

# Synthese von 6,6-Dimethylfulven-2-carbonsäure-methylester und -2,3-dicarbonsäure-dimethylester sowie deren Umsetzung zu 2,3,5,6-substituierten Nordbornadienen

Rainer Herges\* und Wolfgang Reif

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen, Germany

Eingegangen am 26. Januar 1994

**Key Words:** Fulvenes / Norbornadienes / Cycloadditions / Diels-Alder reactions / Pyrolysis, flash vacuum

## Synthesis of Methyl 6,6-Dimethylfulvene-2-carboxylate and Dimethyl 6,6-Dimethylfulvene-2,3-dicarboxylate as well as their Reaction to 2,3,5,6-Substituted Norbornadienes

Fulvenes **5** and **6** were synthesized by Diels-Alder reaction of 6,6-dimethylfulvene with methyl prop-2-ynoate and dimethyl but-2-ynedioate, catalytic reduction of the unsubstituted norbornadiene double bond, and a subsequent retro

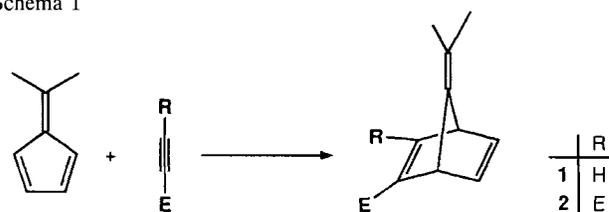
Diels-Alder reaction under flash vacuum pyrolysis conditions. **5** and **6** are used as the diene component in synthesis of 2,5-, 2,3,5-, and 2,3,5,6-substituted norbornadienes **7–9** by Diels-Alder reaction with electron-deficient alkynes.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese photoschaltbarer Systeme haben wir nach einer einfachen Herstellung 2,3,5,6-C-substituierter Norbornadiene gesucht. Durch Belichtung können Norbornadiene in die entsprechenden Quadricyclane übergeführt<sup>[1]</sup> und durch Übergangsmetall-Katalysatoren wieder in die Norbornadiene reisomerisiert werden<sup>[2]</sup>. Die vier Substituenten in 2,3,5,6-Stellung führen dabei eine konvergente, „baggerähnliche“ Bewegung aus, die eine photochemisch/katalytische Schaltung der Komplexeigenschaften des Systems möglich machen sollten. Die wenigen bekannten Beispiele aus dieser Verbindungsklasse wurden nach unseren Literaturstudien von Prinzbach et al.<sup>[3]</sup> und Yonemitsu et al.<sup>[4]</sup> publiziert. Der Tetraester **9** wurde in einer Eintopfreaktion aus 6,6-Dimethylfulven und Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhalten<sup>[3]</sup>. Vermutlich entsteht zunächst in reversibler Reaktion das Diels-Alder-Addukt **2**. Durch irreversible Abspaltung von Acetylen aus **2** wird intermediär das Fulven **6** gebildet, das mit überschüssigem Acetylendicarbonsäure-dimethylester sofort zu **9** reagiert. Neben 4.5% des Norbornadiens **9** entstehen bei den drastischen Reaktionsbedingungen mehr als 90% Oligomere des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters<sup>[5]</sup>, die nur schwer abtrennbar sind.

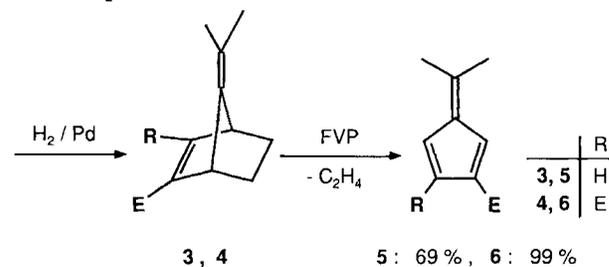
Fast quantitative Ausbeuten von **9** erhalten wir nach der in Schema 1 dargestellten Reaktionssequenz.

