

Margarete Avram, Elise Avram, Gheorghe D. Mateescu, Ilie G. Dinulescu, Filip Chiraleu und Costin D. Nenitzescu

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XXIII¹⁾

Cyclisierende Trimerisierung von tert.-Butylacetylen zu einem Dewar-Benzol-Palladiumchlorid-Komplex

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Akademie der R. S. R., Bukarest

(Eingegangen am 2. Juni 1969)

Aus tert.-Butylacetylen und $(C_6H_5CN)_2 \cdot PdCl_2$ bildet sich der Tri-tert.-butyl-Dewar-Benzol-palladiumchlorid-Komplex **1**. Bei dessen reduktiver Zersetzung entsteht ein Monochlorderivat mit Bicyclo[2.2.0]hexen-Skelett (**10**). In Gegenwart von Brom oder Jod geht **1** in ein Dichlorid mit Bicyclo[3.1.0]hexen-Skelett (**19**) über. Unter dem Einfluß von Säuren entsteht aus **10** ein Fulven **29**.

Aus früheren Arbeiten über die Reaktionen substituierter Acetylene mit Palladiumchlorid (in Form seines Komplexes mit Benzonitril) wurde geschlossen, daß je nach der Natur des Acetylen und den Arbeitsbedingungen entweder cyclisierende Dimerisierung zu einem Cyclobutadien- $PdCl_2$ -Komplex²⁾ oder cyclisierende Trimerisierung zu dem $PdCl_2$ -Komplex eines Dewar-Benzols stattfindet¹⁾. Substituierte Alkine reagieren nach Hübel und Mitarbb.^{3,4,5)} sowie Arnett und Mitarbb.^{6,7,8)} mit Kobaltcarbonylen entweder zu Cyclobutadien- und Cyclopentadienon-Kobalt-Komplexen^{3,5,7,8)} oder zu Kobaltcarbonyl-Komplexen von trimeren Alkinen. Letztere gehen leicht, wahrscheinlich über Cyclobutadien-Kobaltcarbonyl-Komplexe als Zwischenprodukte⁸⁾, in trisubstituierte Benzolderivate über. Aus tert.-Butylacetylen erhielten Hübel und Mitarbb.³⁾ einen nicht näher untersuchten Komplex $Co_2(CO)_4 \cdot [(CH_3)_3C-C_2H]_3$, welcher leicht in 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol übergeht. In Gegenwart von Ziegler-Natta-Katalysatoren entstehen 1.2.4- und 1.3.5-Tri-tert.-butyl-

¹⁾ XXII. Mitteil.: M. Avram, I. G. Dinulescu, Gh. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Revue Roumaine Chim. (Bukarest) **14**, 1191 (1969).

²⁾ XXI. Mitteil.: M. Avram, I. G. Dinulescu, Gh. D. Mateescu, E. Avram und C. D. Nenitzescu, Revue Roumaine Chim. (Bukarest) **14**, 1181 (1969).

³⁾ U. Krüerke, C. Hoogzand und W. Hübel, Chem. Ber. **94**, 2817 (1961).

⁴⁾ U. Krüerke und W. Hübel, Chem. Ber. **94**, 2829 (1961).

⁵⁾ C. Hoogzand und W. Hübel, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 637.

⁶⁾ E. M. Arnett und M. E. Strem, Chem. and Ind. **1961**, 2008.

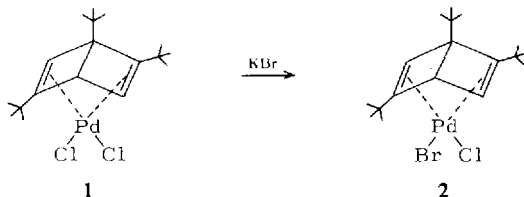
⁷⁾ E. M. Arnett, M. E. Strem und R. A. Friedel, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 658.

⁸⁾ E. M. Arnett und J. M. Bollinger, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4729 (1964).

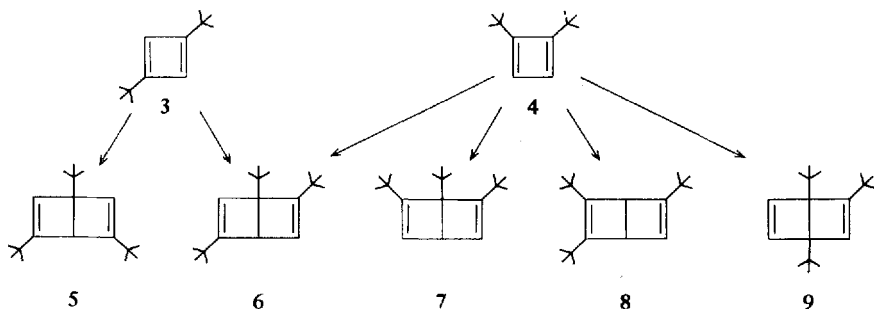
benzole⁹⁾. Dewar-Benzol-Komplexe mit Übergangsmetallen scheinen auf diesem Wege noch nicht erhalten worden zu sein. Sämtliche in der Literatur beschriebenen Komplexe dieser Art^{10–12)} sind aus vorgebildeten Dewar-Benzolen durch Komplexierung mit Derivaten von Übergangsmetallen erhalten worden.

Aus tert.-Butylacetylen und $(C_6H_5CN)_2 \cdot PdCl_2$ in Benzol erhielten wir einen gelben Komplex, $[(CH_3)_3C-C_2H]_3 \cdot PdCl_2$ (**1**) neben 1–3% 1,3,5-Tri-tert.-butyl-benzol. Dieses wird zum Hauptprodukt, wenn Aceton oder Methylenchlorid/Methanol als Lösungsmittel verwendet werden.

Beim Schütteln in Benzollösung mit einer Kaliumbromidlösung wird eines der Chloratome von **1** durch Brom ersetzt, und es entsteht der orangefarbene Komplex $[(CH_3)_3C-C_2H]_3 \cdot PdClBr$ (**2**).



