

Die Photoelektronen-Spektren wurden auf einem PE.-Spektrometer PS-16 der Firma *Perkin-Elmer Ltd.* (Beaconsfield) von Herrn Dr. *V. Hornung* aufgenommen, dem wir für seine Hilfe unseren besten Dank aussprechen. Betreffend experimentelle Details sei auf vorhergehende Arbeiten dieser Reihe verwiesen.

Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Ferner danken wir der Firma *CIBA-GEIGY AG* für ihre Unterstützung und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung & A. de Meijere*, *Helv.* **54**, 783 (1971).
- [2] *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung & G. Schröder*, *Helv.* **53**, 1645 (1970).
- [3] *A. D. Walsh*, *Nature* **159**, 167, 712 (1947); *Trans. Farad. Soc.* **45**, 179 (1949); *C. A. Coulson & W. E. Moffitt*, *Philos. Mag.* **40**, 1 (1949).
- [4] *M. I. Al-Joboury & D. W. Turner*, *J. chem. Soc.* **1964**, 4434; *J. H. D. Eland*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **2**, 471 (1969).
- [5] *P. Bischof & E. Heilbronner*, *Helv.* **53**, 1677 (1970).
- [6] *C. R. Brundle & M. B. Robin*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5550 (1970).
- [7] *R. Hoffmann, E. Heilbronner & R. Gleiter*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 706 (1970); *R. Hoffmann*, *Accounts chem. Research* **4**, 1 (1971).
- [8] *E. Haselbach, E. Heilbronner & G. Schröder*, *Helv.* **54**, 153 (1971).
- [9] *P. Bischof, E. Heilbronner & W. Lüttke*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] *L. Praud, Ph. Millie & G. Berthier*, *Theoret. chim. Acta* **11**, 169 (1968).
- [11] *H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker & D. W. Turner*, *J. chem. Physics* **57**, 52 (1969).
- [12] *T. Koopmans*, *Physica* **1**, 104 (1933); *W. G. Richards*, *J. Mass Spectrom. Ion Physics* **2**, 419 (1969).
- [13] *R. A. Clark & R. A. Fiato*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4736 (1970).
- [14] *R. Hoffmann*, *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963); **40**, 2745 (1964).

### 103. Eine neue Fulvensynthese

4. Mitteilung<sup>1)</sup>

von **R. Kyburz<sup>2)</sup>**, **H. Schaltegger<sup>3)</sup>** und **M. Neuenschwander<sup>5)</sup>**

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

(13. III. 71)

*Summary.* Fulvenes are prepared by condensation of sodium cyclopentadienide with  $\alpha$ -acetoxy- $x$ -chloro-hydrocarbon derivatives, followed by elimination of acetic acid with triethylamine. The yields are approximately 60% for 6-alkylfulvenes and similar to those of the classical synthesis for 6,6-polymethylenefulvenes. The reaction is carried out at low temperatures and under water-free conditions. The purification of the fulvenes is simple.

<sup>1)</sup> 3. vorläufige Mitteilung, s. [1].

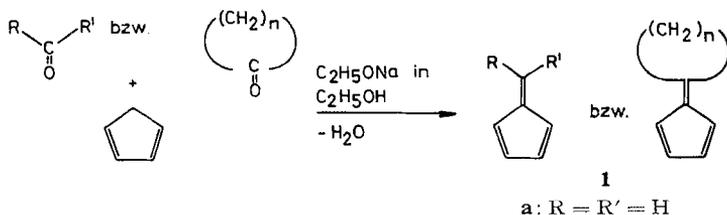
<sup>2)</sup> Teil der Dissertation *R. Kyburz* [2].

<sup>3)</sup> *M. Neuenschwander* dankt *H. Schaltegger* für die Überlassung des Arbeitsgebietes.

<sup>4)</sup> Angesichts irrtümlicher Zitierungen in der Literatur [3] bitten wir z. H. der Sekundärliteratur um Kenntnisnahme, dass das neue Fulvenverfahren von *H. Schaltegger* und *M. Neuenschwander* stammt.

