

Margarete Avram, Elise Avram, Mihai Elian, Filip Chiraleu,
Ilie G. Dinulescu und Costin D. Nenitzescu † *)

Neuuntersuchungen über die Abbauprodukte des aus tert.-Butylacetylen und Palladiumchlorid erhaltenen Komplexes

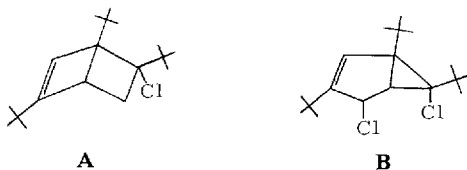
Aus dem Organisch-Chemischen Institut des Unterrichtsministeriums Rumäniens, Bukarest
(Eingegangen am 1. Juli 1971)

Die Struktur der aus den Komplexen **1** und **2** bei der Umsetzung mit Brom oder Wasserstoff erhaltenen Verbindungen **3** und **4** wurde neu untersucht. Diesen Verbindungen wird eine monocyclische Struktur mit 1,2-Dihydro-fulven-Gerüst zugeschrieben, was die früher vorgeschlagenen Formeln vom Typus **A** und **B** ausschließt. Demnach erwies sich **7** (aus **3** und Chlorwasserstoff) als 1,3,6-Tri-tert.-butyl-fulven. Chemische und spektroskopische Beweise zur Stütze der vorgeschlagenen Strukturen werden wiedergegeben.

The Reinvestigation of the Products Obtained from the Complexes of tert-Butylacetylene with Palladium Chloride

The structure of the compounds **3** and **4** obtained from the complexes **1** and **2** by treating with hydrogen or bromine were reinvestigated. For **3** and **4** now 1,2-dihydrofulvene structures are proposed. The previously proposed structures of type **A** and **B** were excluded. It was established that the fulvene obtained from **3** and HCl has a 1,3,6-tri-tert-butylfulvene structure. Chemical and spectroscopical supports for this new structures are reported.

In einer früheren Arbeit¹⁾ zeigten wir, daß sich bei der Umsetzung des tert.-Butylacetylen mit $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ ein Komplex $C_{18}H_{30}PdCl_2$ (**1**) bildet, welcher als ein Dewar-Benzol-Palladiumchlorid-Komplex betrachtet wurde. Bei der reduktiven Zersetzung dieses Komplexes entsteht ein Monochlorderivat $C_{18}H_{31}Cl$ und bei der Umsetzung mit Brom ein Dichlorid $C_{18}H_{30}Cl_2$. Den beiden Chlorderivaten wurden bicyclische Strukturen (**A** bzw. **B**) zugeordnet.



Obwohl die NMR-Spektren im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen waren, führte uns die Feststellung von Maitlis und Mitarb.²⁾, daß der Komplex **1** sowie auch der aus **1** mit KBr erhaltene Komplex $C_{18}H_{30}PdClBr$ ¹⁾ (**2**) keinen Dewar-Benzol-Liganden enthält, zu einer Neuuntersuchung der Abbauprodukte dieser Komplexe.

*) Gestorben am 28. Juli 1970.

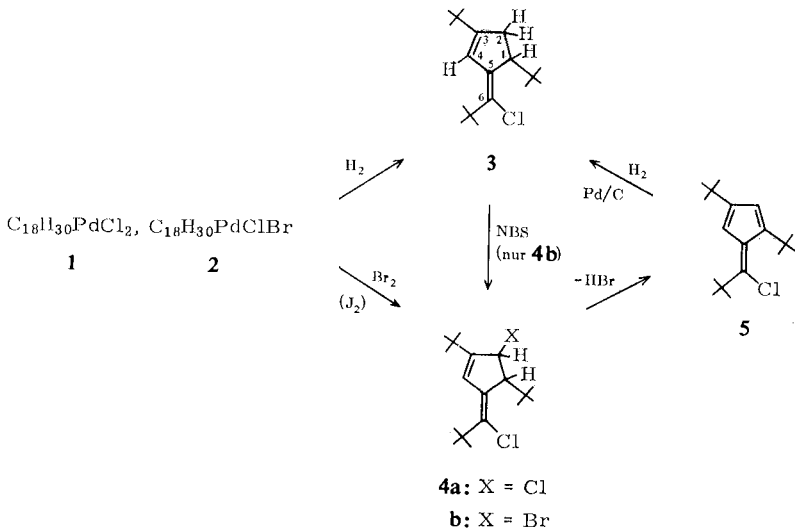
¹⁾ M. Avram, E. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 102, 3996 (1969).

²⁾ K. L. Kaiser und P. M. Maitlis, Chem. Commun. 1970, 942.

Struktur der aus den Komplexen 1 und 2 entstandenen Halogenderivate

Eine nähere Untersuchung des Monochlorderivates C₁₈H₃₁Cl (**3**) und des Dichlorderivates C₁₈H₃₀Cl₂ (**4a**) zeigte jetzt, daß diese beiden Verbindungen eine monocyclische Struktur mit gemeinsamem Dien-Gerüst besitzen. Diese Feststellung gründet sich auf die gegenseitigen Umwandlungen dieser Verbindungen sowie auf die UV- und NMR-Spektren.

Das Chlorid **3** geht durch Umsetzung mit *N*-Brom-succinimid in das Chlorbromid **4b** über, identisch mit dem aus Komplex **2** durch Behandlung mit Brom erhaltenen Chlorbromid. Durch die mit Collidin bewirkte Chlorwasserstoff-Eliminierung entsteht aus dem Chlorbromid **4b** oder aus dem Dichlorid **4a** ein Chlorfulven C₁₈H₂₉Cl (**5**), dessen katalytische Hydrierung (Pd/C) zum Chlorid **3** zurückführt.