Wir gehen wie *Arnett* und *Bollinger*⁸⁾ von der Voraussetzung aus, daß sich erst zwei Moleküle tert.-Butylacetylen zu einem (an Palladium gebundenen) Cyclobutadien (**3** oder **4**) dimerisieren. Ferner nehmen wir an, daß das entstandene Cyclobutadien ein drittes Molekül tert.-Butylacetylen unter Bildung eines Dewar-Benzols anlagert. Es sind dabei fünf verschiedene Kombinationen möglich (Formeln **5–9**).



Das NMR-Spektrum des Komplexes **1** zeigt drei Singulets im Verhältnis 1:1:1 bei δ 1.03, 1.27, 1.36 ppm, entsprechend den drei ungleichen tert.-Butylgruppen, ein Signal des tert. H bei δ 3.63 ppm und zwei flache Olefinsignale bei δ 5.4–6.0 ppm. Letztere erscheinen deutlich nur bei 60–80° im 100 MHz-Gerät. Das NMR-Spek-

⁹⁾ K. L. Makovetskii, B. I. Lein und V. O. Reikhsfel'd, Zh. Obshch. Khim. (J. allg. Chem. [russ.]) **34**, 3505 (1964), C. A. **62**, 3957 (1965); V. O. Reikhsfel'd, B. I. Lein und K. L. Makovetskii, Zh. Organ. Khim. **2**, 961 (1966), C. A. **65**, 15251 (1966).

¹⁰⁾ E. E. van Tamelen und S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3789 (1962).

¹¹⁾ K. E. Wilzbach und L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4004 (1965); L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown und S. S. Yang, ebenda **87**, 675 (1965).

¹²⁾ W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. **79**, 566 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 518 (1967).

trum des Komplexes **2** zeigt ebenfalls drei Signale für die tert.-Butylgruppen bei δ 0.96, 1.33, 1.40 ppm neben einem Signal bei δ 3.41 ppm für ein tert. H und zwei breite Signale bei δ 5.30 und 5.95 ppm für zwei olefinische Protonen.

Das Vorkommen von drei verschiedenen NMR-Signalen für die tert.-Butylgruppen, von denen eine (δ 1.03 bzw. 0.96 ppm) an ein gesättigtes Kohlenstoffatom gebunden ist, schließt die Formeln **8** und **9** aus. Die symmetrischen Strukturen **5** und **7** mit je zwei äquivalenten tert.-Butylgruppen müßten nur zwei Signale geben und scheiden deswegen ebenfalls aus. Folglich stimmt nur die Struktur **6** mit dem Spektrum überein; die Komplexe **1** und **2** stammen also wahrscheinlich vom 1.2.5-Tri-tert.-butyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5) (**6**) ab. Auch die Reaktionen der Komplexe **1** und **2** sprechen deutlich für ein Skelett **6** des organischen Liganden.

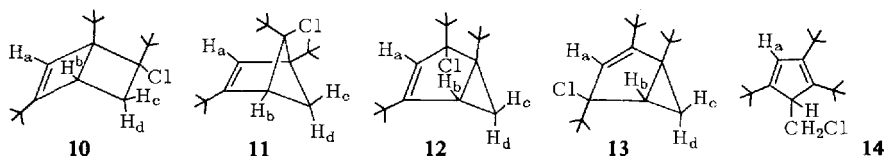
Die Freisetzung des Tri-tert.-butyl-Dewar-Benzols aus den Komplexen **1** oder **2** gelang nicht. Ein Kohlenwasserstoff **6** wurde bisher nur photochemisch durch intramolekulare Cyclisierung des Tri-tert.-butylbenzols erhalten^{10,11}), während das Fluor-tert.-butyl-acetylen spontan zu einem Produkt des Typus **7**^{12,13}) trimerisiert.

Hydrierung von **1** zu 2-Chlor-1.2.5-tri-tert.-butyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5) (**10**)

Mit Wasserstoff in methanolischer Lösung geschüttelt, scheiden **1** oder **2** Palladium aus. Wird die saure Lösung sofort neutralisiert und rasch verarbeitet, so erhält man als einziges isolierbares Produkt farblose Kristalle $C_{18}H_{31}Cl$ (**10**). Anderenfalls erhält man nur das weiter unten beschriebene Fulven als gelbes Öl.

Das NMR-Spektrum des Chlorderivats bei 60 MHz zeigt drei Singulets bei δ 0.88, 1.11, 1.31 ppm für die drei tert.-Butylgruppen, ein Signal bei δ 6.30 ppm für ein olefinisches Proton und zwei Multipletts zwischen δ 2.20 und 2.32 (2H) sowie 2.98 und 3.10 ppm (1H) entsprechend drei gesättigten ABX-Protonen. Im IR-Spektrum erscheint die Frequenz $\nu_{C=C}$ bei 1620/cm.

Die Protonenverteilung, wie sie aus dem NMR-Spektrum hervorgeht, kann mit den Strukturen **10**–**14** in Einklang gebracht werden.



Die Bildung der Verbindungen **11**–**14** aus dem vermutlich ursprünglich entstandenen freien Dewar-Benzol **6** dürfte analog der bei Hexamethyl-Dewar-Benzol beobachteten Umwandlung^{12,14–17}) über ein Kation **15** verlaufen:

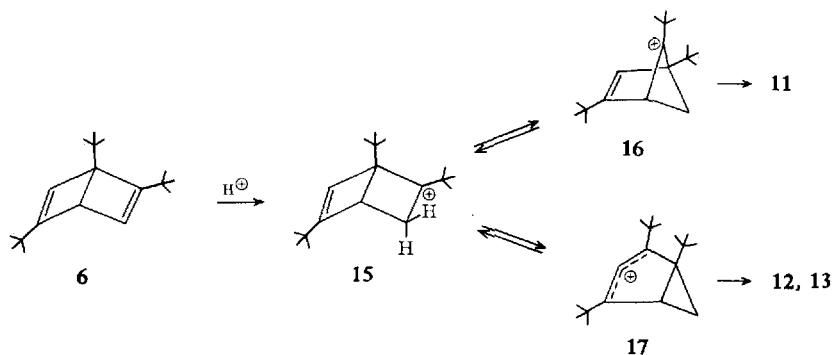
¹³) H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth und P. Valange, *Angew. Chem.* **76**, 888 (1964); H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders und P. Valange, *ebenda* **76**, 922 (1964); H. G. Viehe, *ebenda* **77**, 768 (1965).

