

CARL HEINZ SCHMIDT

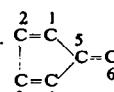
## Über heterocyclische Fulvene, I

SYNTHESEN DES 6-FURYL-(2)-FULVENS \*)  
UND ZWEIER VINYLEN-HOMOLOGEN<sup>1)</sup>Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Aachen  
(Eingegangen am 27. Dezember 1956)

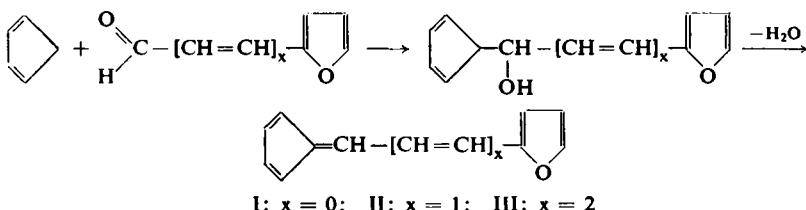
Die Reindarstellung von 6-Furyl-(2)-fulven und seiner zwei nächsthöheren Vinylen-Homologen, die alle durch große Unbeständigkeit ausgezeichnet sind, wird beschrieben.

Seit der Entdeckung der Fulvene durch J. THIELE sind über 50 Jahre verflossen, ohne daß etwas über Versuche zur Darstellung des dem Phenylfulven<sup>2)</sup> isologen heterocyclischen Furylfulvens bekannt geworden ist, obwohl es sicherlich nicht an Versuchen hierzu gefehlt hat, da die entsprechenden Kondensationen mit Furfurol in der Inden-<sup>3a)</sup> und Fluoren-Reihe<sup>3b)</sup> schon lange bekannt sind.

Es gelang, aus Furfurol und Cyclopentadien bei Raumtemperatur mit katalytischen Mengen Diäthylamin 6-Furyl-(2)-fulven (I) in 46-proz. Ausbeute in Form karminroter Kristalle vom Schmp. 39–40° zu gewinnen \*\*). Das neue Fulven läßt sich i. Vak. unzersetzt destillieren und besitzt die für Fulvene charakteristische schnelle Autoxydations- und Polymerisationsfähigkeit<sup>4)</sup>. Dagegen ließ sich kein definiertes Brom-Additions- oder Substitutionsprodukt fassen, auch bildete sich kein Pikrat<sup>5)</sup> und keine

\*) Bezifferung nach C. A. (im Beilstein wird das C-Atom 6 mit  $\omega$  bezeichnet).<sup>1)</sup> Eine vorläufige Mitteilung zu dieser Arbeit erschien in Angew. Chem. 68, 491 [1956].<sup>2)</sup> J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 666 [1900].<sup>3)</sup> a) H.-M. WÜEST, Liebigs Ann. Chem. 415, 318 [1918]; b) F. HENLE, ebenda 347, 302 [1906]; c) B. PULLMANN und G. BERTHIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229, 717 [1949]; F. BECKER, Angew. Chem. 65, 99 [1953].<sup>\*\*)</sup> Die Leichtigkeit, mit der Furfurol zu Fulvenen kondensiert, nimmt vom Cyclopentadien über Inden zum Fluoren ab, da infolge der Annelierung die Symmetrie und Hyperkonjugation<sup>3c)</sup> der betr. Ionen sinkt. Bei der Kondensation des Furfurols mit Inden ist Erhitzen mit 28-proz. methanol. Kalilauge in Methanol erforderlich, während die analoge Reaktion mit Fluoren Erhitzen mit Natriumäthylat in absolut. Äthanol erfordert.<sup>4)</sup> C. ENGLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 18, 945 [1912]; C. ENGLER und W. FRANKENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2933 [1901]; a) E. P. KOHLER und J. KABLE, J. Amer. chem. Soc. 56, 2756 [1934]; b) 57, 917 [1935]; K. ALDER, F. W. CHAMBERS und W. TRIMBORN, Liebigs Ann. Chem. 566, 27 [1950]; J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 851, 3359 [1900]; J. THIELE und F. HENLE, Liebigs Ann. Chem. 347, 290 [1912]; G. S. WHITBY und M. KATZ, J. Amer. chem. Soc. 50, 1160 [1928].<sup>5)</sup> J. THIELE und K. MERCK, Liebigs Ann. Chem. 415, 257 [1918]; R. KUHN und A. WINTERSTEIN, Helv. chim. Acta 11, 116, 144 [1928]; A. SIEGLITZ und H. JASSOY, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2032 [1922]; E. D. BERGMANN und Mitarbb., Bull. Soc. chim. France 1951, 669; G. WITTIG und G. PIEPER, Liebigs Ann. Chem. 558, 209 [1947].