<sup>5)</sup> Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 3000 Bern 9, Erlachstrasse 9a.

**Einleitung.** – In seiner «Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen» vertrat *Thiele* [4] die Auffassung, dass die Azidität einer Methylengruppe durch zwei benachbarte ungesättigte Systeme wesentlich erhöht werde. Die Überprüfung dieser Hypothese führte 1900 zur Entwicklung der ersten Fulvensynthese [5], die *Thiele* von der Cyclopentadien- [6] auf die Inden- [7] und die Fluoren-Reihe [8] ausdehnte. In den folgenden Jahrzehnten fanden anstelle des ursprünglich benutzten Natrium-äthanolats als Katalysatoren auch Kaliumhydroxid, Kalium-*t*-butylat, Natriummethanolat oder Natrium-cyclopentadienid in Äthanol oder Methanol Verwendung, doch wurde das Verfahren während längerer Zeit nicht wesentlich modifiziert.



Die Ausbeuten sind gut bis mittelmässig mit aliphatischen oder alicyclischen ( $n = 4, 5, 6$ ) Ketonen [9] [10] – wobei auch die zum Vitamin A in Beziehung stehenden Fulvene der Ionon-Reihe [11] sowie Fulvenanalogue der Carotinoide [12] bereitet wurden –, mittelmässig bis schlecht mit den sterisch gehinderten Diarylketonen [13], dagegen sehr schlecht mit aliphatischen Aldehyden: So liess sich der Grundkörper **1a** [14] nur mit Ausbeuten von ca. 0,6% spektroskopisch rein erhalten [15], und von den Homologen sind nur 6-Methylfulven (Ausbeute 3,5%) [16] und 6-Äthylfulven (Ausbeute klein) [17] gesichert. Dies ist auf die grosse Zahl möglicher Konkurrenzreaktionen zurückzuführen [6] [18]. – Nachdem einige Autoren [19] bei Verwendung von alkoholischem Ammoniak oder Piperidin wesentlich bessere Ausbeuten erhalten hatten, schlug *Friesleben* [20] 1963 anstelle von Alkoholat primäre und sekundäre Amine als Katalysatoren vor, zudem verzichtete er auf Alkohol als Lösungsmittel. Damit werden Nebenreaktionen des Lösungsmittels unterdrückt, sowie Folgereaktionen wegen der geringeren Basizität des Katalysators zurückgedrängt<sup>6)</sup>. Dagegen verliefen bisher Versuche mit Anionenaustauschern nur wenig erfolgversprechend [21]; auch die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Cyclopentadienyl-Magnesiumbromid erbrachte keine wesentliche Verbesserung [22].

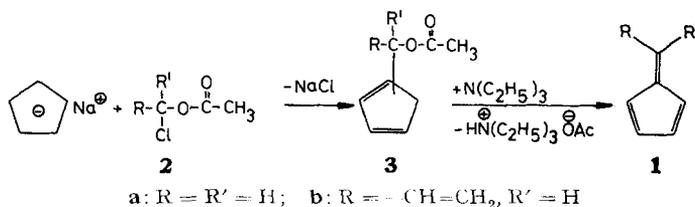
1963/64 entwickelten *H. Schaltegger* und *M. Neuenschwander* eine neue ergiebige Synthese von Fulven [23]<sup>8)</sup>, die – allerdings mit mässiger Ausbeute – auch auf 6-Vinylfulven ausgedehnt wurde [25]: Durch Umsatz von Natrium-cyclopentadienid mit Chlormethylacetat (**2a**) bzw. 3-Acetoxy-3-chlor-prop-1-en (**2b**) erhält man die Ace-

<sup>6)</sup> Nach der Patent-Auslegeschrift [20] sollen die erzielten Ausbeuten sehr gut sein, doch wurden die Verbindungen nur destillativ gereinigt<sup>7)</sup>, zudem erfolgte keine spektroskopische Reinheitsprüfung; in allen zuverlässigen Fällen (kristalline Produkte) betragen die Ausbeuten 55 bis 63%.