¹⁴) L. A. Paquette, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 2133; L. A. Paquette und G. R. Krow, *ebenda* **1968**, 2139.

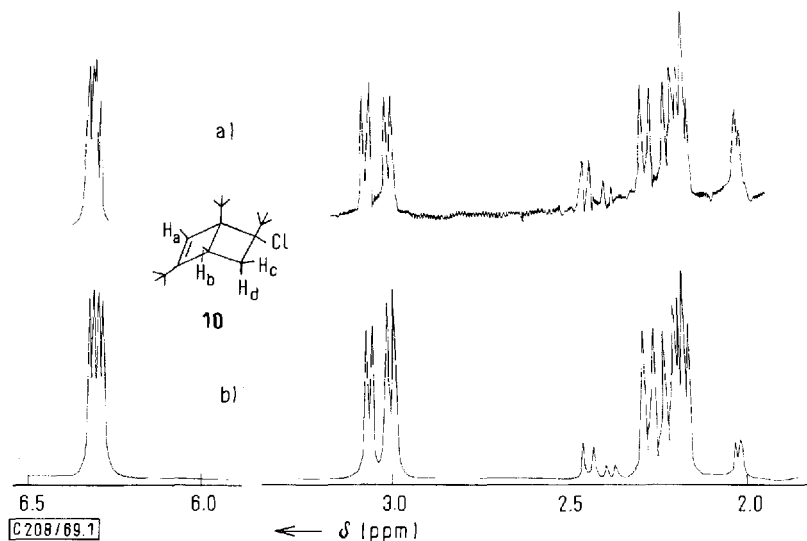
¹⁵) L. A. Paquette, G. R. Krow, J. M. Bollinger und G. A. Olah, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7147 (1968).

¹⁶) H. Hogenveen und H. C. Volger, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 385 (1968).

¹⁷) R. Criegee und H. Grüner, *Angew. Chem.* **80**, 447 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 537 (1968).



Die durch Anwendung der Mehrfachresonanz-Technik durchgeführte Analyse des bei 100 MHz erhaltenen ABX-Spektrums des Chlorderivats ergab folgende Parameter: δ 6.300 (H_a), 3.030 (H_b), 2.295 (H_c), 2.129 (H_d) mit den Kopplungskonstanten $J_{a,b} = 0$, $J_{a,c} = 3.0$, $J_{a,d} = 0$, $J_{b,c} = 7.06$, $J_{b,d} = 0.94$ und $J_{c,d} = -16.7$ Hz. Wenn man die berechneten Werte für eine Allyl-, Vinyl- und Geminalkopplung sowie die entsprechenden Raumwinkel der Strukturen 10–14 in Betracht zieht, so scheiden die Strukturen 12, 13 und 14 aus. Außerdem müßten die Signale der Protonen H_c und H_d im Cyclopropanring der Strukturen 12 und 13 bei größerer Feldstärke liegen. Zwischen den Strukturen 10 und 11 wurde auf Grund der Geminalkopplungskonstante $J_{c,d}$ entschieden. In unserem Fall entspricht sie einer Kopplung in einem Vierling der Struktur 10^{18, 19)}; für Bicyclo[2.1.1]-Systeme vom Typ 11 sind in der Literatur

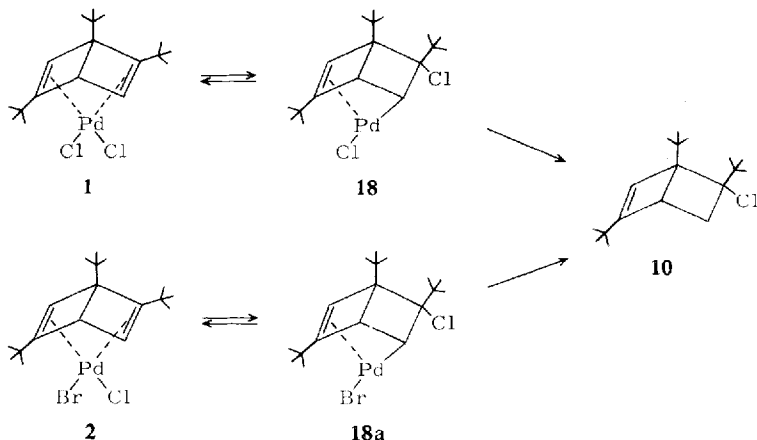


Abbild. 1. NMR-Spektrum von 10: a) experimentell; b) simuliert

¹⁸⁾ R. C. Cookson, *Tetrahedron* [London], Suppl. 7, 355 (1966).

¹⁹⁾ K. B. Wiberg, B. R. Lowry und B. J. Nist, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1594 (1962).

Werte von 5–7 Hz angegeben^{18, 20, 21}). Das auf Grund der angegebenen Parameter simulierte Spektrum stimmt mit dem experimentell bestimmten vollkommen überein (Abbild. 1). Wir nehmen deshalb für die aus **1** durch Hydrierung erhaltene Chlor-Verbindung die Struktur **10** als bewiesen an.



Bei der Reduktion von **1** mit LiAlH_4 oder NaBH_4 wurde ebenfalls metallisches Palladium abgeschieden und **10** isoliert. Die Entstehung von **10** aus **1** oder **2** dürfte über eine Verbindung **18** bzw. **18a** mit kovalent gebundenem Chlor und Palladium verlaufen. Solche Umlagerungen von π - zu σ -Komplexen sind auch in anderen Fällen beobachtet worden²²). Aus **18** wird dann das Palladium durch Wasserstoff verdrängt.