andersartig gefärbte Lösung mit Antimontrichlorid<sup>6)</sup>. Mit Spuren von Salzsäure in Eisessig entstand sofort ein voluminöser grünlich weißer Niederschlag.



Die für die Fulvensynthesen im allgemeinen gebräuchlichen Kondensationsmittel<sup>7)</sup>, wie alkoholische oder wäßrige Kalilauge oder Natriumalkoholat erwiesen sich als ungeeignet, da die Reaktion dabei von explosionsartiger Heftigkeit sein kann und sich das gebildete Fulven infolge der einsetzenden Polymerisation der Isolierung weitgehend entzieht.

Die experimentellen Werte der Mol.-Refraktion ( $MR$ ) sind erheblich größer als die berechneten. Die hohe Exaltation ( $EM_D$ ) röhrt von der Polarisation des Moleküls her, die sich auch gemäß der Theorie der polaren Struktur der Fulvene im Dipolmoment<sup>8)</sup> — es besteht Mesomerie zwischen den beiden nachstehenden Grenzzuständen —



und seiner Fähigkeit, mit  $\text{LiAlH}_4$  zu reagieren, ausdrückt\*\*).

6-Furyl-(2)-fulven wurde schon 1952 in einer Arbeit von J. H. DAY und J. C. LUKMAN<sup>9)</sup> erwähnt. Doch dürfte es sich bei der Substanz dieser Autoren nach den physikalischen Daten und dem UV-Spektrum (Abbild. 1) im wesentlichen um Furfurol gehandelt haben, das durch einen geringen Gehalt an 6-Furyl-(2)-fulven orange gefärbt war.

<i>Eigene Befunde</i>	<i>Angaben von Day<sup>9)</sup></i>
dunkelrote Kristalle	orange
Schmp. 39—40°	—
Sdp. <sub>25</sub> 91°	Sdp. <sub>25</sub> 70—72°
UV-Absorption: $\lambda_{\max} \sim 345 \text{ m}\mu$	$\lambda_{\max} \sim 273; 280$ bzw. $\sim 353; 345 \text{ m}\mu$
Brechungsindex $n_D^{20}$ : 1.955	$n$ 1.5845
Dichte $d_4^{20}$ : 1.1591	
$MR_D$ ber.: 60.30 $MR_D$ exp.: 43.28	
$EM_D$ : 17.0	
Dipolmoment $\mu$ = 1.68 D	

6) H. v. EULER und H. WILLSTAEDT, C. A. 23, 4465 [1928]; H. WILLSTAEDT, ebenda 28, 3719 [1934]; E. P. KOHLER und J. KABLE, I. c.<sup>4a)</sup>.

7) C. CANDEA und E. MACOVSKY, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1761 [1936].

8) Herrn Prof. Dr. R. MECKE und Herrn Doz. Dr. W. LÜTTKE vom Institut für Physikal. Chemie der Universität Freiburg i. Br. danke ich bestens für die bereitwillige Durchführung der Messungen und ausführliche Besprechung des IR-Spektrums.

\*\*) Siehe II. Mitteil. (erscheint demnächst in dieser Zeitschrift).

9) Ohio J. Sci. 52, 335 [1952]; C. A. 47, 8658 [1953].

Wie aus der Absorptionskurve<sup>10)</sup> ersichtlich ist, besitzt das vom Verfasser hergestellte 6-Furyl-(2)-fulven eine charakteristische Absorptionsbande bei 340–350 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.45$ ).