<sup>7)</sup> Durch Destillation gereinigte leichtflüchtige 6-Alkyl- und 6,6-Dialkylfulvene enthalten stets noch beträchtliche Anteile an Cyclopentadien und Aldehyd bzw. Keton.

<sup>8)</sup> Über eine weitere günstige Synthese von Fulven berichteten *Sturm & Hafner* [24]. Nach dieser Methode wurden auch 6-Methyl- und 6-Arylfulvene hergestellt.

toxymethyl-cyclopentadiene **3a** bzw. **3b** als Tautomerengemische<sup>9)</sup>, die durch Eliminierung von Essigsäure mittels Triäthylamin Fulven (**1a**) mit 74%<sup>10)</sup> bzw. 6-Vinylfulven (**1b**) mit ca. 20% Ausbeute ergeben. Im folgenden berichten wir über die Anwendungsbreite des neuen Verfahrens.



**Synthese der x-Acetoxy-x-chlor-Kohlenwasserstoff-Derivate 2 (abgekürzt: Acetoxy-chlor-methane).** – Von den Methoden zur Darstellung von Acetoxyhalogenmethanen **2** [26] [27] hat die von *Euranto* weiterentwickelte Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit Acylhalogeniden [27] [28] die weiteste Anwendung gefunden. Danach werden Carbonylverbindungen mit Acylchlorid und einer Lewis-Säure umgesetzt. Bei den reaktiven Aldehyden genügt ZnCl<sub>2</sub>, bei Ketonen werden die wirksameren Katalysatoren AlCl<sub>3</sub> oder BF<sub>3</sub> benötigt. Nach den Literaturangaben sind die Ausbeuten bei Aldehyden höher als bei Ketonen.

Wir erhielten die Acetoxy-chlor-methane **2** aus Aldehyden und Acetylchlorid mit sehr guter Ausbeute, aus cyclischen Ketonen und Acetylchlorid mit mittlerer bis sehr guter Ausbeute (vgl. Tabelle 1). Offenbar liegt das sich in Gegenwart des Katalysators einstellende Gleichgewicht zwischen den Edukten und dem gebildeten Produkt **2** bei Aldehyden weit auf der Seite von **2**, während es bereits bei Aceton auf der Seite der Ausgangskomponenten liegt, so dass nur eine nochmalige Umsetzung des Destillationsvorlaufs mit Katalysator eine Ausbeute von 50% erbringt. Erwartungsgemäss äussert sich der im Vergleich zu Cyclohexanon konformativ ungünstige Übergang von Cyclopentanon zur Acetoxy-chlor-Verbindung **2i** in einer Begünstigung der Edukte und einer geringeren Ausbeute an **2i**. Ebenfalls zu erwarten war die ausgezeichnete Ausbeute an **2k**, dessen geringere Winkeldeformation am substituierten *sp*<sup>3</sup>-Zentrum gegenüber Cyclobutanon (*sp*<sup>2</sup>-Zentrum) für die günstige Lage des Gleichgewichts verantwortlich sein dürfte. – Alle Verbindungen sind angenehm riechende farblose Flüssigkeiten, die sich bei mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur mit den Ausgangskomponenten ins Gleichgewicht setzen können (Ketoderivate) und deshalb bei –70° aufbewahrt werden.

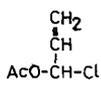
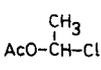
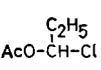
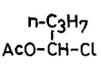
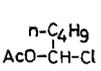
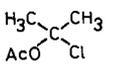
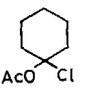
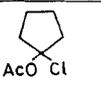
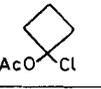
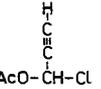
**Synthese der Fulvene 1.** – Die Acetoxy-chlor-methane **2** reagieren mit Natriumcyclopentadienid bei –30 bis 0°, wobei man die Cyclopentadiene im allgemeinen nicht isoliert<sup>11)</sup>, sondern mit Triäthylamin zu den Fulvenen **1** weiterverarbeitet. Da neben der Substitution bereits teilweise Eliminierung zum Fulven eintritt, ist ein geringer

<sup>9)</sup> Zur Gewinnung von **3a** ist wesentlich, dass Chlormethylacetat vorgelegt und Natriumcyclopentadienid allmählich zugegeben wird, da ein Überschuss von Natriumcyclopentadienid zu Bis-(cyclopentadienyl)-methan führt [23].