Die aus **1** und **2** mit Br_2 und J_2 erhaltenen Produkte

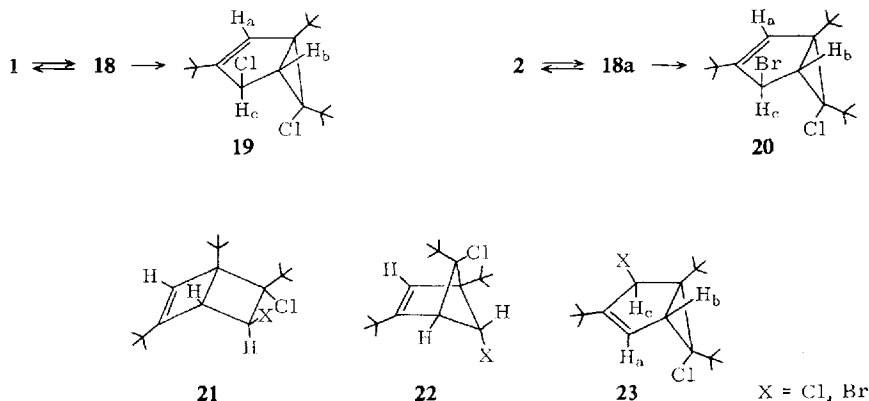
Bei der Behandlung einer Suspension von **1** in Methylenchlorid mit einem Mol Brom oder Jod wurde eine kristallisierte Dichlorverbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Cl}_2$ (**19**) erhalten. Im NMR-Spektrum erscheinen drei Singulets der tert.-Butylgruppen bei δ 0.91, 1.21, 1.35 ppm (27H) und drei weitere Singulets bei δ 3.21 (ein Brückenkopfproton), 4.60 (ein Proton geminal zum Chloratom) und 6.55 ppm (ein olefinisches Proton). Der Komplex **2** ergibt unter denselben Bedingungen ein Chlorbromderivat (**20**) (ca. 80%), welches im NMR-Spektrum dieselben Signale für die tert.-Butylgruppen wie das Dichlorderivat **19** (δ 0.91, 1.21 und 1.35 ppm) aufweist. Die Signale der anderen Protonen zeigen charakteristische Verschiebungen: δ 3.41 (Brückenkopfproton), 4.78 (das Proton geminal zum Bromatom) und 6.60 ppm (das olefinische Proton). Die NMR-Spektren und die Eigenschaften der beiden Dihalogenderivate stimmen mit den Bicyclo[3.1.0]hexen-Strukturen **19** und **20** gut überein.

Andere in Betracht kommende Strukturen, wie **21**, **22** und **23**, stimmen weder mit den Spektren noch mit den chemischen Eigenschaften der Produkte überein.

²⁰) H. Tanida und Y. Hata, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4290 (1966).

²¹) M. Pomerantz, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5349 (1966).

²²) J. Chatt, L. M. Vallarino und L. W. Venanzi, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2496, 3413; J. K. Stille, R. A. Morgan, D. D. Whitehurst und J. L. Doyle, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3282 (1965).



In dem von uns erhaltenen Dichlorid ist nämlich eines der Chloratome sehr reaktionsfähig, das andere dagegen inert. Dies schließt die Strukturen **21** und **22** aus, stimmt dagegen mit einem in Allylstellung gebundenen Halogen wie in **19** (bzw. **20**) und **23** gut überein. Die Struktur **23** scheidet dadurch aus, daß unsere Verbindung eine Kopplungskonstante $J_{a,b} = 0$ aufweist, während für **23** ein endlicher Wert zu erwarten wäre (s. Verbindung **27** weiter unten). So sollen die Strukturen **19** und **20** als Basis der Diskussion dienen.

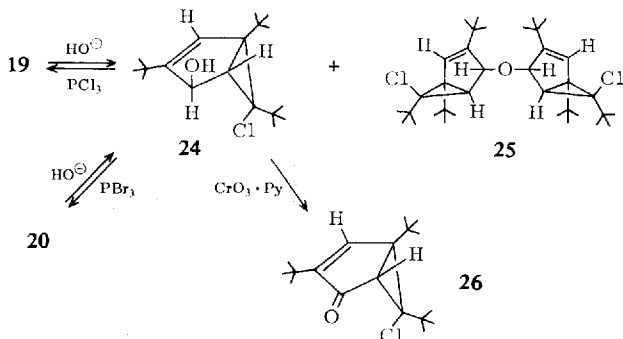
Offenbar stammen die beiden Chloratome in **19** und die Chlor- und Bromatome in **20** nur aus dem am Palladium gebundenen Halogen. Bei der Abspaltung des Metalls aus **1** findet also erstens eine Wanderung des Halogens vom Metall zum Kohlenstoff und zweitens eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts statt. Das zugesetzte Brom oder Jod dient lediglich zur Oxydation des Palladiums. Dies spricht für eine große Beteiligung von **18** im Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 18$.

Die in den Formeln **19** und **20** angenommene *exo*-Konfiguration der am Fünfring gebundenen Halogene ist durch die Kopplungskonstante $J_{b,c} \cong 0$ (H_bH_c in *trans*-Stellung) bewiesen. Auf Grund von an Modellen vermessenen Valenz-Raumwinkeln²³⁾ (unter Vernachlässigung eines eventuellen Einflusses der tert.-Butylgruppen) werden für die *exo*-Konfiguration Werte zwischen 0–2 Hz für $J_{b,c}$ geschätzt; für eine *endo*-Konfiguration (H_bH_c *cis*) werden dagegen Werte zwischen 5–6 Hz berechnet.

Chromatographiert man **19** auf schwach basischem Al_2O_3 , so geht es fast quantitativ in einen Alkohol (**24**) über. Bei der Solvolyse in wäßr. Acetonlösung entsteht neben **24** auch der Äther **25**.