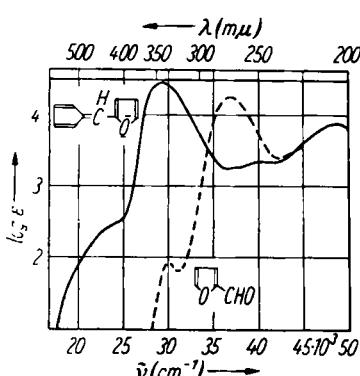


Abbildung. 1 UV-Absorption des 6-Furyl-(2)-fulvens (—) in Äthanol bei 20° (Konz.  $10^{-4}$ ) und des Furfurols (---)

dieses Spektrum aber noch eine ausgeprägte Bande um 280 m $\mu$  auf, die vermutlich in Übereinstimmung mit den für das Präparat angegebenen anderen physikalischen Daten auf beigemengtes Furfurol zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Fulvenen<sup>11)</sup>, in deren Absorptionsspektren außer der langwelligeren Bande noch eine weitere zwischen 250 und 280 m $\mu$  vorhanden ist, weist das Absorptionsspektrum des 6-Furyl-(2)-fulvens letztere Bande nicht auf.

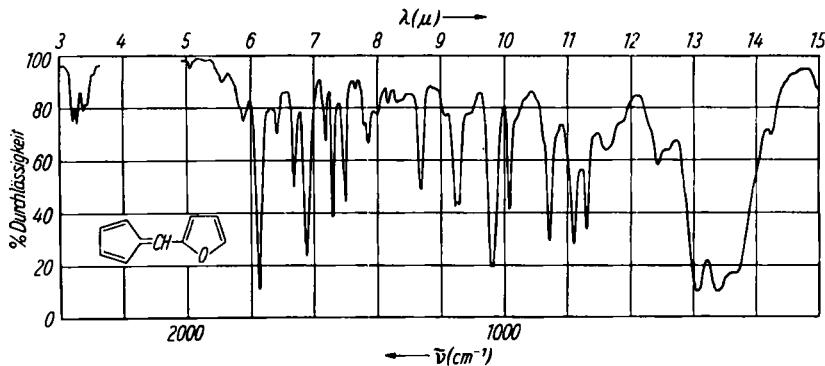


Abbildung. 2. IR-Spektrum des 6-Furyl-(2)-fulvens (Konz.: rein, flüssig; Schichtdicke: capillar)

<sup>10)</sup> Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE und Herrn Doz. Dr. V. ZANKER vom Physik.-Chem. Inst. der T. H. München danke ich sehr für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, eine erneute UV-Messung der Substanz bis in den sichtbaren Bereich durchführen zu lassen. Die erste Messung wurde von Herrn Dr. DRÖBEL, Org.-Chem. Institut der T. H. Aachen, durchgeführt. Ferner danke ich Herrn Doz. Dr. H. DANNEBERG, Max-Planck-Institut für Biochemie, München, für anregende Diskussionen zur Auswertung der UV-Spektren.

<sup>11)</sup> Vgl. E. D. BERGMANN, The Fulvenes, S. 103 in Cook, Progress in Organic Chemistry 3 [1955]; Butterworths Scientific Publications, London.

Einen weiteren Beweis für die Konstitution I liefert das IR-Spektrum<sup>8)</sup> (Abbildung. 2). Dieses läßt sich in vieler Hinsicht aus den bekannten IR-Spektren der Ausgangskomponenten superponieren; etliche Banden sind in den Spektren des Furfurols und des Cyclopentadiens nicht oder nur in etwa vorhanden — ein Beweis dafür, daß ein neues Molekül gebildet worden ist.

Die Bande bei  $6,14\text{ }\mu$  ( $1629\text{ cm}^{-1}$ ) kann mit einiger Sicherheit der Valenzschwingung der exocyclischen C=C-Doppelbindung am Cyclopentadienring des 6-Furyl-(2)-fulven-Systems zugeschrieben werden; man muß sich allerdings darüber im klaren sein, daß diese Eigenschwingung sehr stark mit den benachbarten Ringschwingungen [z. B.  $6,42\text{ }\mu$  ( $1557\text{ cm}^{-1}$ ),  $6,69\text{ }\mu$  ( $1495\text{ cm}^{-1}$ ),  $6,89\text{ }\mu$  ( $1451\text{ cm}^{-1}$ )] koppelt, so daß man nur mit recht grober Näherung eine Zuordnung zur semicyclischen C=C-Valenzschwingung treffen kann. Im übrigen müßte dies durch direkte Messungen am Fulven selbst oder seinen einfachen Homologen bestätigt werden.