Die UV-Spektren der Chlorverbindungen **3** und **4a** zeigen bei 257.5 nm (lg ε = 4.24) bzw. 253 nm (lg ε = 4.18) eine sehr starke Absorption, was für die Anwesenheit eines konjugierten Dien-Systems spricht. Die bicyclischen Systeme vom Typ **A** und **B** zeigen dagegen im UV-Spektrum nur eine End-Absorption (λ < 210 nm)³⁾.

Die Höhe des Extinktionskoeffizienten (>10000) spricht für ein *s-trans*-Dien-System. Folglich scheidet etwaige Strukturen mit Cyclopentadien- oder Cyclohexadien-Gerüst aus. Für Dihydrofulven-Systeme (vom Typ **3** oder **4**) sind Extinktionskoeffizienten >10000 (lg ε = 4.04 – 4.25) angegeben⁴⁾.

Bekanntlich übt die Anwesenheit eines vinylichen Chloratoms an einem Dien-System einen bathochromen Effekt (von 8–13 nm) aus. Die nach Woodward⁵⁾

³⁾ H. C. Volger und H. Hogenveen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **86**, 1356 (1967); J. Meinwald und P. H. Mazzocchi, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1755 (1967); L. Kaplan, J. S. Ritscher und K. E. Wilzbach, ebenda **88**, 2881 (1966).

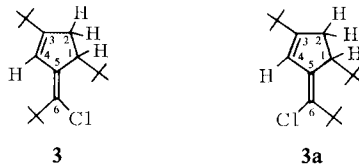
⁴⁾ D. M. Lemal und K. S. Shim, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3231; T. C. Shields, W. E. Billups und A. R. Lepley, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4749 (1968); W. D. Huntsman, J. A. DeBoer und M. H. Woosley, ebenda **88**, 5846 (1966).

⁵⁾ R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **64**, 72 (1942).

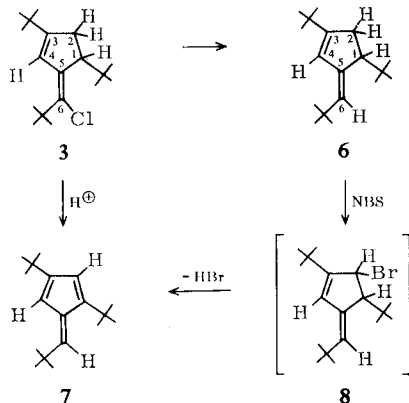
berechneten Absorptions-Maxima für die Verbindungen **3** und **4** stimmen mit den experimentell beobachteten Werten (250–255 nm) gut überein.

Im NMR-Spektrum des Chlorids **3** — bereits ausführlich beschrieben¹⁾ — ist die Existenz des CH₂—CH-Systems, der drei tert.-Butylgruppen sowie des mit der CH₂-Gruppe allylartig gekoppelten Vinyl-Protons deutlich zu erkennen.

Unter den verschiedenen Chlor-tri-tert.-butyl-dihydrofulven-Strukturen, die in Betracht gezogen wurden, erwiesen sich die isomeren 1.3.6-Tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulvene (1.3-Di-tert.-butyl-4-[chlor-tert.-butyl-methylen]-cyclopentene-(5)) **3** und **3a** als die einzigen, die mit den unten beschriebenen Reaktionen sowie mit den NMR-Spektren gut übereinstimmen.



Um zwischen den Isomeren **3** und **3a** zu entscheiden, wurden die NMR-Spektren von **3** und von dem daraus durch Reduktion (nach *Winstein*⁶⁾) erhaltenen Dihydrofulven **6** verglichen. Es war zu erwarten, daß die Anwesenheit des Chlors die chemischen Verschiebungen der benachbarten Protonen (1-H bzw. 4-H) beeinflussen wird.



Im Dihydrofulven **6** erscheint 1-H bei δ 2.3, im Chlordihydrofulven **3** dagegen bei δ 3.03. Auf das vinylständige Proton (4-H) übt die Anwesenheit des Chlors keinen größeren Einfluß aus (4-H in **6** bei δ 6.18 und in **3** bei δ 6.30). Deshalb scheidet die Formel **3a** aus, da hier das Halogen einen deutlichen Einfluß auf das 4-H-Signal ausüben müßte.

Erwartungsgemäß zeigt das UV-Spektrum des Dihydrofulvens **6** im Vergleich mit dem des Chlorids **3** infolge der Chlor-Eliminierung eine Herabsetzung von λ_{\max} von 257 nm (in **3**) auf 247 nm (in **6**).

Das NMR-Spektrum von **6** zeigt Signale für drei aliphatische (δ 2.30) und für zwei olefinische Protonen (δ 5.03 bzw. 6.18), was indirekt auch für ein vinylständiges Chloratom in **3** spricht.

⁶⁾ P. Bruck, D. Thompson und S. Winstein, Chem. and Ind. 1960, 405.

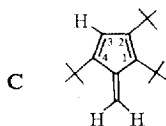
Die NMR-Spektren des Chlorids **4a** und Chlorbromids **4b** zeigen, wenn überhaupt, eine sehr kleine Kopplung für 1-H und 2-H, was auf eine *trans*-Konfiguration des Halogenatoms in Bezug auf die benachbarte tert.-Butylgruppe hinweist; die entsprechenden Kopplungskonstanten im Chlorid **3** sind $J_{1,2-trans} = 2.2$ und $J_{1,2-cis} = 6.0$ Hz.

Andere Beweise für die Formel **3** sind die chemischen Beziehungen der Verbindungen **3** und **6**: setzt man **6** mit 1 Mol *N*-Brom-succinimid um, so entsteht das instabile Bromid **8**, welches sich leicht unter Dehydrobromierung zum Fulven **7** stabilisiert. Bei der Behandlung des Chlordihydrofulvens **3** mit Säuren erhält man dasselbe Fulven **7**. Über den Mechanismus dieser Reaktion wird im folgenden berichtet.