Das NMR-Spektrum von **24** in $CDCl_3$ zeigt drei Signale für die tert.-Butylgruppen (**27H**) bei δ 0.89, 1.17 (tert.-Butyl am Cyclopropanring) und 1.35 ppm (tert.-Butyl an der Doppelbindung) neben drei Singulets bei δ 2.87 (1H), 4.40 (1H) und 6.55 ppm (1H). Das Proton der Hydroxylgruppe, δ 1.03 ppm, verschwindet bei Deuterierung. Die OH-Gruppe ist *exo* orientiert in Bezug auf den Cyclopropanring ($J_{b,c} = 0$).

²³⁾ N. S. Bhacca und D. H. Williams, „Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry“, Holden Day Inc., San Francisco 1964.



Im NMR-Spektrum des Äthers **25** (in CCl_4) geben die tert.-Butylgruppen Signale bei δ 0.93, 1.11, 1.29 ppm, das gesättigte Brückenkopffproton bei δ 3.01 ppm, das zum ätherischen Sauerstoffs geminale Proton bei δ 4.15 ppm und das olefinische Proton bei δ 6.40 ppm.

Der Alkohol **24** bildet mit Phosphortrichlorid das Dichlororderivat **19** zurück, während mit Phosphortribromid das Chlorbromderivat **20** entsteht.

Bei der Oxydation des Alkohols **24** mit Chromsäureanhydrid in Pyridin entsteht ein Keton **26**, dessen IR-Spektrum die CO -Frequenz bei $1715/\text{cm}$ einer konjugierten CO -Gruppe in einem Fünfring zeigt. (Die Entstehung dieses Ketons schließt die Bicyclo[2.2.0]hexen-Struktur **21** aus; in einem Vierring müßte ν_{CO} bei $\sim 1780/\text{cm}$ auftreten.)

Das NMR-Spektrum (CDCl_3) des Ketons **26** zeigt folgende Signale: δ 0.99 ppm für die tert.-Butylgruppe am Brückenkopf, δ 1.20 ppm für die tert.-Butylgruppe im Cyclopropanring, δ 1.38 ppm für die tert.-Butylgruppe an der Doppelbindung, δ 3.05 ppm für ein gesättigtes und 7.84 ppm für ein olefinisches Proton. (Das Fehlen einer Abschirmung für dieses Proton ist charakteristisch für H_β eines α,β -ungesättigten Ketons.)

Bei der Reduktion von **19** mit Lithiumaluminiumhydrid entsteht ein Gemisch, in welchem NMR-spektroskopisch **10** und ein neues Produkt **27** identifiziert wurde. Die Chlorverbindung **27** wurde gaschromatographisch isoliert. Das NMR-Spektrum (in CDCl_3 bei 100 MHz) zeigt Signale bei δ 0.90, 1.10, 1.31 ppm (27H der nichtäquivalenten tert.-Butylgruppen), ein Dublett zentriert bei δ 3.41 ppm (1H; H_b) und ein asymmetrisches Quartett von Dubletts mit Zentrum bei δ 3.05 ppm (AB-System der zwei Methylenprotonen: H_c bei δ 3.13 und H_d bei δ 2.98 ppm). Das olefinische Proton erscheint bei kleinerer Feldstärke, δ 5.42 ppm, als komplexes Signal, welches durch Doppel-Resonanz als ein Octett erkannt wurde.

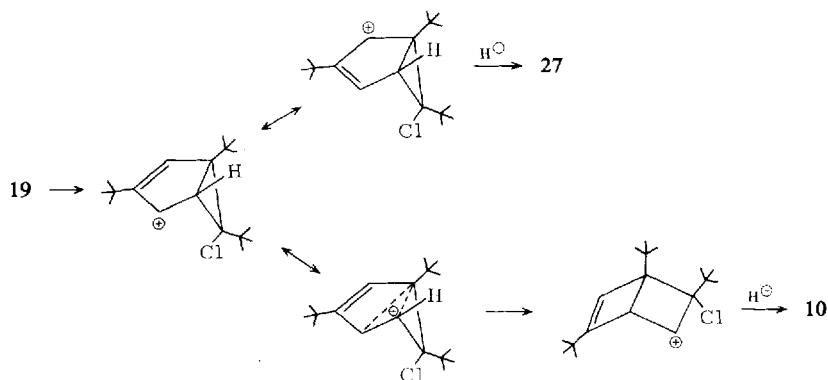
Eine normale Reduktion des Dichlororderivates **19** hätte zu einem Bicyclohexenderivat **28** führen sollen; das NMR-Spektrum spricht dagegen für die isomere Struktur **27**.



Auf Grund von an Modellen vermessenen Valenz-Raumwinkeln, lassen sich für die Struktur **28** folgende Kopplungskonstanten voraussagen: $J_{b,d} \sim 0-0.5$ Hz, $J_{b,c} \sim 7.0$ Hz; $J_{a,c} \sim J_{a,d} = 0-1.5$ ^{24,25}) und $J_{a,b} = 0$. Für die Struktur **27** sind die berechneten Werte: $J_{a,b} \sim 4$ Hz, $J_{b,d} \sim J_{b,c} < 3.0$ Hz; die Geminalkopplungskonstante aus dem Cyclopentenring $J_{c,d} = 18$ Hz.

Die Analyse des aufgenommenen Spektrums durch Doppel-Resonanz bei 100 MHz ergab folgende Kopplungskonstanten: $J_{a,b} = +2.7$ Hz, $J_{a,c} = -1.5$ Hz, $J_{a,d} = -2$ Hz, $J_{b,d} > 0.5$ Hz, $J_{b,c} = 0$ und $J_{c,d} = -18.5$ Hz. Ein in der üblichen Weise auf Grund der obigen Parameter für **27** simuliertes Spektrum stimmte mit dem vermessenen Spektrum überein.