<sup>10)</sup> Wird die Reaktion in verdünnter Lösung durchgeführt, so erhält man laut UV.-Spektrum Fulven mit 95% Ausbeute.

<sup>11)</sup> Bei der Synthese von Fulven (**1a**) muss man **3a** isolieren, weil sich Lösungsmittel destillativ nicht mehr vollständig von Fulven abtrennen lassen.

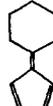
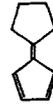
Tabelle 1. Daten der Acetoxy-chlor-methane 2

Verbindung	Sdp. °C/Torr	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	NMR. (CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ (ppm)	Ausb. %	Ausb. % [Lit.]
 <b>2b</b>	41–42/14		1,4331	6,81/2«T»/1H 6,03/M/1H 5,50/M/1H 5,29/M/1H 2,12/S/3H	nicht optimiert	ca. 55 [29]
 <b>2c</b>	31–33/17	1,1092	1,4080	6,52/Q (J = 6)/1H 2,07/S/3H 1,77/D (J = 6)/3H	92	44 [30]
 <b>2d</b>	39–41/12	1,0691	1,4184	6,37/T (J = 6)/1H 2,07/S/3H ca. 2,0/M/2H 1,03/T (J = 7)/3H	91	? [27]
 <b>2e</b>	53–55/10	1,0375	1,4199	6,41/T (J = 6)/1H 2,05/S/3H 2,2–1,2/M/4H 0,97/«T»/3H	95	? [27]
 <b>2f</b>	50–51/2	1,0142	1,4208	6,42/T (J = 6)/1H 2,10/S/3H 2,1–1,7/M/ca. 2H 1,7–1,2/M/ca. 4H 0,92/M/3H	92	? [27]
 <b>2g</b>	33–35/12	1,0670	1,4149	2,00/S 1,96/S	50	5 [27]
 <b>2h</b>	63–65/3	1,1200	1,4638	2,4–2,1/M/4H 2,05/S/3H 1,9–1,1/M/6H	75	17 [27]
 <b>2i</b>	59–60/5	1,1262	1,4563	2,7–1,6/M, darin 2,00/S	61	–
 <b>2k</b>	63–65/12	1,1349	1,4451	2,75/M/4H 2,07/S ca. 2,0/M } total 5H	93	–
 <b>2l</b>	44–46/14	1,1636	1,4430	6,92/D (J = 2,0)/1H 2,95/D (J = 2,0)/1H 2,17/S/3H	94	–

Überschuss an Natrium-cyclopentadienid angezeigt. Eine einfache Aufarbeitung (Chromatographie, Kugelrohrdestillation) liefert die reinen Fulvene **1**.

Verglichen mit der *Thiele*-Synthese (vgl. Tabelle 2) ist das neue Verfahren für die Darstellung von Fulven [23], 6-Vinylfulven [25], 6-Äthynyl- und 6-Alkylfulvenen wesentlich günstiger. Im Falle der 6,6-Polymethylenfulvene ( $n = 4, 5$ ) sind die Aus-

Tabelle 2. Daten der Fulvene 1 (bestimmt an frisch redestillierten Proben)