Entstehung und Struktur des aus dem Chlorid **3** erhaltenen Fulvens **7**

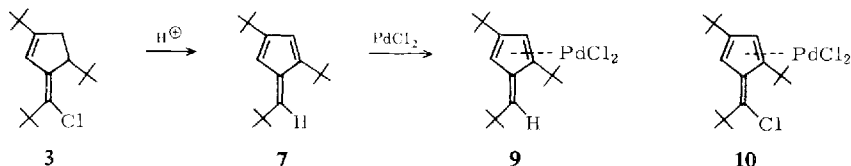
Früher¹⁾ wurde gezeigt, daß das Chlorid **3** in Essigsäure in Gegenwart vom Chlorwasserstoff in ein Fulven vom Schmp. 46° übergeht, in dessen NMR-Spektrum Signale bei δ 6.11 (2H); 6.60 (1H); 1.16 (9H); 1.28 (18H) liegen.

Da für unsubstituierte Fulvene⁷⁾ die Signale für die Ring- und die exocyclischen Protonen bei δ 6.44–6.11 bzw. 5.78 zu erwarten sind, wurde das erhaltene Fulven als 1.2.4-Tri-tert.-butyl-fulven (Struktur C) betrachtet (δ 6.60 (1H, 3-H); 6.11 (2H, 6-H)).



Die Tatsache, daß aus dem Dichlorid **3** und aus dem Dihydrofulven **6** dasselbe Fulven erhalten wird, spricht aber für die 1.3.6-Tri-tert.-butyl-fulven-Struktur **7**. Spektroskopisch erwies sich das Fulven **7** identisch mit der aus 1.3.5-Tri-tert.-butylbenzol durch Bestrahlung erhaltenen Verbindung⁸⁾.

Die Umsetzung des Fulvens **7** mit PdCl₂ lieferte ein zusätzliches Argument zur Stütze seiner Struktur. Der erhaltene Komplex **9** weist im NMR-Spektrum eine paramagnetische Verschiebung der zwei Ring-Protonen von δ 6.11 zu einem AB-System bei δ 6.68–6.76 mit der Kopplungskonstante $J_{A,B} = 2.0$ Hz auf:

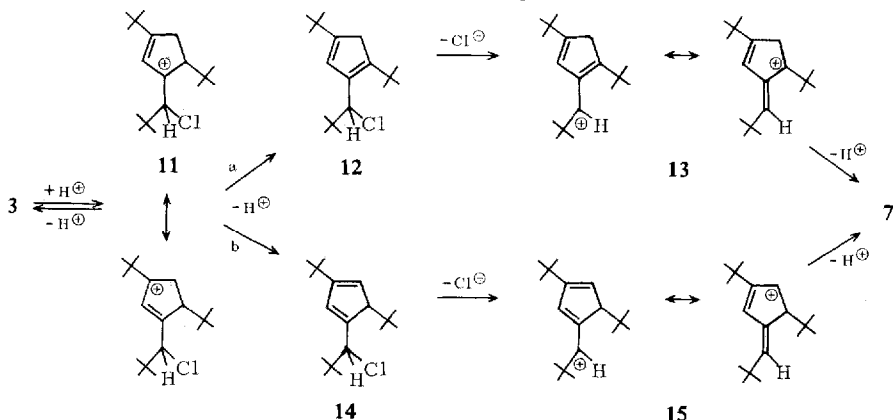


Eine ähnliche paramagnetische Verschiebung tritt auch im Falle des Chlorfulven-Komplexes **10** auf.

⁷⁾ D. Meuche, H. Neuschwandle, H. Scheltegger und H. Schlumegler, Helv. chim. Acta **47**, 1211 (1964).

⁸⁾ J. E. Den Besten, L. Kaplan und K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5868 (1968).

Der Mechanismus dieser analogielosen säurekatalysierten Umwandlung des Chlorids **3** in das Fulven **7** läßt sich mit den Wegen a und b erklären:



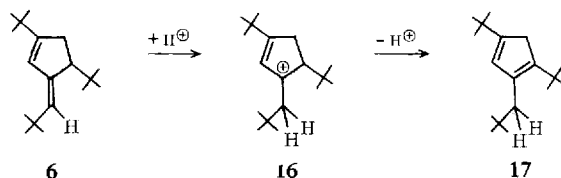
Es ist anzunehmen, daß die Protonierung des Dien-Systems in Stellung 6 unter Bildung des Allyl-Kations **11** stattfindet. Dieses geht durch Eliminierung eines Protons in das Cyclopentadien **12** (Weg a) bzw. **14** (Weg b) über, aus denen durch Ionisierung des allyl-ständigen Chlors über die Carbonium-Ionen **13** (Weg a) bzw. **15** (Weg b) das Fulven **7** entstehen kann. Erwartungsgemäß ist dieser ionisierende Schritt von der Natur des Lösungsmittels abhängig.

Zur Stützung des vorgeschlagenen Mechanismus wurde die Umwandlung des Chlorids **3** in Gegenwart von Trifluoressigsäure (oder Schwefelsäure) NMR-spektroskopisch beobachtet. Gibt man Trifluoressigsäure zu der CDCl_3 -Lösung von **3** bei -38° , so zeigt das NMR-Spektrum nach einigen Minuten die Signale der intermediären Verbindung **12** (CH_2 -Gruppe bei δ 3.05, olefinisches Proton bei δ 6.20 und 6-H bei δ 5.28); auf diese Weise kann man den Weg b mit dem Zwischenprodukt **14** ausschließen.

Bei leichtem Erwärmen oder bei Raumtemperatur nach einigen Minuten verschwinden die Signale der Verbindung **12**, während die entsprechenden Signale des protonierten Fulvens zum Vorschein kommen. Dasselbe NMR-Spektrum wurde bei der Behandlung des Fulvens **7** mit Trifluoressigsäure beobachtet. Die Verdünnung mit Wasser führt in beiden Fällen zur Isolierung von **7**.