Die Entstehung von **27** (statt **28**) ist durch eine Allylumlagerung während der Hydrierung mit LiAlH_4 zu deuten:



Umlagerungen während der Reduktion mit LiAlH_4 wurden auch in anderen Fällen beobachtet²⁶). Reversible Umlagerungen in den Kationen von Bicyclo[2.2.0] \rightleftharpoons Bicyclo[3.1.0] \rightleftharpoons Bicyclo[2.1.1]hexenyl-Systemen sind unlängst beschrieben worden^{12-14, 16, 17}).

Das Fulven **29**

In Methylenchlorid oder Essigsäure in Gegenwart von wenig Mineralsäure geht das Chlorderivat **10** in 24 Stdn. in einen gelben Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ (**29**) über. Die Fulvenstruktur dieser Verbindung wurde durch das UV-Spektrum (Cyclohexan) bewiesen, welches Maxima bei λ 266 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.25) und 374–392 $m\mu$ (2.72) aufweist. Das NMR-Spektrum bei 100 MHz (in CDCl_3) zeigt zwei Signale für die tert.-Butylgruppen bei δ 1.16 (9H) und 1.28 ppm (18H) und zwei Signale für die olefinischen Protonen bei δ 6.11 (2H) und 6.60 ppm (1H).

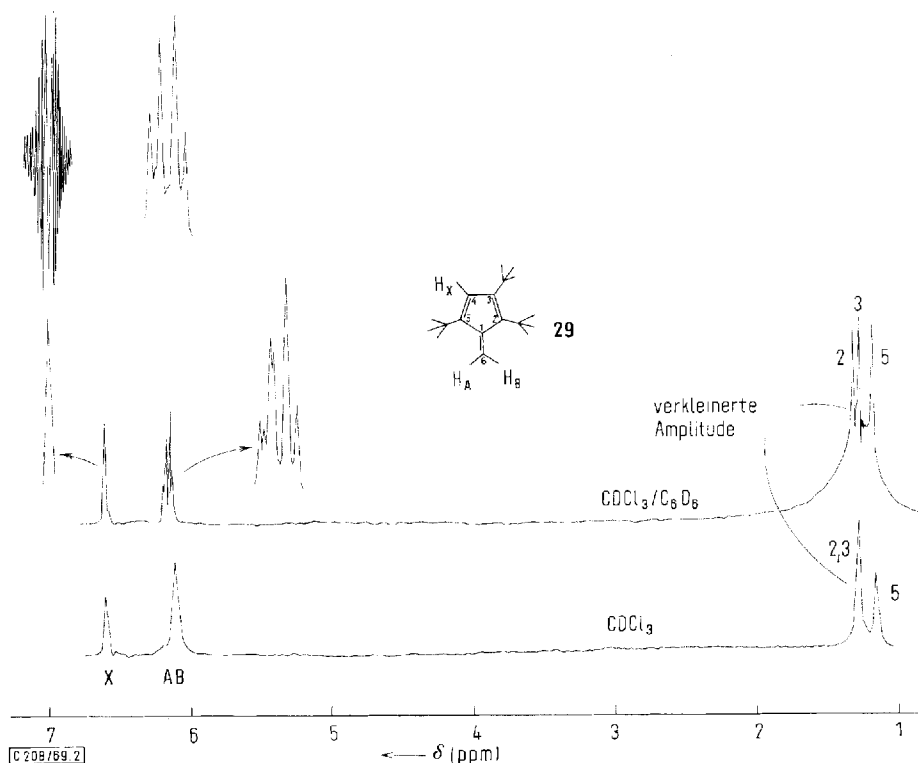
Die drei Typen von tert.-Butylgruppen wurden bei δ 1.18, 1.27 und 1.32 ppm individualisiert (in $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$) (Abbild. 2).

²⁴) H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein und R. Kitzing, Chem. Ber. **98**, 2201 (1965).

²⁵) J. Meinwald und P. H. Mazzocchi, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1756 (1967).

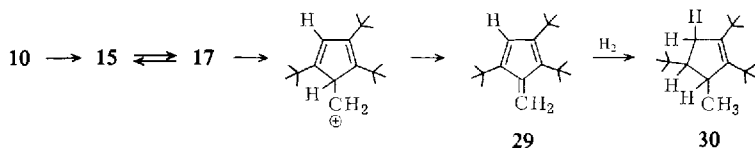
²⁶) K. B. Wiberg, B. R. Lowry und T. H. Colby, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3998 (1961).

Das olefinische Proton im Ring (H_X) bildet mit der Methylengruppe ($H_A H_B$) ein ABX-System. Bei Entkopplung des Protons H_X durch Bestrahlung wurde $J_{A,B} = 1.8$ Hz bestimmt. Das olefinische Proton H_X zeigt eine long range-Kopplung mit dem Proton H_B , $J_{B,X} = 0.8$ Hz und $J_{A,X} = 0$.



Abbild. 2. NMR-Spektrum des Fulvens **29** (100 MHz) in $CDCl_3$ und $CDCl_3/C_6D_6$

Das Fulven **29** bildet sich wahrscheinlich aus dem Chlorderivat **10** über die Kationen **15** und **17**. Es gibt durch Hydrierung ein Methyl-tri-tert.-butyl-cyclopenten **30**; mit Bis(benzonitril)-palladiumchlorid entsteht ein Komplex.



Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen wurden von Fräulein *E. Sliam* und Frau *V. Daniel* ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem UR 20 Zeiss-Jena oder einem Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 21, die UV-Spektren mit einem VSU 1 Zeiss-Jena Spektralphotometer und die NMR-Spektren mit einem Varian A 60A oder Varian HA 100 Spektrometer aufgenommen

(TMS innerer Standard). Die gaschromatographischen Analysen führten Frau *M. Rentze* und Fräulein *D. Georgescu* mit einem Carlo Erba Chromatographen mit Methylsilicon SE 30 auf Chromosorb P bei 150° aus.