Das Diels-Alder-Addukt **2** von Acetylendicarbonsäure-ester und 6,6-Dimethylfulven wird mit Pd/Kohle selektiv an der unsubstituierten Doppelbindung des Norbornadiens zu **4** reduziert<sup>[6]</sup>. Die nachfolgende Retro-Diels-Alder-Reaktion liefert bei Blitz-Vakuum-Pyrolyse (580°C,  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) mit 99% Ausbeute das Fulven **6**<sup>[7,8]</sup>. In der Literatur<sup>[9]</sup> wurde **6** als „unstable, low-melting solid“ beschrieben. Wir erhalten es nach Umkristallisieren aus Methanol in Form von farblosen Kristallen. Die Verbindung ist bei

Schema 1



E = CO<sub>2</sub>Me  
R = H, CO<sub>2</sub>Me



	R	R'	Temp.	Zeit	Ausb.
<b>7</b>	H	H	140 °C	1.5 h	19 %
<b>8</b>	H	E	110 °C	1 h	90 %
<b>8</b>	E	H	180 °C	1 h	25 %
<b>9</b>	E	E	140 °C	17 h	99 %

Raumtemperatur stabil (Zers.-P. 109°C). Analog zu **6** erhält man auch das unseres Wissens noch nicht beschriebene Fulven **5** durch Pyrolyse von **3**. Der Fulvenmonocarbonsäureester **5** dimerisiert bei Erwärmen oder längerem Stehenlassen konzentrierter Lösungen.

Beide Fulvene **5** und **6** addieren elektronenarme Alkine und erlauben so die Synthese von 2,5-di-, 2,3,5-tri- und 2,3,5,6-tetrasubstituierten Norbornadienen **7–9**. Erwartungsgemäß reagiert der Fulvenmonocarbonsäureester **5** unter mildereren Bedingungen als der elektronenärmere Fulvendicarbonsäurediester **6**, und Acetylendicarbonsäureester reagiert schneller als Propiolsäureester. Ebenfalls aufgrund einfacher elektronischer Betrachtungen war zu erwarten, daß bei der Reaktion von **5** mit Propiolsäureester das „diagonal“ 2,5-substituierte Norbornadien **7** bevorzugt entstehen sollte (*para*-Produkt)<sup>[10]</sup>. Die 2,6-disubstituierte Verbindung konnte im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden. Die Addition von Acetylendicarbonsäureester an **6** verläuft praktisch quantitativ ohne Oligomerisierung des Dienophils und bietet damit einen einfachen und in größerem Maßstab durchführbaren Zugang zum Norbornadien-tetraester **9**<sup>[11]</sup>.

## Experimenteller Teil

IR: Beckman Acculab 3. – FTIR: Bruker IFS 48. – GC-FTIR: GC 6000 VS 2, Säule SE 54. – NMR: Jeol JNM-GX 400 (<sup>1</sup>H-NMR 400 MHz, TMS interner Standard, <sup>13</sup>C-NMR 100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub> interner Standard). – MS: Varian CH-4 B. – Elementaranalysen: Heraeus CHN Mikroautomat, Carlo Erba Elemental Analyser 1106. – GC: Hewlett Packard 5890, Säule SE 54. – Schmp.: Kupferblock nach Linström (Fa. Wagner + Munz) in der offenen Kapillare, unkorrigiert. – Pyrolysen: Ofen Thermolyse 21100 (1300 W), Quarzrohr 450 × 18 mm. – Blitz-Chromatographie<sup>[12]</sup>: Merck Kieselgel 60 (0,040–0,063 mm), Laufmittel Essigsäure-ethylester (EE) und Petrolether (PE, 30–70°C) in verschiedenen Verhältnissen.