Die Umlagerung des Chlorids **3** in das Fulven **7** verläuft am besten in Essigsäure/Wasser in Gegenwart von HCl oder mit Trifluoressigsäure.

Bei der Umsetzung des Dihydrofulvens **6** mit Trifluoressigsäure wurde nach Verdünnen mit Wasser die Anwesenheit des Kohlenwasserstoffs **17** spektroskopisch bewiesen. Dessen dem Zwischenprodukt **12** ähnliche Struktur stützt den vorgeschlagenen Mechanismus.



Das NMR-Spektrum von **17** weist die Signale der Methylen-Protonen bei δ 2.33 und 2.86 auf.

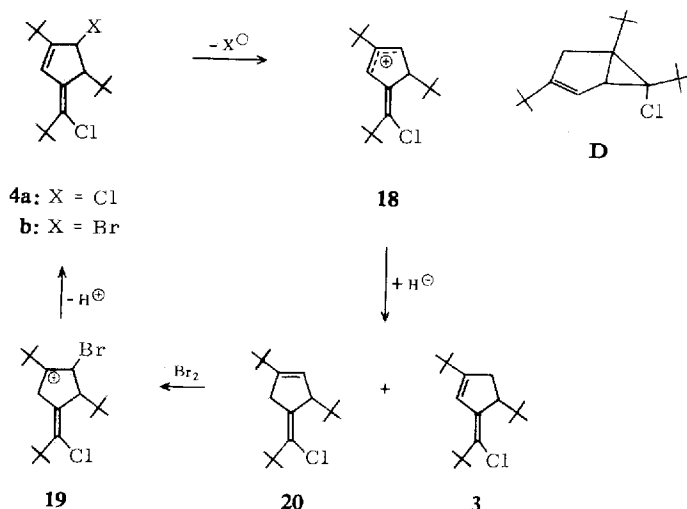
Reaktionen der Dihalogenderivate **4a** und **4b**

In den Halogeniden **4a** und **4b** ist das in Allylstellung gebundene Halogen sehr reaktionsfähig¹⁾. Bei der Reduktion mit LiAlH₄ entsteht, wie früher gezeigt¹⁾, ein etwa 1:1-Gemisch der isomeren Chloride **3** und **20**; letzterem wurde früher¹⁾ eine bicyclische Struktur vom Typ **D** zugeschrieben.

Das UV-Spektrum von **20** zeigt für die isolierten Doppelbindungen nur End-Absorption.

Für das Entstehen der Chloride **3** und **20** aus **4a** (**4b**) muß man das konjugierte Allyl-Kation **18** als Zwischenstufe annehmen.

Das gemeinsame monocyclische Gerüst von **3** und **20** folgt auch aus der Umsetzung von **20** mit Brom, bei der über das intermediär auftretende Kation **19** das Chlorbromid **4b** entsteht.



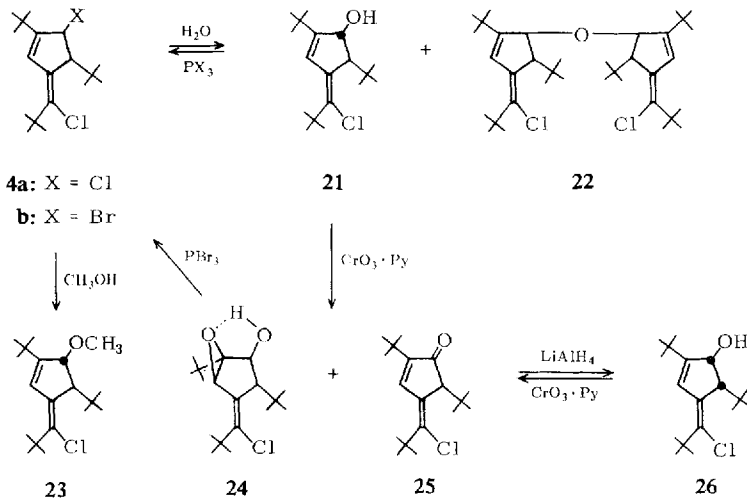
Die Reaktivität des in Allylstellung gebundenen Halogens in solvolytischen Reaktionen wurde schon früher¹⁾ erwähnt. Chromatographiert man **4a** und **4b** auf schwach basischem Al₂O₃, so erhält man den Chlor-alkohol **21**. Bei der Solvolyse in wäßr. Acetonlösung entsteht neben **21** auch der Äther **22**; in Methanol dagegen der Äther **23**.

Die Stellung der OH-Gruppe in **21** wurde durch die Rückumwandlungen mit PX₃ in die entsprechenden Halogenderivate bestätigt; auch mit wäßr. Chlorwasserstoff geht **21** in das Dichlorid **4a** über.

Die OH-Gruppe des Alkohols **21** ist im Bezug auf die tert.-Butylgruppe *trans*-orientiert ($J_{1,2} = 0$).

Bei der Oxydation von **21** mit Chromsäureanhydrid in Pyridin entsteht das α,β -ungesättigte Keton **25** neben einem Epoxy-alkohol (**24**). Aus **24** erhält man mit PBr₃ das Chlorbromid **4b**.

Die α,β -Konjugation der Carbonylgruppe in **25** geht aus dem nach tieferem Feld verschobenen Signal des β -Protons (δ 7.84), der ν_{CO} -Frequenz (1705/cm) sowie aus dem UV-Spektrum hervor.



Das UV-Spektrum des Epoxids **24** zeigt nur End-Absorption. Die IR-Frequenz (ν_{OH} 3570/cm), unverändert bei Verdünnung, deutet auf eine intramolekulare H-Brücke mit der Epoxygruppe und damit auf *cis*-Orientierung der beiden Gruppen hin.