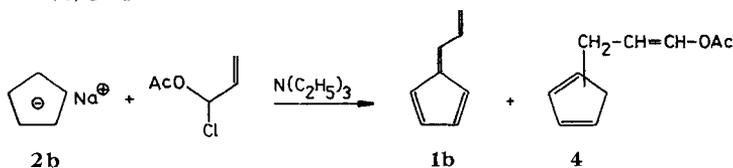
Verbindung	NMR. (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	IR. (CCl <sub>4</sub> /CS <sub>2</sub> ) ν (cm <sup>-1</sup> )	UV. (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) λ <sub>max</sub> (nm); ε	MS. M <sup>+</sup> , Haupt- fragmente	Ausb. bez. auf 2 %	Ausb. Thiele- Syn- these %
 <b>1b</b>	6,91/ <i>M</i> /1H <sup>a)</sup>	1625 ( <i>s</i> ) 986 ( <i>s</i> )	277 20000	104 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ),	ca. 20 [25]	3 [31]
	6,63/ <i>D</i> ( <i>J</i> = 11)/1H	1596 ( <i>s</i> ) 920 ( <i>s</i> )	285 30200	103, 78, 77,		
	6,5–6,3/ <i>M</i> /3H	1478 ( <i>s</i> ) 888 ( <i>s</i> )	295 33300	51, 39		
	6,11/ <i>M</i> /1H	1421 ( <i>s</i> ) 761 ( <i>s</i> )	305 19900			
	5,7–5,4/ <i>M</i> /2H	1366 ( <i>s</i> ) 655 ( <i>s</i> ) 1081 ( <i>s</i> ) 613 ( <i>s</i> )	395 188			
 <b>1c</b>	6,7–5,9/ <i>M</i> /5H	1653 ( <i>s</i> ) 883 ( <i>s</i> )	247 12250		60	3,5 [16]
	2,15/ <i>D</i> ( <i>J</i> = 7,5)/3H	1646 ( <i>s</i> ) 765 ( <i>s</i> ) 1473 ( <i>s</i> ) 614 ( <i>s</i> )	253 14450 254,5 14450			
		1380 ( <i>s</i> )	259 13150			
		1370 ( <i>m-s</i> )	356 266			
 <b>1d</b>	6,6–6,0/ <i>M</i> /5H	1649 ( <i>s</i> ) 765 ( <i>s</i> )	247 15400		61	klein [17]
	2,50/ <i>P</i> /2H	1478 ( <i>m</i> ) 616 ( <i>s</i> )	254,5 18860			
	1,11/ <i>T</i> ( <i>J</i> = 7)/3H	1381 ( <i>m</i> ) 887 ( <i>m</i> )	260,5 17600 270 9300			
			357 314			
 <b>1e</b>	6,7–6,0/ <i>M</i> /5H	1647 ( <i>m</i> ) 767 ( <i>s</i> )	248,5 14800	120 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ),	60	–
	2,47/ <i>Q</i> /2H	1470 ( <i>m</i> ) 614 ( <i>s</i> )	255,5 18950	105, 92, 91,		
	1,5/ <i>M</i> /2H	1378 ( <i>m</i> )	262 17800	79, 78, 77,		
	0,95/ <i>M</i> /3H		271 9600 357 270	65, 51, 39		
 <b>1f</b>	6,7–6,0/ <i>M</i> /5H	1648 ( <i>m-s</i> )	249 13300	134 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ),	56	–
	ca. 2,5/ <i>M</i> /2H	1474 ( <i>m</i> )	256 16750	105, 92, 91,		
	ca. 1,5/ <i>M</i> /4H	1380 ( <i>m</i> )	262,5 15600	79, 78, 77,		
	ca. 0,95/ <i>M</i> /3H	764 ( <i>s</i> ) 617 ( <i>s</i> )	271 8400 357 271	65, 51, 41, 39		
 <b>1g</b>	6,45/ <i>S</i> /4H	1641 ( <i>s</i> ) 762 ( <i>s</i> )	258 14700		32	30–70 [19]
	2,14/ <i>S</i> /6H	1470 ( <i>m</i> ) 660 ( <i>s</i> ) 1444 ( <i>m</i> ) 622 ( <i>s</i> )	264,5 18100 271,5 17850			
		1364 ( <i>s</i> )	281 10800			
		1087 ( <i>m</i> )	356 361			
 <b>1h</b>	6,50/ <i>S</i> /4H	1638 ( <i>s</i> ) 858 ( <i>m</i> )	260 16200	146 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ),	50	45 [9]
	2,6/ <i>M</i> /4H	1470 ( <i>m</i> ) 764 ( <i>s</i> )	268 21650	131, 118, 117,		
	1,7/ <i>M</i> /6H	1368 ( <i>s</i> ) 659 ( <i>s</i> ) 1345 ( <i>m</i> ) 611 ( <i>m</i> )	276,5 21250 286 11900	105, 104, 92, 91, 78, 77,		
			356 352	65, 51, 39		
 <b>1i</b>	6,37/ <i>S</i> /4H	1655 ( <i>s</i> ) 859 ( <i>s</i> )	267 17000	132 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ),	45	48 [9]
	2,78/ <i>M</i> /4H	1477 ( <i>s</i> ) 760 ( <i>s</i> )	275 20650	131, 117, 115,		
	1,79/ <i>M</i> /4H	1365 ( <i>s</i> ) 626 ( <i>s</i> ) 1091 ( <i>m</i> )	283,5 18000 294 8800	104, 91, 78, 77, 67, 66,		
		1077 ( <i>m</i> )	364 380	65, 51, 39		