*7-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester (1)*: 5.0 ml (42 mmol) 6,6-Dimethylfulven<sup>[13]</sup> und 15.0 ml (169 mmol) Propiolsäure-methylester werden in einem Bombenrohr auf 110°C erhitzt. Nach 8 h ist kein 6,6-Dimethylfulven mehr vorhanden (NMR-Kontrolle). Überschüssiger Propiolsäure-methylester wird bei Normaldruck abdestilliert und das Reaktionsprodukt i. Vak. fraktioniert. Es werden 4.0 g (50% bezüglich 6,6-Dimethylfulven) Monoester **1** erhalten, Sdp. 60°C/0.12 mbar (Lit.<sup>[3]</sup> 35%, Sdp. 72°C/0.3 Torr). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten<sup>[3]</sup> überein.

*7-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2-en-2-carbonsäure-methylester (3)*: Eine Lösung von 3.8 g (20 mmol) **1** in 50 ml Methanol wird mit 20 mg Palladium auf Kohle (10%) versetzt. Bei 1 bar und Raumtemp. wird bis zur Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff hydriert. Nach Destillation werden 3.3 g (60%) **3** (Sdp. 53°C/0.12 mbar) erhalten. Laut GC enthält das Destillat etwa 30% Nebenprodukte, die sich chromatographisch nicht abtrennen ließen. Zur nachfolgenden Pyrolyse ist keine weitere Reinigung erforderlich, da die Nebenprodukte unter den angegebenen Bedingungen nicht stören. – GC-FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 3005 (w, =C–H), 2966, 2878 (m, C–H), 1736 (s, C=O), 1597 (w, C=C), 1439 (w,  $\delta$ C–H), 1331 (w), 1281 (m), 1238 (s, C–O), 1080 (m), 756 (w). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.14 (m, 2H, CHH<sub>endo</sub>), 1.54, 1.56 [2 s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.64–1.78 (m, 2H, CHH<sub>exo</sub>), 3.44, 3.69 (2 m, 2H, Brückenkopf-

H), 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.08 (m, 1H, =C–H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.32, 19.52 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24.53, 24.92 (CH<sub>2</sub>), 41.47, 43.44 (Brückenkopf-C), 51.23 (OCH<sub>3</sub>), 109.89 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 140.92 (C-2), 146.14 (C-7), 146.85 (=CH), 164.77 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 192 (19) [M<sup>+</sup>], 164 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 133 (71) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].

*6,6-Dimethylfulven-2-carbonsäure-methylester (5)*: In einer FVP-Apparatur werden 2.18 g (11.3 mmol) **3** bei 50°C verdampft und bei 580°C und 8.0 · 10<sup>-3</sup> mbar pyrolysiert. Am Bogen des Quarzrohres kondensieren während 1 h 1.26 g (68%) Fulven **5** in leuchtend gelben Kristallen (Schmp. 68°C). Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden sowohl gelbe Kristalle (Schmp. 68°C), welche als **5** charakterisiert werden, als auch farblose Kristalle (Schmp. 98°C) erhalten. Das Massenspektrum der farblosen Kristalle deutet auf ein Dimeres von **5** hin. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (m, C–H), 1715 (s, C=O), 1635 (m, sh, C=C), 1530 (w), 1430 (m,  $\delta$ C–H), 1260 (s, C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.25, 2.26 [s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.51, 6.76 (m, HC=CH), 7.28 (m, =C–H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.39, 23.43 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 51.20 (OCH<sub>3</sub>), 120.87, 127.50, 128.88 (=CH), 134.68 (C-5), 142.06 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 158.33 (C-2), 165.21 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 164 (77) [M<sup>+</sup>], 133 (100) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 105 (14) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]. – C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (164.2): ber. C 73.15, H 7.37; gef. C 73.37, H 7.55.