Insgesamt steht der spektroskopische Befund durchaus im Einklang mit der Struktur I.

Die Synthese der beiden nächsthöheren vinylenhomologen Furylfulvene gelang auf ähnlichem Wege, jedoch erwiesen sich hierbei Diäthylamin oder Piperidin als Katalysatoren erstaunlicherweise als unwirksam. Erst bei Anwendung stärkerer Basen, wie alkoholischer KOH oder NaOH, gelangen die Kondensationen des Cyclopentadiens mit  $\beta$ -[Furyl-(2)-]acrolein zum 3-Cyclopentadienyldien-1-[furyl-(2)-]propen (II) und mit 5-[Furyl-(2)-]pentadienal zum 5-[Cyclopentadien-(2,4)-yliden-(1)]-1-[furyl-(2)-]pentadien-(1,3) (III).

Bei II wird bei Verwendung von Diäthylamin als Katalysator anscheinend die intermedial gebildete Fulvanolstufe<sup>12)</sup> nicht überschritten; bei Zugabe des Amins zur methanolischen Lösung der Komponenten tritt allmählich Rotfärbung ein, und nach etwa 1 Stde. erwärmt sich der Ansatz auf maximal  $45^\circ$ . Jedoch scheidet sich, im Gegensatz zum Furylfulven, unter denselben Bedingungen, auch nach mehrtägigem Stehenlassen, kein Kondensationswasser ab.

Die beiden Fulvene sind außerordentlich lufempfindliche, rasch polymerisierende dunkelbraunrote bis schwarzrote Stoffe (Zunahme des bathochromen Effektes durch Erhöhung der Zahl der aliphatischen Äthylchromophore), die sich ebenfalls in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht lösen.

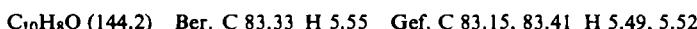
Frau Prof. LIPP bin ich durch die Ermöglichung der Arbeiten, sowie Herrn Ob.-Ing. E. MELIN für stete Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**6-Furyl-(2)-fulven(I):** Zu einer Lösung von 40 g Cyclopentadien und 60 g Furfurol, beide frisch destilliert, in 50 ccm Methanol gibt man 2 ccm reines Diäthylamin. Es tritt sofort Gelb- und bald Dunkelrotfärbung ein. Der Ansatz erwärmt sich nach etwa 1 Stde. auf ca.  $40^\circ$ , nach etwa 2 Stdn. trennt sich die Lösung infolge Ausscheidung von Wasser in 2 Schichten. Nach zweitägigem Stehenlassen versetzt man im Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelt durch und hebt die überstehende wäßrige, hellbraune Schicht ab. Nachdem man diese Operation noch zweimal wiederholt hat, wird das zurückbleibende schwarzrote Öl ohne weitere Trocknung sofort i. Vak. unter Stickstoff destilliert: zuerst an der Wasserstrahlpumpe

<sup>12)</sup> Thèses du Doktorat par M. Ch. COURTOT, Nancy 1915.

im siedenden Wasserbad, bis kein Wasser mehr übergeht, alsdann an der Ölspülung. Nach einem Vorlauf (etwa 10 g) von durch flüchtiges Fulven rotgefärbtem Furfurol und Dicyclopentadien destilliert zwischen etwa 90–120°/3 Torr I als dunkelrotes Öl über, das in der eisgekühlten Vorlage sofort kristallin erstarrt. Der Kolbenrückstand besteht aus etwa 35 g eines braunschwarzen, spröden Harzes. Nach wiederholter Destillation siedet die Substanz bei 91°/2 Torr. Aus Petroläther erhält man karminrote Kristalle vom Schmp. 39–40°. Die Verbindung besitzt einen eigentümlichen, an Azobenzol erinnernden, intensiven Geruch und ist in allen organischen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich; es gelang z. B. nicht, in Benzol eine gesättigte Lösung herzustellen. Ausb.: 40 g (46% d. Th., bezogen auf Cyclopentadien).