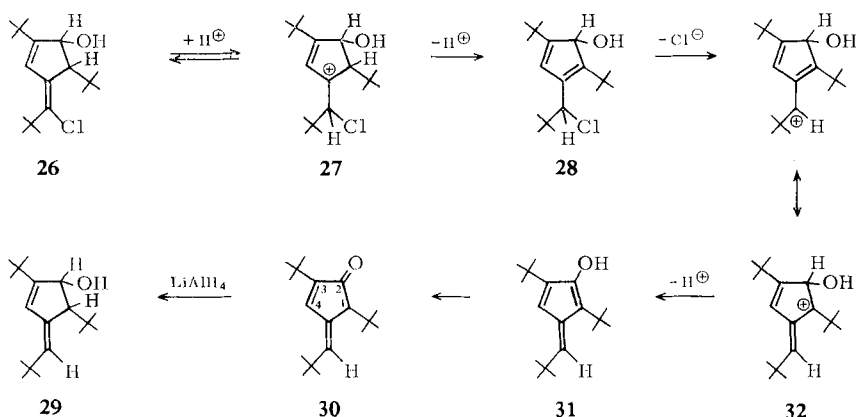
Bei der Reduktion des Ketons **25** mit LiAlH_4 entsteht ein Alkohol **26** (isomer mit **21**), dessen NMR-Spektrum mit der Kopplungskonstante für die beiden tertiären Protonen von $J = 6.0$ Hz für eine *cis*-Konfiguration der OH-Gruppe spricht.

Es ist anzunehmen, daß die Carbonylgruppe durch die benachbarte tert.-Butylgruppe abgeschirmt wird, so daß das Hydrid-Ion nur auf der entgegengesetzten Seite der tert.-Butylgruppe angreifen kann; die Reaktion verläuft stereospezifisch zu dem *cis*-Isomeren.

26 ist in reinem Zustand oder in Gegenwart von Basen stabil; Spuren an Mineral-säuren führen aber unter Chlorwasserstoff-Entwicklung zum Keton **30**. Seine Struktur wurde auf Grund der IR- und NMR-Spektren festgestellt. Die ν_{CO} -Frequenz bei 1700/cm zeigt eine Konjugation. Im NMR-Spektrum liegt das β -H-Signal bei δ 7.73. Das tertiäre Proton 1-H (δ 2.28) ist mit dem exocyclischen Proton 6-H (δ 5.45) gekoppelt ($J_{1,6} = 1$ Hz). Bemerkenswerterweise erleidet auch in diesem Fall das Proton 1-H eine paramagnetische Verschiebung (δ 2.28 im Vergleich mit 1-H im Keton **25**, δ 3.0), was für die vorgeschlagene Geometrie der exocyclischen tert.-Butylgruppe spricht.

Das unterschiedliche Verhalten des *cis*-Chloralkohols **26** und dessen *trans*-Iso-meren **21** läßt sich sterisch erklären.

Die OH-Gruppe im *trans*-Alkohol **21** ist sterisch nicht behindert und folglich fähig, ein Proton vom Chlorwasserstoff anzulagern; das auf diese Weise entstandene Allyl-Kation kann weiter in Gegenwart von HCl zum Dichlorid **4a** reagieren.



Die Nachbarschaft der tert.-Butylgruppe und der OH-Gruppe (auch im IR-Spektrum offenbar, ν_{OH} 3645/cm) im *cis*-Chlor-alkohol **26** zwingt das Proton, sich am Ende des konjugierten Systems unter Bildung des Kations **27** zu fixieren.

Weiter entsteht durch Proton-Eliminierung aus **27** der Chlor-alkohol **28**. Die Ionisierung des allylgebundenen Chlors führt zum konjugierten Kation **32**, welches durch Proton-Abspaltung in das Enol **31** übergeht. Dieses stabilisiert sich zum tautomeren Keton **30**, dessen Reduktion mit LiAlH₄ den *cis*-Alkohol **29** liefert. Dessen OH-Frequenz zeigt eine intramolekulare H-Brücke mit Doppelbindung des Ringes (ν_{OH} 3610 und 3645/cm).

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. Criegee danken wir herzlich für das Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge. Herrn Prof. P. Mailis danken wir für wertvolle Bemerkungen.

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 NMR-Spektren mit einem Varian A-60A aufgenommen (TMS innerer Standard). Die UV-Spektren führte Herr C. Drăghici mit einem VSU-1 Zeiss-Jena-Spektrophotometer aus.

Für die Darstellung der Verbindungen **3**, **4a**, **4b**, **7**, **20**, **21**, **22** und **25** sind die früher¹⁾ angegebenen Vorschriften für **10**, **19**, **20**, **29**, **27**, **24**, **25** und **26** entsprechend zu beachten.

6-Chlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven (**3**)

a) Aus Komplex **1** durch Hydrierung. Schmp. 44°.

NMR (CCl₄): δ 0.88 (s), 1.11 (s), 1.31 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 2.25 (m) 2H an C-2 ($J_{2,4} = 2.0, 1.5$; $J_{2,2} = 16.5$; $J_{1,2-cis} = 6.0$; $J_{1,2-trans} = 2.2$ Hz); 3.03 (q) 1-H ($J_{1,2-cis} = 6.0$; $J_{1,2-trans} = 2.2$ Hz); 6.30 (Pseudotriplett) 4-H.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 257.5 nm (lg $\epsilon = 4.24$).

b) Aus Fulven **5** (siehe unten).

2.6-Dichlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven (**4a**)

a) Die Darstellung erfolgt aus Komplex **1** mit Brom, Schmp. 44°.

NMR (CCl₄): δ 0.91 (s), 1.21 (s), 1.35 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 3.23 (s) 1-H; 4.63 (s) 2-H; 6.60 (s) 4-H.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 253 nm ($\lg \epsilon = 4.18$).

b) Aus *trans*-Alkohol **21** (siehe unten).

