die früher beschriebene<sup>[1]</sup> Synthese des 3-(1,3-Dithiolan-2-yliden)indolumperchlorats aus Indol und 2-Methylthio-1,3-dithiolanylium-methylsulfat stellt den Ausgangspunkt für einen einfachen Weg zu den bislang wenig untersuchten Heterofulvalenen und Azafulvenen<sup>[2]</sup> dar.

Die Umsetzung von Dimethyl- und Diphenylpyrrolen mit den Methylsulfaten von (1) und (2), hergestellt durch Erwärmen entsprechender Isotriithione und Trithione mit Di-



methylsulfat, und dem Fluoroborat von (3), hergestellt aus dem entsprechenden Azatrithion mit Triäthyloxoniumfluoroborat, liefert bei Raumtemperatur in Eisessig innerhalb weniger Minuten (bei den Diphenylpyrrolen ist 10 min Erhitzen zweckmäßig) tieffarbige Lösungen, aus denen auf Zusatz von 70-proz. Perchlorsäure kristallisierte Perchlorate der Heterofulvalene (4)–(9) ausfallen.

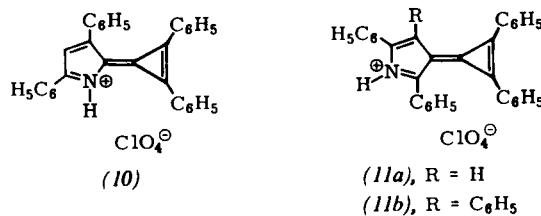


Die freien Fulvalene (5) und (6) kristallisieren aus den Lösungen der Perchlorate in Acetonitril auf Zusatz von Hünig-Base aus. (4a) läßt sich aus dem Perchlorat mit Hünig-Base in Äther gewinnen. (4b), (7b) und (8b) sind in Acetonitril einige Stunden, (9b) nur wenige Minuten haltbar.

Verb. [a]	Ausb. (%)	Fp ( °C)	$\lambda_{\text{max}}$ [b] (nm)	$\log \epsilon$	p [c]
(4a)		132	480	4,61	
(4a <sup>+</sup> )	67	241 [d]	500	4,83	
(4b)			416	4,55	0,51
(4b <sup>1</sup> )	89	240 [d]	432	4,52	0,51
(5a)		135	535	4,46	
(5a <sup>+</sup> )	40	220 [d]	517	4,59	
(5b)		130—132 [d]	482	3,93	0,50
(5b <sup>+</sup> )	88	256 [d]	476	4,21	0,49
(6a)		175	523	4,26	
(6a <sup>+</sup> )	51	245 [d]	515	4,41	
(6b)		119	468	4,13	0,50
(6b <sup>+</sup> )	40	245 [d]	462	4,35	0,50
(7b)			412	4,38	0,50
(7b <sup>+</sup> )	73	220 [d]	436	4,44	0,47
(8b)			580	3,96	0,49
(8b <sup>+</sup> )	45	255 [d]	468	4,23	0,49
(9b)					0,50
(9b <sup>+</sup> )	16	229 [d]	470	4,10	0,47

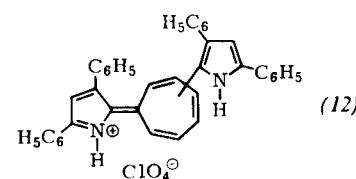
[a]  $(X^+)$  = Perchlorate. [b] In Acetonitril. [c]  $\pi$ -Bindungsordnung der zentralen C=C-Doppelbindung. [d] Unter Zersetzung.

Erhitzt man Di- und Triphenylpyrrole mit Methylthio-di-phenyl-cyclopropenylum-perchlorat in Eisessig oder mit Di-chlordiphenylcyclopropen in Acetonitril, so erhält man die Azatriafulvalenium-Salze (10), Fp = 222 °C (Zers.).



$\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 390 \text{ nm, log } \epsilon = 4,70; \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1835 \text{ cm}^{-1}, (1a)$ ,  
 $\text{Fp} = 235^\circ\text{C}$  (Zers.);  $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 372 \text{ nm, log } \epsilon = 4,18;$   
 $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1840 \text{ cm}^{-1}$  und (1b),  $\text{Fp} = 205^\circ\text{C}$  (Zers.);  
 $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 362 \text{ nm}$  (Schulter),  $\log \epsilon = 4,09$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1825 \text{ cm}^{-1}$  mit 79, 50 bzw. 59 % Ausbeute. Man kann sie zu den Azacalicenen (10'),  $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 384 \text{ nm, log } \epsilon = 4,63$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1835 \text{ cm}^{-1}, (1a')$ , zersetzliches rotes Öl und (1b'), dunkelrote Lösung, deprotonieren, (10) und (1a) mit Hünig-Base in Methylchlorid, (1b) mit K-tert.Butoxid in Dimethylformamid.