*6,6-Dimethylfulven-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (6)*: Analog zum voranstehenden Verfahren werden 5.0 g (20 mmol) Norbornen **4**<sup>[6]</sup> pro Stunde bei 90°C und 7.5 · 10<sup>-3</sup> mbar verdampft und bei 580°C pyrolysiert. In einem Auffangkolben nach der Pyrolysezone am anderen Ende des Quarzrohres werden 4.4 g (99%) Fulven **6** als gelbliche Kristallmasse erhalten. Nach Umkristallisieren wird **6** in farblosen Prismen erhalten (Schmp. 109°C Zers., Methanol). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (m, C–H), 1730 (s, C=O), 1630 (m, C=C), 1430 (m,  $\delta$ C–H), 1250 (s, C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.31 [s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.82 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.14 (s, 2H, =C–H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.80 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 51.51 (OCH<sub>3</sub>), 127.30 (=CH), 133.24 (C-5), 139.30 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 164.58 (C-2,3), 164.89 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 222 (69) [M<sup>+</sup>], 191 (100) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 103 (11). – C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (222.2): ber. C 64.85, H 6.35; gef. C 64.77, H 6.25.

*7-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (7)*: 1.0 g (6.1 mmol) **5** werden mit 2.2 ml (24.0 mmol) Propiolsäure-methylester 1.5 h bei 140°C im Bombenrohr erhitzt. Chromatographische Aufarbeitung des Rohproduktes (EE/PE 1:3) ergibt 280 mg (19% bezüglich **5**) **7** (*R<sub>f</sub>* = 0.34), Schmp. 110°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950 (m, sh, C–H), 1710 (s, C=O), 1580 (m, C=C), 1430 (m,  $\delta$ C–H), 1270, 1250 (C–O), 1170 (m), 1030 (m), 750, 735 [m,  $\delta$ (=C–H) out of plane]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.48 [s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.74 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.54, 4.55 (2 d, *J* = 2.75 Hz, 2H, Brückenkopf-H), 7.78, 7.79 (2 d, *J* = 2.75 Hz, 2H, =C–H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 18.38 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 51.56 (OCH<sub>3</sub>), 51.68 (Brückenkopf-C), 101.55 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 147.72 (C-2,5), 153.97 (=CH), 161.97 (C-7), 164.23 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 248 (100) [M<sup>+</sup>], 233 (64) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 217 (16) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 189 (46) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 164 (37) [5<sup>+</sup>], 133 (46) [5<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 105 (21) [5<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 59 (38) [CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (248.3): ber. C 67.73, H 6.49; gef. C 67.90, H 6.52.

*7-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3,5-tricarbonsäure-trimethylester (8)*

a) 1.0 g (4.5 mmol) **6** wird mit 1.6 ml (18 mmol) Propiolsäure-methylester 1 h im Bombenrohr auf 180°C erhitzt. Nach Chromatographie (EE/PE 1:1) werden 350 mg **8** (25% bezüglich **6**) (*R<sub>f</sub>* = 0.50) als leicht gelbliches Öl erhalten.

b) 200 mg (1.2 mmol) **5** werden mit 0.5 ml (4.1 mmol) Acetylendicarbonensäure-dimethylester 1 h im Bombenrohr auf 110°C erhitzt. Nach Chromatographie werden 330 mg (90% bezüglich **5**) **8** ( $R_f = 0.50$ ) als leicht gelbliches Öl erhalten. – FTIR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2953$  (m, C–H), 1717 (s, sh, C=O), 1629, 1591 (w, C=C), 1437 (m,  $\delta\text{C-H}$ ), 1277, 1250 (m, C–O), 1213 (m), 1171 (m), 1105 (w), 1047 (w), 760 [m,  $\delta(\text{C-H})$  out of plane]. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.49, 1.52$  [s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.77, 3.79, 3.82 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.55, 4.77 (m, 2H, Brückenkopf-H), 7.78 (s, 1H, =C–H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.39, 18.53$  [ $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 51.21, 51.24, 51.76 ( $\text{OCH}_3$ ), 53.52, 54.31 (Brückenkopf-C), 103.47 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 148.13, 149.81, 152.15 (C-2,3,5), 152.58 (=CH), 160.38 (C-7), 163.76, 164.17, 164.42 (C=O). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 306 (100) [ $\text{M}^+$ ], 291 (18) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 247 (33) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 191 (34) [ $6^+ - \text{OCH}_3$ ], 164 (34) [ $5^+$ ], 133 (34) [ $5^+ - \text{OCH}_3$ ], 59 (31) [ $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (306.3): ber. C 62.74, H 5.92; gef. C 62.78, H 6.09.