<sup>a)</sup> Varian HR 100, CCl<sub>4</sub>.

Tabelle 2. – Fortsetzung

Verbindung	NMR. (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	IR. (CCl <sub>4</sub> /CS <sub>2</sub> ) ν (cm <sup>-1</sup> )	UV. (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) λ <sub>max</sub> (nm); ε	MS. M <sup>+</sup> , Haupt- fragmente	Ausb. bez. auf <b>2</b> %	Ausb. Thiele- Syn- these %
 <b>1k</b>	6,40/ <i>M</i> /4H	1680 ( <i>s</i> ) 762 ( <i>s</i> )	260 15750	118 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ),	34	–
	3,12/ <i>T</i> /4H	1469 ( <i>s</i> ) 621 ( <i>s</i> )	268 21900	117, 115, 103,		
	2,15/ <i>M</i> /2H	1361 ( <i>s</i> )	276,5 21950	91, 90, 89,		
		1068 ( <i>m-s</i> )	286 12000	78, 63, 51,		
 <b>1l</b>	6,7–6,1/ <i>M</i> /5H	3305 ( <i>s</i> ) 865 ( <i>m</i> )	270 12600	102 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ),	62	–
	3,56/ <i>D</i> (J = 2,6)/1H	1367 ( <i>s</i> ) 766 ( <i>s</i> )	278 18500	76, 75, 74,		
		1083 ( <i>m</i> ) 661 ( <i>s</i> )	285,5 22400	66, 63, 50,		
		894 ( <i>m</i> ) 620 ( <i>s</i> )	296 23600	39		
			395 144			

beuten ungefähr gleich; die Methode ist jedoch zur Synthese offenkettiger 6,6-Dialkylfulvene weniger geeignet, da sowohl die Acetoxy-chlor-methane **2** wie die Fulvene **1** nur mit mässiger Ausbeute zugänglich sind. – Die neue Synthese ist bisher in keinem Fall misslungen. Schwierigkeiten ergeben sich dann, wenn sich die Edukte **2** oder die Cyclopentadiene **3** leicht umlagern: Man isoliert beim Umsatz von reinem 3-Acetoxy-3-chlor-prop-1-en mit Natrium-cyclopentadienid und nachfolgender Eliminierung mit Triäthylamin neben ca. 20% 6-Vinylfulven als Hauptprodukt (3-Acetoxy-prop-2-enyl)-cyclopentadien (**4**) [25] und zwar unter Bedingungen, die für eine thermische Isomerisierung von 3-Acetoxy-3-chlor-prop-1-en nicht ausreichen. Immerhin ist auch hier die Ausbeute mit 20% noch erheblich grösser als nach der Thiele-Methode (ca. 3%) [31].