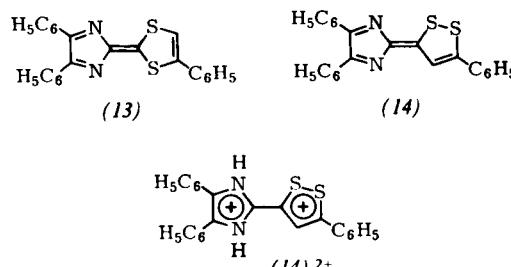
Die Einwirkung von Tropyliumperchlorat auf 2,4-Diphenylpyrrol ergibt unter verschiedenen Bedingungen mit ca. 15% Ausbeute stets ein 1:2-Addukt, das sich als Perchlorat (12),  $\text{Fp} = 282^\circ\text{C}$  (Zers.);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 554\text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,83$ , isolieren lässt. Die freie Base erhält man aus (12) mit Hünig-Basen-



( $F_p = 279^\circ C$ ;  $\lambda_{max}^{CH_3CN} = 520 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,67$ ). Mit K-tert.Butoxid liefert (12) ein rotviolettes Anion.

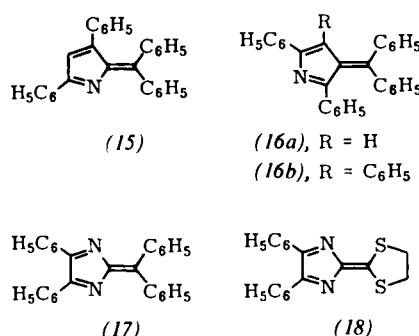
Durch Umsetzung von Pyrrolen und Indolen mit den Benzoderivaten der Kationen (1)–(3) gelangt man zu Benzoheterofulvalenen.

Überraschend glatt reagiert das Na-Salz des 4,5-Diphenylimidazols, hergestellt durch Erhitzen von Diphenylimidazol mit NaH in Benzol unter Zusatz von etwas Diglyme, mit (1) und (2) in siedendem Benzol zu den Diaza-dithia-fulvalenen (13) (rote Nadeln,  $F_p = 210^\circ\text{C}$ , Ausbeute 35 %) und (14),



( $F_p = 205^\circ C$ ;  $\lambda_{max}^{CH_3CN} = 565 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,60$ ; Ausbeute 49%). (14) bildet ein Perchlorat [ $F_p = 280^\circ C$  (Zers.);  $\lambda_{max}^{CH_3CN} = 520 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,57$ ]; mit überschüssiger Perchlorsäure entsteht das Dikation (14)<sup>2+</sup> ( $\lambda_{max}^{CH_3CN-HClO_4} = 460 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,40$ ). Analog verhält sich (13).

Di- und Triphenylpyrrole setzen sich mit Benzophenon-dichlorid in Acetonitril bei Raumtemperatur zu den Azafulvenen (15) und (16) um, die als Perchlorate isoliert werden

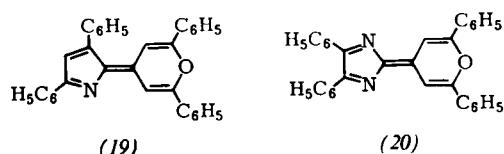


und sich mit Hünig-Base deprotonieren lassen. In Gegenwart von zwei Äquivalenten NaH reagiert auch 4,5-Diphenylimidazol in siedendem Benzol mit Benzophenondichlorid zum Tetraphenyldiazafulven (17), das schon auf anderem Weg synthetisiert worden ist<sup>[3]</sup>, und mit 2-Methylthio-1,3-dithiolyium-methylsulfat zum 6,6-Dithiodiazafulven (18).

Verb. [a]	Ausb. (%)	Fp (°C)	$\lambda_{\max}$ [b] (nm)	log ε
(15)			380	4,20
(15 <sup>+</sup> )	62	265 [c]	300–500 [d]	
(16a)		187	466 347	3,60 4,12
(16a <sup>+</sup> )	80	226 [c]	550 374	3,76 4,21
(16b)	55	208	300–450 [d]	ca. 4
(17)	30	174	410	4,52
(18)	30	235		

[a] (X<sup>+</sup>) = Perchlorat. [b] In Acetonitril. [c] Unter Zersetzung.  
[d] Breite Bande.

Durch Erhitzen in Benzol mit 4-Methylthio-2,6-diphenylpyrylium-perchlorat in Gegenwart von einem Äquivalent NaH lässt sich 2,4-Diphenylpyrrol in das O-Analogon (19) eines Sesquisfulvalens umwandeln [Fp = 173 °C;  $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} =$



490 nm, log ε = 4,64; Ausbeute 69 %. Perchlorat: Fp = 306 °C (Zers.);  $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 499$  nm, log ε = 4,78]. Auf dieselbe Weise erhält man (20) aus 4,5-Diphenylimidazol [Fp = 227 bis 228 °C;  $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 550, 518$  nm. Perchlorat: Fp = 277 °C (Zers.);  $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 507$  nm. Dikation:  $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4}$  450 nm.