1.2.5-Tri-tert.-butyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5)-PdCl₂-Komplex (1): Eine Lösung von 3.0 g (7.8 mMol) $(C_6H_5CN)_2 \cdot PdCl_2$ in 80 ccm absol. Benzol wird mit 4.1 g (50 mMol) *tert.-Butylacetylen* versetzt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand (ölige Kristalle) mit leichtem Petroläther gewaschen: Schmp. 168°; Ausb. 1.4 g (41%). Beim Chromatographieren an Al₂O₃ mit 50proz. Petroläther/Äther-Gemischen wurden reine gelbe Kristalle von **1** erhalten; Schmp. 170°.

$C_{18}H_{30}Cl_2Pd$ (423.8) Ber. C 51.02 H 7.14 Cl 16.73 Pd 25.11
Gef. C 51.53 H 7.52 Cl 16.38 Pd 25.28

IR (CCl₄): 1365, 1390, 1460, 1475, 2870, 2905, 2940, 2965/cm.

Die Petroläther-Waschlösung hinterläßt beim Chromatographieren an Al₂O₃ mit Petroläther 0.2 g (ca. 2%) *1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol*, Schmp. 72°²⁷⁾.

Umsetzung von tert.-Butylacetylen mit $(C_6H_5CN)_2 \cdot PdCl_2$ in Aceton: Wird wie vorstehend gearbeitet, jedoch das Benzol durch Aceton ersetzt, so erhält man als Hauptprodukt (70%, bezogen auf das eingesetzte *tert.-Butylacetylen*) *1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol*, Schmp. 72°; das IR-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen^{9,27)} überein; das NMR-Spektrum (CCl₄) zeigt zwei Signale bei δ 1.32 (27H) und 7.14 ppm (3H).

$C_{18}H_{30}$ (246.4) Ber. C 87.74 H 12.26 Gef. C 87.56 H 12.34

1.2.5-Tri-tert.-butyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5)-PdClBr (2): Eine Lösung von 1.0 g (2.3 mMol) **1** in 10 ccm Benzol wird mit einer Lösung von 2.7 g (23 mMol) *KBr* in 6 ccm Wasser 36 Stdn. geschüttelt. Die benzol. Lösung wird getrocknet und i. Vak. eingedampft; Rückstand 1.0 g (90%) **2**, Schmp. 156° (nach Chromatographie mit Petroläther/Al₂O₃).

$C_{18}H_{30}BrClPd$ (468.2) Ber. C 46.18 H 6.46 Halogen 24.64 Pd 22.72
Gef. C 46.11 H 6.67 Halogen 24.61 Pd 21.71

2-Chlor-1.2.5-tri-tert.-butyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5) (10): Eine Suspension von 3.0 g (7 mMol) **1** in 150 ccm Methanol wird in Gegenwart von 5proz. *Pd/C* hydriert (30 Min.), die farblose Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisiert und i. Vak. bei Raumtemp. eingengt; farblose Kristalle neben wenig gelbem Öl. Nach Waschen mit Methanol Ausb. 1.6 g (81%); Schmp. 41°.

$C_{18}H_{31}Cl$ (282.9) Ber. C 76.42 H 11.04 Cl 12.54 Gef. C 76.52 H 11.08 Cl 12.40

UV (Cyclohexan): λ_{max} 257.5 m μ (log ϵ 4.24).

Im rohen Reaktionsprodukt wurde das Fulven **29** gaschromatographisch nachgewiesen, um so mehr, je länger die ursprüngliche saure Lösung aufbewahrt wurde.

Dasselbe Reaktionsgemisch wurde bei der Behandlung einer äther. Lösung von **1** mit *LiAlH₄* oder mit einer konz. wäbr. Lösung von *NaBH₄* erhalten.

Aus dem Komplex **2** entsteht unter denselben Bedingungen ebenfalls **10**.

4.6-Dichlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (19)

a) *Zersetzung des Komplexes 1 mit Jod*: In eine Lösung von 0.892 g (2.1 mMol) **1** in 20 ccm Methylenechlorid wird unter Kühlung eine Lösung von 0.533 g (2.1 mMol) *Jod* in 25 ccm Methylenechlorid eingetragen. Es scheidet sich Palladiumjodid aus, welches sich mit der Zeit in metallisches Palladium und Jod zersetzt. Nach Filtrieren wird die Lösung mit Hydrogen-

²⁷⁾ *J. Dale*, Chem. Ber. **94**, 2821 (1961); *P. D. Bartlett*, *M. Roha* und *R. M. Stiles*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2349 (1954).

sulfitlösung und darauf mit Wasser gewaschen, getrocknet, i. Vak. bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand i. Vak. bei 2 Torr destilliert. Ausb. 0.33 g (50%); Schmp. 44°.

$C_{18}H_{30}Cl_2$ (317.4) Ber. C 68.13 H 9.53 Cl 22.34 Gef. C 67.88 H 9.65 Cl 22.54

b) *Zersetzung von 1 mit Brom*: Eine Lösung von 1.042 g (2.4 mMol) **1** in 20 ccm Methylenchlorid wird unter Kühlung mit Eis/Wasser mit einer Lösung von 0.384 g (0.12 ccm, 2.4 mMol) *Brom* in 5 ccm Methylenchlorid versetzt. Es scheidet sich $PdBr_2$ aus. Man filtriert die fast farblose Lösung und engt sie i. Vak. ein. Das erhaltene hellgelbe Öl besteht aus 85% **19** und 15% Chlorbromderivat **20** (mit Hilfe des NMR-Spektrums geschätzt).

6-Chlor-4-hydroxy-1.3.6-tri-tert.-butyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (**24**)

a) Beim Chromatographieren von **19** in Petroläther auf feuchtem, schwach basischem Al_2O_3 und Eluieren mit Äther wird praktisch quantitativ **24** erhalten; Schmp. 71° (aus verd. Methanol).