6-Chlor-2-brom-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven (4b)

a) Aus Komplex **2** mit *Brom*¹).

b) Aus *Chlorid 3*: Eine Lösung von 0.51 g (1.8 mMol) **3** in 8 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 0.32 g (1.8 mMol) *N-Brom-succinimid* und wenig Benzoylperoxid 1 Stde. zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde die Lösung mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der hellgelbe, ölige Rückstand (0.46 g, 70%) stimmt in den IR- und NMR-Spektren mit dem unter a) beschriebenen Präparat überein.

NMR (CCl₄): δ 0.91 (s) 9H; 1.25 (s) 9H; 1.36 (s) 9H; 3.43 (s) 1-H; 4.81 (s) 2-H; 6.65 (s) 4-H.

6-Chlor-2-methoxy-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven (23): Die Lösung von 1.1 g (3.4 mMol) **4a** in 25 ccm *Methanol* wurde 48 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Nach Zugabe von Wasser wurde die Lösung mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit Wasser sowie 5proz. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Äthers i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. Ausb. 0.70 g (65%) **23**, Sdp. 5 70°.

C₁₉H₃₃ClO (312.5) Ber. C 72.93 H 10.63 Cl 11.33 Gef. C 72.68 H 10.68 Cl 11.46

NMR (CCl₄): δ 0.91 (s), 1.21 (s), 1.35 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 2.86 (s) 1-H; 3.15 (s) OCH₃; 4.05 (s) 2-H; 6.56 (s) 4-H.

6-Chlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-fulven (5)

a) 2.9 g (9.1 mMol) **4a** wurden in 15 ccm *Collidin* 8 Stdn. auf 140° erhitzt. Der erkaltete Ansatz wurde in 100 ccm Wasser gegossen und in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wurde nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und 5proz. Salzsäure getrocknet und eingedampft. Die Chromatographie an Al₂O₃ mit Petroläther oder Umkristallisieren aus *Methanol* lieferte 1.5 g (60%) orangefarbene Kristalle von **5**, Schmp. 82°.

C₁₈H₂₉Cl (280.9) Ber. C 76.97 H 10.41 Cl 12.62 Gef. C 76.60 H 10.57 Cl 12.25

NMR (CDCl₃): δ 1.16 (s), 1.40 (s), 1.50 (s) 3-, 1- und 6-tert.-Butyl; 6.235 (d) 2-H; 6.365 (d) 4-H ($J_{2,4} = 2.0$ Hz).

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 280 nm ($\lg \epsilon = 4.20$); 430 (2.6).

b) 1.4 g (4.48 mMol) rohes *Chlor-methoxy-Derivat 23* wurden 1 Stde. bei 150° und 60 Torr in einem Destillierkolben erwärmt und schließlich bei 7 Torr abdestilliert. Die orangegebe Flüssigkeit, welche in der Vorlage kristallin erstarrte, wurde mittels Chromatographie an Al₂O₃ mit Petroläther gereinigt. Ausb. 0.90 g (71%) **5**, Schmp. 82°. Die Spektren (IR, NMR, UV) stimmten mit denen der unter a) beschriebenen Verbindung überein.

Hydrierung von 5: 0.5 g (1.7 mMol) **5** in 20 ccm *Methanol* wurden in Gegenwart von 5proz. Pd/C 1 Stde. hydriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. bestand der Rückstand aus 0.35 g (70%) *6-Chlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven (3)*, identisch mit der aus Komplex **1** erhaltenen Verbindung.

6-Chlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-fulven-PdCl₂-Komplex (10): Einer Lösung von 0.5 g (1.7 mMol) **5** in 10 ccm absol. Benzol gab man 0.65 g (1.77 mMol) (C₆H₅CN)₂·PdCl₂ in 50 ccm absol. Benzol zu. Nach 48 Stdn. wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 0.60 g (73%) rote Kristalle, Schmp. 168°. Das Rohprodukt wurde analysiert.

C₁₈H₂₉Cl₃Pd (458.2) Ber. C 47.18 H 6.38 Cl 23.21 Pd 23.22
Gef. C 46.58 H 6.39 Cl 22.2 Pd 25.07

NMR (CDCl₃): δ 1.5 (s), 1.57 (s), 1.65 (s) 6-, 3- und 1-tert.-Butyl; 6.68 (d, $J = 2$ Hz) und 6.75 (d, $J = 2$ Hz) 2 Ringprotonen.

1.3.6-Tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven (6): 2.45 g (8.6 mMol) **3** in 15 ccm Tetrahydrofuran wurden mit 0.25 g (35.7 g-Atom) Lithium und 1.3 g (17.2 mMol) *tert.-Butylalkohol* 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Lithiums wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand (1.9 g, 89%) wurde i. Vak. destilliert, Sdp.₂ 130°.

C₁₈H₃₂ (248.5) Ber. C 87.03 H 12.98 Gef. C 86.59 H 13.08

NMR (CCl₄): δ 0.82 (s), 1.11 (s), 1.15 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 2.3 (m) —CH₂CH—; 5.03 (breites s) 6-H; 6.18 (breites s) 4-H.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 247 nm (lg ε = 4.17).

1.3.6-Tri-tert.-butyl-fulven (7)

a) Aus **3** beim Behandeln mit *Chlorwasserstoff*¹⁾.

b) 1.57 g (6.3 mMol) **6** in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 1.12 g (6.3 mMol) *N-Brom-succinimid* und wenig Dibenzoylperoxid 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Während des Abdestillierens des Lösungsmittels i. Vak. trat Bromwasserstoff-Eliminierung ein. Der ölige Rückstand wurde an basischem Al₂O₃ mit Petroläther chromatographiert. Man erhielt 1.13 g (73%) reines **7**, Schmp. 46°, identisch mit der nach a) erhaltenen Verbindung.