Eingegangen am 22. Januar 1968 [Z 715]

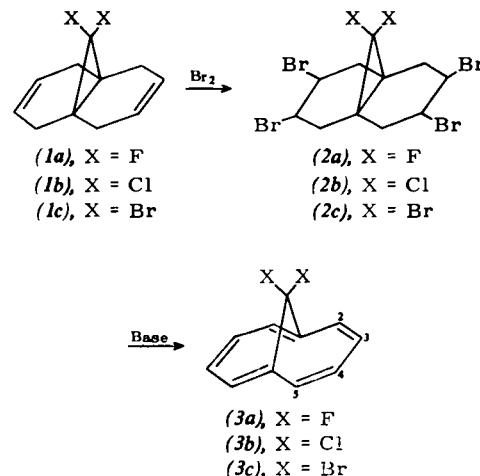
[\*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. R. Weiß  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23

- [1] R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965).  
[2] Vgl. W. Rohr u. H. A. Staab, Angew. Chem. 77, 1077 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1073 (1965); U. Mayer, H. Baumgärtel u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 303 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 311 (1966); Tetrahedron Letters 1966, 5221; H. Behringer u. U. Türck, Chem. Ber. 99, 1815 (1966).  
[3] J. H. M. Hill, J. org. Chemistry 32, 3214 (1967).

## 11,11-Dihalogen-1,6-methano-[10]annulene als Dihalogencarben-Überträger

Von V. Rautenstrauch, H.-J. Scholl und E. Voge/[\*]

Brückensubstituierte 1,6-Methano-[10]annulene beanspruchen Interesse als potentielle Generatoren für Carbene (thermische Fragmentierung in Naphthalin und Carben) und als Ausgangsverbindungen für die Präparierung von Benzocyclopropenen mit Substituenten am Methylen-Kohlenstoffatom<sup>[1]</sup>. Eine Carben-Fragmentierung von 1,6-Methano-[10]annulen<sup>[2]</sup> scheint am ehesten möglich, wenn das zu bildende Carben durch zwei Halogenatome stabilisiert ist. Diese Mitteilung befasst sich mit der Synthese und dem thermischen Verhalten von 11,11-Difluor-, 11,11-Dichlor- und 11,11-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (2a)–(3c).



Die genannten 11,11-Dihalogen-1,6-methano-[10]annulene wurden erhalten, indem die jeweiligen Addukte (1a)–(1c) von Dihalogencarbenen<sup>[3]</sup> an die zentrale Doppelbindung von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin bromiert und die hierbei gebildeten Tetrabromide (2a)–(2c) (vermutlich Gemische von Stereoisomeren) der Einwirkung von Basen unterworfen wurden.

Das Tetrabromid (2a) ließ sich durch Erhitzen mit methanolischem Kaliumhydroxid glatt dehydrobromieren, wobei 11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulen (3a) mit 80 % Ausbeute als stabile gelbe Verbindung vom Fp = 122–123 °C anfiel. Die Struktur von (3a) folgt aus den spektralen Daten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) findet sich erwartungsgemäß ein AA'BB'-System bei relativ tiefem Feld, zentriert bei  $\tau = 2,92$  ( $\tau_{2,5} = 2,83$ ,  $\tau_{3,4} = 3,02$ ;  $J_{23} = 9,8$ ,  $J_{34} = 8,9$ ,  $J_{24} = -0,2$  und  $J_{25} = 1,3$  Hz)<sup>[4]</sup>, während im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ein Signal bei +126,2 ppm (bezogen auf CCl<sub>3</sub>F, extern) erscheint<sup>[5]</sup>. Das UV-Spektrum [Maxima bei 253 ( $\epsilon = 64000$ ), 293 (5850), 380 (590), 389 (790), 398 (850) und 409 nm (535), in Cyclohexan] ist bis auf die Feinstruktur besitzende längstwellige Bande, die erhöhte Extinktion aufweist, nahezu deckungsgleich mit dem Dreibanden-Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulens<sup>[6]</sup>. (3a) zeigt nur geringe Bereitschaft zu Diels-Alder-Reaktionen, ein Indiz dafür, daß die Energieschwelle, die (3a) von der valenzisomeren Norcaradienform (4) trennt, verhältnismäßig hoch ist.

Dehydrobromierungsversuche an (2b) ergaben 11,11-Dichlor-1,6-methano-[10]annulen (3b), gelbe Kristalle vom Fp = 104–107 °C (Zers.), mit ca. 6 % Ausbeute, wenn als Base 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en<sup>[7]</sup> (0 °C) verwendet wurde. Das NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von (3b) zeigt ein nur schwach aufgelöstes AA'BB'-System bei  $\tau = 3,06$ , das nicht analysierbar ist. Im UV-Spektrum [Maxima bei 256 ( $\epsilon = 33900$ ), 280 (4720) und 388 nm (570), in Cyclohexan] beobachtet man analoge Banden wie im Spektrum von (3a), doch ist die Extinktion der beiden kürzerwelligen Banden beträchtlich reduziert. Möglicherweise ist dieser Extinktions-