$C_{18}H_{31}ClO$ (298.9) Ber. C 72.33 H 10.45 Cl 11.86 Gef. C 72.45 H 10.50 Cl 11.69

b) Man löst 3.8 g (12 mMol) **19** (verunreinigt mit **20**) in 50 ccm Aceton sowie 2 ccm *Wasser* und läßt 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Nach Entfernen des Acetons i. Vak. zieht man den Rückstand mit Äther aus und wäscht die Ätherlösung mit Wasser, destilliert den Äther ab und erhält 3.1 g öligen Rückstand, welcher auf einer Al_2O_3 -Säule chromatographiert wird. Nach Eluieren mit Petroläther erhält man 1.1 g (31%) *Bis-[6-chlor-3.5.6-tri-tert.-butyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-yl-(2)]-äther* (**25**); Schmp. 194° (aus Methanol).

$C_{36}H_{60}Cl_2O$ (579.8) Ber. C 74.58 H 10.43 Cl 12.23 Gef. C 74.60 H 10.64 Cl 11.77

Durch Eluieren mit Äther erhält man 1.2 g (33%) **24**.

Bei der Behandlung von **24** mit PCl_3 in Methylenchloridlösung wird **19** zurückerhalten.

6-Chlor-4-brom-1.3.6-tri-tert.-butyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (**20**)

a) Eine Lösung von 0.5 g (1.6 mMol) **24** in 15 ccm CCl_4 wird mit 0.3 g *PBr₃* 6 Stdn. auf 50° erwärmt. Das Chlorbromderivat **20** wird als hellgelbes Öl erhalten. Es wurde roh analysiert.

$C_{18}H_{30}BrCl$ (361.8) Ber. C 59.76 H 8.36 Halogen 31.88
Gef. C 59.58 H 8.57 Halogen 32.23

Durch potentiometrisches Titrieren der Halogene wird das Verhältnis Cl : Br = 1 : 1 gefunden.

b) Eine Lösung von 0.689 g (1.5 mMol) **2** in 10 ccm Methylenchlorid wird unter Kühlung mit einer Lösung von 0.24 g (0.077 ccm, 1.5 mMol) *Brom* in 3 ccm Methylenchlorid versetzt. Es scheidet sich $PdBr_2$ aus. Nach Filtrieren wird die Lösung i. Vak. eingengt. Das erhaltene hellgelbe Öl stimmt im IR- und NMR-Spektrum mit dem unter a) beschriebenen Präparat überein.

6-Chlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-on-(4) (**26**): Eine Lösung von 1 g CrO_3 in 10 ccm *Pyridin* wird mit 1.0 g (3.3 mMol) **24** in 10 ccm *Pyridin* 24 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Nach Zugabe von Wasser und zehnmalem Ausziehen mit Äther wird die Ätherlösung mit Wasser und einer 1proz. Salzsäurelösung gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Petroläther aufgenommen und an Al_2O_3 mit Äther chromatographiert. Ausb. 0.40 g (40%), Schmp. 57°.

$C_{18}H_{29}ClO$ (296.9) Ber. C 72.82 H 9.85 Cl 11.94 Gef. C 72.28 H 9.95 Cl 11.67

IR (CCl_4): ν_{CO} 1715/cm.

Reduktion von **19** mit LiAlH_4 (8 stdg. Kochen in Äther) führte, der gaschromatographischen Analyse entsprechend, zu einem Gemisch (Ausb. 62%) von 52.3% **27**, 42.9% **10** und 4.8% eines nichtidentifizierten leichten Produktes. Die beiden ersten Komponenten wurden gaschromatographisch-präparativ isoliert.

6-Chlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3) (**27**), farblose Kristalle, Schmp. 41°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Cl}$ (282.9) Ber. C 76.42 H 11.04 Cl 12.54 Gef. C 76.28 H 11.14 Cl 12.53

Chlorverbindung **10**, Schmp. 41°. Der Misch-Schmp. von **10** und **27** war 32–35°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Cl}$ (282.9) Ber. C 76.42 H 11.04 Cl 12.54 Gef. C 75.76 H 11.11 Cl 12.63

Die IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen der oben beschriebenen Präparate überein.

2.3.5-Tri-tert.-butyl-fulven (**29**)

a) In eine Lösung von 0.6 g (2.1 mMol) **10** in 40 ccm Methylenchlorid wird während 20 Min. bei 0° trockener Chlorwasserstoff geleitet. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand wird in Petroläther aufgenommen und an Al_2O_3 mit Petroläther chromatographiert. Ausb. 0.2 g (ca. 39%) gelbe Kristalle, Schmp. 46°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ (246.4) Ber. C 87.74 H 12.26 Gef. C 87.72 H 12.43

b) Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn man **10** in mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzter Essigsäure bei Raumtemp. 24 Stdn. stehen läßt. Ausb. 69%.

2.3.5-Tri-tert.-butyl-fulven- PdCl_2 -Komplex: Zu einer Lösung von 0.6 g (2 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \cdot \text{PdCl}_2$ in 40 ccm absol. Benzol gibt man 0.4 g (2 mMol) **29**. Nach 24 Stdn. wird der gebildete Niederschlag filtriert und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 0.4 g (ca. 48%); Schmp. 203° (aus Methanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Pd}$ (423.7) Ber. C 51.02 H 7.14 Cl 16.73 Pd 25.11
Gef. C 50.90 H 7.12 Cl 16.22 Pd 26.32

5-Methyl-1.2.4-tri-tert.-butyl-cyclopenten-(1) (**30**): Bei der Hydrierung von **29** in Methanol über 5proz. Pd/C wird die ber. Menge H_2 absorbiert. Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographieren in Petroläther an Al_2O_3 führt zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie wurde roh analysiert.

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}$ (250.5) Ber. C 86.32 H 13.68 Gef. C 86.41 H 13.90

NMR (CCl_4): tert.-Butyl δ 0.84, 0.97, 1.11 ppm (27H), gesättigte Protonen δ 0.91 (2H) und 2.12–2.20 ppm (5H).

[208/69]