NMR (CDCl₃): δ 1.16 (s) 9H; 1.28 (s) 18H; 6.11 (s) 2 Ringprotonen; 6.60 (s) exocyclische Protonen. — In CDCl₃/C₆H₆ als Lösungsmittel bildet sich die ABX-Struktur der drei olefinischen Protonen aus. J_{2,4} = 1.8; J_{4,6} = 0.8 Hz.

IR (CCl₄): ν_{C=C} 1602, 1645/cm.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 266 nm (lg ε = 4.25), 374—392 (2.72).

1.3.6-Tri-tert.-butyl-fulven-PdCl₂-Komplex (9): Zu einer Lösung von 0.6 g (2 mMol) (C₆H₅CN)₂·PdCl₂ in 40 ccm absol. Benzol gab man 0.4 g (2 mMol) **7**. Nach 24 Stdn. wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 0.4 g (ca. 48%), Schmp. 203° (aus Methanol).

C₁₈H₃₀Cl₂Pd (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

Umsetzung von 6 mit CF₃CO₂H: 0.4 g (1.6 mMol) **6** in 2 ccm CCl₄ wurden mit 0.2 ccm CF₃CO₂H bei Raumtemp. umgesetzt. Nach 5 Stdn. wurde mit Wasser versetzt, mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, die organische Phase mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieben 0.3 g *4-[2.2-Dimethyl-propyl]-1.3-di-tert.-butyl-cyclopentadien-(3.5) (17)* als Öl, das an Kieselgel chromatographiert und roh analysiert wurde.

C₁₈H₃₂ (248.5) Ber. C 87.03 H 12.58 Gef. C 86.82 H 13.01

UV (Cyclohexan): λ_{max} 260 nm (lg ε = 3.71).

NMR (CCl₄): δ 0.98 (s) 9H; 1.14 (s) 9H; 1.23 (s) 9H; 2.33 (breites s) 2H; 2.86 (breites s) 2H; 5.85 (breites s) 1H.

6-Chlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.4-dihydro-fulven (20) entsteht neben **3** bei der Reduktion von **4a** mit LiAlH₄¹⁾. Schmp. 41°.

UV (Cyclohexan): End-Absorption.

NMR (CCl₄): δ 0.85 (s), 1.10 (s), 1.31 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 3.00 (m, J_{2,4a} = 2; J_{2,4b} = 2; J_{4a,4b} = 19 Hz) 2H an C-4; 3.33 (m, J_{1,2} = 2.5 Hz) 1-H; 5.38 (m) 2-H.

Umsetzung des 1.4-Dihydro-fulvens 20 mit Brom: 0.55 g (1.94 mMol) **20** in 5 ccm Methylchlorid wurden unter Kühlung mit 0.1 ccm (1.94 mMol) *Brom* in 10 ccm CH₂Cl₂ versetzt.

Man beließ 10 Min. bei Raumtemp., entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt ein Öl, dessen IR- und NMR-Spektren mit denen der Chlorbrom-Verbindung **4b** übereinstimmten.

Die Chromatographie an feuchtem, schwach basischem Aluminiumoxid (Laufmittel Petroläther) lieferte das *Chlorfulven 5* (Schmp. 82°).

6-Chlor-trans-2-hydroxy-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven (21) wurde beim Chromatographieren von **4a** erhalten¹⁾. Schmp. 71°.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 263 nm ($\lg \epsilon = 4.15$).

IR (CCl₄): ν_{OH} 3599/cm.

NMR (CCl₄): δ 0.89 (s), 1.17 (s), 1.34 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 2.77 (s) 1-H; 4.26 (s) 2-H; 6.41 (s) 4-H.

Die Umsetzung von **21** in Dioxanlösung mit konz. *Salzsäure* oder mit *PCl₃* in Methylenchlorid¹⁾ lieferte das Dichlorid **4a** zurück.

Bei der Behandlung von **21** mit *Acetanhydrid* und einigen Tropfen Pyridin bei Raumtemp. erhielt man nach 24 Stdn. ein farbloses Öl, welches über Aluminiumoxid mit Petroläther als Eluens gereinigt wurde. Die Analyse und die Spektren sprechen für ein *6-Chlor-trans-2-acetoxy-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven*, Ausb. 87%.

C₂₀H₃₃ClO₂ (340.3) Ber. C 70.45 H 9.76 Cl 10.40 Gef. C 70.26 H 9.77 Cl 10.53

IR (KBr): ν_{CO} 1740/cm.

NMR (CCl₄): δ 0.91 (s), 1.11 (s), 1.36 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 1.96 (s) Ester-CH₃; 2.75 (s) 1-H; 5.59 (s) 2-H; 6.62 (s) 4-H.

Bis-[2.5-di-tert.-butyl-3-(chlor-tert.-butyl-methylen)-cyclopenten-(4-yl)-äther (22), Schmp. 194°, wurde aus **4a** bzw. **4b** nach 24stdg. Stehenlassen in Aceton/Wasser (50 : 2) durch Chromatographieren an Al₂O₃ (mit Petroläther) erhalten.

NMR (CCl₄): δ 0.93 (s), 1.11 (s), 1.25 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 3.01 (s) 1-H; 4.15 (s) 2-H; 6.40 (s) 4-H.

Weiteres Eluieren mit Äther lieferte den Alkohol **21**.

6-Chlor-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulvenon-(2) (25) und *6-Chlor-2-cis-hydroxy-3.4-epoxy-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2.3.4-tetrahydro-fulven (24)*: Eine Lösung von 1 g CrO₃ in 10 ccm Pyridin wurde mit 1.0 g (3.3 mMol) **21** in 20 ccm Pyridin umgesetzt. Nach 24 Stdn. wurde die Lösung mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser und 1proz. Salzsäure gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand (0.9 g) in Petroläther auf und chromatographierte an Al₂O₃ (Laufmittel Petroläther). Ausb. 0.40 g (40%) *Keton 25*, Schmp. 57°.