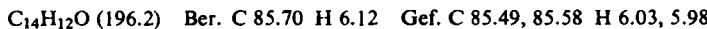
An der Luft wandelt sich I innerhalb von etwa 2 Tagen in ein gelbbraunes oder rotes unlösliches Harz um, das beim Erhitzen um 360° langsam verkohlt, ohne zu schmelzen. Ebenso scheidet sich aus alkoholischer oder benzolischer Lösung der Substanz bei Raumtemperatur allmählich ein hellbraunes, pulverförmiges Polymerisat ab. Unterhalb von –20° und unter Stickstoff aufbewahrt, ist I etwa 14 Tage ohne wesentliche Zersetzung haltbar.

Bei einem Versuch, die Kondensation von Cyclopentadien mit Furfurol ohne Lösungsmittel durchzuführen, bildete sich kein Furylfulven. Ein Ansatz von 34 g Cyclopentadien, 50 g Furfurol und 2 ccm Diäthylamin, der nach 4 Tagen aufgearbeitet wurde, ergab bei der Vak.-Destillation eine Fraktion eines bei 130–132°/3 Torr siedenden hochviscosen roten Öls (etwa 6 g), die noch nicht näher untersucht wurde, jedoch Maleinsäure-anhydrid addierte.

*3-Cyclopentadienyliden-1-[furyl-(2)]-propen (II):* Man löst 5 g Cyclopentadien und 9.2 g  $\beta$ -[Furyl-(2)]-acrolein (Sdp.<sub>12</sub> 100°, Schmp. 54°)<sup>13)</sup>, beide frisch destilliert, in 20 ccm Methanol, fügt 0.3 ccm 10-proz. methanolische Kalilauge hinzu, verschließt den mit Stickstoff aufgefüllten Kolben und kühlst mit Wasser, da die Mischung sich sonst bis zum Sieden erhitzt. Es tritt sofort dunkelrote Färbung auf. Nach etwa 3 Std. beginnt die Kristallisation von II. Nach 1stdg. Aufbewahren im Eisschrank saugt man die dunkelrote Kristallmasse unter Stickstoff ab. Die Substanz ist außerordentlich sauerstoffempfindlich und verharzt sehr schnell. Man wäscht mehrmals mit wenig eiskaltem Methanol nach zur Entfernung harziger Schmierien, kristallisiert aus Methanol um und trocknet i. Vak.: Braunrote Nadeln vom Schmp. 70° (dunkelrote Schmelze). II ist nicht mehr destillierbar. Es löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit tief dunkelroter Farbe und besitzt einen von I völlig verschiedenen Geruch, der an höhere, ungesättigte Fettsäuren erinnert. An der Luft wandeln sich die Kristalle in hellbraune, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Klumpen um.



*5-[Cyclopentadien-(2.4)-yilden-(1)]-1-[furyl-(2)]-pentadien-(1.3) (III):* 8 g 5-[Furyl-(2)]-pentadien-(1) (Sdp.<sub>2</sub> 115°, Schmp. 66°)<sup>12)</sup> werden mit 4 g Cyclopentadien, beide frisch destilliert, in 30 ccm Methanol gelöst und mit 0.3 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt. Bei Zugabe der Lauge färbt sich die Lösung unter Erwärmung rasch dunkelrot. Nach etwa ½ stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur ist die Lösung zu einem dunkelrot-violetten Kristallbrei erstarrt. Man saugt unter Stickstoff ab, wäscht mehrmals mit kleinen Mengen eiskaltem Methanol, kristallisiert aus Methanol um und trocknet schnell i. Vak.: Schwarzrote Drusen vom Schmp. 106–107°, deren Eigenschaften denen der Verbindung II gleichen.



<sup>13)</sup> A. HINZ, G. MEYER und G. SCHÜCKING, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 676 [1943]; C.H. SCHMIDT, Naturwissenschaften **40**, 581 [1953].