7-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (**9**): 10.0 g (45 mmol) **6** werden mit 22.0 ml (179 mmol) Acetylendicarbonensäure-dimethylester im Bombenrohr bei 140°C erhitzt. Nach 17 h ist kein Fulven mehr vorhanden (NMR-Kontrolle) und **9** kristallisiert nach Abkühlen während mehrerer Tage aus dem Reaktionsgemisch aus. Die Ausbeute nach chromatographischer Aufarbeitung des Rohproduktes (EE/PE 1:1) beträgt 99% bezüglich **6** ( $R_f = 0.35$ ). Schmp. 100°C (Lit.<sup>[3]</sup> 100°C, 4.5%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein<sup>[3]</sup>.

[1] C. D. Smith, *Organic Syntheses, Coll. Vol. VI*, John Wiley & Sons, New York, 1988, p. 962, und dort zitierte Literatur.

[2] [2a] K. Maruyama, H. Tamiaki, T. Yanai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985, 58, 781–782. – [2b] K. Maruyama, H. Tamiaki, S. Kawa-

bata, *Chem. Lett.* 1984, 743–746. – [2c] K. C. Bishop III, *Chem. Rev.* 1976, 76, 461–486. – [2d] S. Sakaki, K. Ohkubo, H. Fujiwara, A. Ohyoshi, *J. Mol. Cat.* 1982, 16, 181–186. – [2e] K. Maruyama, H. Tamiaki, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 602–606. – [2f] K. Hirao, A. Ando, T. Hamada, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 300–302. – [2g] H. Hogeveen, H. C. Volger, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 2486–2487.

- [3] [3a] H. Prinzbach, J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* 1970, 53, 2201–2219. – [3b] L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach, H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* 1977, 709–726.
- [4] K. Hirao, A. Ando, T. Hamada, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 300–302.
- [5] [5a] E. LeGoff, R. B. LaCount, *Tetrahedron Lett.* 1967, 2333–2335. – [5b] J. C. Kauer, H. E. Simmons, *J. Org. Chem.* 1968, 33, 2720–2726. – [5c] E. Winterfeldt, G. Giesler, *Chem. Ber.* 1968, 101, 4022–4031. – [5d] R. Gericke, E. Winterfeldt, *Tetrahedron* 1971, 27, 4109–4116.
- [6] K. Alder, R. Rühmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1950, 566, 1–27. Sowohl die Bildung von **2** als auch von **4** verläuft mit Ausbeuten >90%.
- [7] Unter den gleichen Bedingungen liefert **2** unter Abspaltung von Acetylendicarbonsäureester fast ausschließlich 6,6-Dimethylfulven und nur Spuren von **6**. Der partiell reduzierten Verbindung **4** steht dagegen nur der Retro-Diels-Alder-Mechanismus zu **6** zur Verfügung.
- [8] Die Thermolyse von **4** in flüssiger Phase (Lösung in Diethylmalonat) bei 195°C liefert ausschließlich „tarry products“: H. Kwart, K. King, *Chem. Rev.* 1968, 68, 415–447.
- [9] W. S. Wilson, R. N. Warrener, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 211–212.
- [10] R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* 1974, 40, 569–593.
- [11] Ähnlich wie **2** liefert **4** bei direktem Erhitzen in überschüssigem Acetylendicarbonensäure-dimethylester hauptsächlich Oligomere des Dienophils und nur etwa 5% **9**.
- [12] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 2923–2925.
- [13] W. Freiesleben, *Angew. Chem.* 1963, 75, 576–576.

[29/94]