C₁₈H₂₉ClO (296.9) Ber. C 72.82 H 9.85 Cl 11.94 Gef. C 72.28 H 9.95 Cl 11.67

NMR (CCl₄): δ 0.98 (s), 1.21 (s), 1.41 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 3.0 (s) 1-H; 7.84 (s) 4-H.

IR (CCl₄): ν_{CO} 1705; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1600/cm.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 303 nm ($\lg \epsilon = 4.04$), 373 (2.66).

Bei weiterem Eluieren mit Äther/Petroläther (1 : 1) erhielt man 0.2 g (19%) *Epoxy-alkohol 24*, Schmp. 93°.

C₁₈H₃₁ClO₂ (314.9) Ber. C 68.66 H 9.92 Cl 11.26 Gef. C 68.82 H 9.95 Cl 10.97

NMR (CCl₄): δ 1.00 (s), 1.07 (s), 1.40 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 2.7 (s) 1-H; 4.15 (s) 2-H, 4-H.

UV (Cyclohexan): End-Absorption.

IR (CCl₄): ν_{OH} 3570/cm.

Umsetzung des Epoxy-alkohols 24 mit PBr₃: Eine Lösung von 0.90 g (2.86 mMol) **24** in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Kühlung mit 2 ccm (5.7 g, 21 mMol) PBr₃ in 5 ccm CCl₄ 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Zugabe von Eiswasser und Ausziehen mit CCl₄ wurde die CCl₄-Lösung mit wenig Eiswasser und einer 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieben 0.78 g (76%) *Chlorbromid 4b* als Öl.

Beläßt man **4b** in *Methanol* 24 Stdn. bei Raumtemp., dann erhält man die Methoxy-Verbindung **23** (0.60 g; 90%).

6-Chlor-2-cis-hydroxy-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven (26): In eine Suspension von 0.4 g (10 mMol) LiAlH₄ in 20 ccm Äther wurde eine Lösung von 0.45 g (1.5 mMol) **25** in 10 ccm Äther getropft und schließlich 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Eiswasser und Ausziehen mit Äther wurde die Lösung getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der farblose ölige Rückstand, 0.30 g (75%), wurde roh analysiert.

C₁₈H₃₁ClO (298.9) Ber. C 72.33 H 10.45 Cl 11.86 Gef. C 72.65 H 10.74 Cl 11.16

UV (Cyclohexan): λ_{max} 257 nm (lg ε = 4.18).

IR (CCl₄): ν_{OH} 3645/cm.

NMR (CCl₄): δ 1.06 (s), 1.22 (s), 1.30 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 3.25 (d, J_{1,2} = 6 Hz) 1-H; 5.05 (dd, J_{2,4} = 2, J_{1,2} = 6 Hz) 2-H; 6.41 (d, J_{2,4} = 2 Hz) 4-H.

Die Verbindung ist in neutralem oder alkalischem Medium (in Gegenwart von einem Tropfen Pyridin) haltbar; in Gegenwart von Spuren von Mineralsäure oder bei 24stdg. Aufbewahren entwickelt sich Halogenwasserstoff unter Umwandlung in das Keton **30**.

Oxydation des cis-Alkohols 26: Eine Lösung von 0.3 g **26** in 4 ccm *Pyridin* wurde mit 0.3 g CrO₃ in 4 ccm *Pyridin* 24 Stdn. stehengelassen. Nach Zugabe von Wasser extrahierte man mit Äther und wusch die Ätherlösung mit Wasser und 5proz. Salzsäure. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand an Al₂O₃ mit Petroläther chromatographiert. **25** wurde praktisch quantitativ erhalten. Schmp. 56°, Misch-Schmp. mit dem früher beschriebenen Präparat ohne Depression. Die IR- und NMR-Spektren stimmten überein.

1.3.6-Tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulvenon-(2) (30): 0.25 g *cis-Alkohol 26* wurden in mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetztem Äther bei Raumtemp. 24 Stdn. stehengelassen. Man erhielt **30** in quantitativer Ausb., Schmp. 52° (aus *Methanol*).

C₁₈H₃₀O (262.4) Ber. C 82.38 H 11.52 Gef. C 82.14 H 11.53

UV (Cyclohexan): λ_{max} 223 nm (lg ε = 3.97); 288 (4.093).

IR (CCl₄): ν_{CO} 1700/cm.

NMR (CCl₄): δ 0.93 (s), 1.20 (s), 1.23 (s) 1-, 3- und 6-tert.-Butyl; 2.28 (d, J_{1,6} = 1 Hz) 1-H; 5.45 (t, J_{1,6} = J_{4,6} = 1 Hz) 6-H; 7.73 (d, J_{4,6} = 1 Hz) 4-H.

Reduktion des Ketons 30 mit LiAlH₄. cis-2-Hydroxy-1.3.6-tri-tert.-butyl-1.2-dihydro-fulven (29): 1 stdg. Kochen von 0.25 g **30** in Äther mit LiAlH₄ führte zu 0.22 g (87%) *cis-Alkohol 29*.

C₁₈H₃₂O (264.4) Ber. C 81.75 H 12.20 Gef. C 81.52 H 12.41

UV (Cyclohexan): λ_{max} 248 nm (lg ε = 4.14).

IR (CCl₄): ν_{OH} 3610, 3645/cm.

NMR (CCl₄): δ 1.13 (s), 1.16 (s), 1.18 (s) tert.-Butyl; 2.28 (dd, J_{1,2} = 6; J_{1,6} = 1.5 Hz) 1-H; 4.66 (d, J_{1,2} = 6 Hz) 2-H; 5.33 (breites s, J_{4,6} < 1; J_{1,6} = 1.5 Hz) 6-H; 6.36 (breites s, J_{4,6} < 1 Hz) 4-H.