Die neue Fulvensynthese ergibt gerade dann gute Ausbeuten, wenn das klassische Verfahren versagt. Der Umstand, dass die Aufarbeitung schonend und unter Ausschluss von Wasser erfolgt, erlaubt es, auch unbeständige Fulvene wie den Grundkörper **1a** sowie 6-Äthnylfulven **1l** zu isolieren. Ob das Verfahren auch auf die Synthese anderer nichtbenzoider cyclisch konjugierter Systeme anwendbar ist, bleibt abzuklären.

Wir danken dem Schweiz. Nationalfonds (*Projekt Nr. 4097.2*) für die Unterstützung der Arbeit.

### Experimenteller Teil

Die Smp. sind nicht korrigiert. UV.-, IR.-, NMR.- und Massenspektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV.: *Beckman* DK 2A; IR.: *Beckman* IR9; NMR.: wenn nichts anderes angegeben *Varian* A-60A; MS.: *Varian-Mat* CH 5 (indirekter Probeninlass, Elektronenenergie

70eV). Spektroskopische Abkürzungen: *S* Singulett, *D* Dublett, *T* Triplett, «*T*» triplettähnliches Multiplett, *Q* Quartett, *P* Pentett, *M* Multiplett, (*s*) stark, (*m-s*) mittel bis stark. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. *K. Eder*, Laboratoire Microchimique, Ecole de Chimie, Université Genf. Elementaranalysen wurden nur von bisher unbekanntem oder bisher wenig charakterisierten Fulvenen ausgeführt. Ausgangsprodukte: Acetylchlorid prakt. *Fluka*, destillierte Fraktion 48–50°; Aldehyde und Ketone der Reinheit *puriss.* oder *purum* wurden vor Gebrauch destilliert und mit Molekularsieb *Merck* 3 Å absolutiert.

**Acetoxy-chlor-methane 2.** (Daten s. Tabelle 1). – **Variante A.** – **1-Acetoxy-1-chlor-äthan (2c).** In einem 100-ml-Sulfierkolben werden unter Stickstoff und Rühren 44,8 g (0,57 Mol) Acetylchlorid mit einer Spatelspitze wasserfreiem  $ZnCl_2$  versetzt. Man kühlt auf  $-5^\circ$  und gibt unter Rühren 25,2 g (0,55 Mol) absol. Acetaldehyd zu, wobei die Reaktionstemp.  $0^\circ$  nicht übersteigen darf. Man lässt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen und trennt bei  $20^\circ/60$  Torr Reste der Ausgangsstoffe ab. Die Hauptfraktion destilliert bei  $31-33^\circ/17$  Torr: 64,4 g (92%) laut NMR. reines **2c**. Zur Bestimmung der physikalischen und spektroskopischen Daten wird ein kleiner Teil des Produkts redestilliert.

Analog wurden hergestellt:

**1-Acetoxy-1-chlor-propan (2d).** Aus 44,2 g (0,56 Mol) Acetylchlorid und 32 g (0,55 Mol) absol. Propionaldehyd: 68,4 g (91%) **2d**. Sdp.  $39-41^\circ/12$  Torr.

**1-Acetoxy-1-chlor-butan (2e).** Aus 40 g (0,51 Mol) Acetylchlorid und 35,2 g (0,49 Mol) absol. Butyraldehyd: 69,8 g (95%) **2e**. Sdp.  $53-55^\circ/10$  Torr.

**1-Acetoxy-1-chlor-pentan (2f):** Aus 27,6 g (0,35 Mol) Acetylchlorid und 30 g (0,35 Mol) absol. Valeraldehyd: 52,8 g (92%) **2f**. Sdp.  $50-51^\circ/2$  Torr.

**1-Acetoxy-1-chlor-cyclobutan (2k).** Aus 5,0 g (0,064 Mol) Acetylchlorid und 3,8 g (0,054 Mol) absol. Cyclobutanon [32]: 7,5 g (93%) **2k**. Sdp.  $63-65^\circ/12$  Torr.

**3-Acetoxy-3-chlor-prop-1-in (2l).** Aus 22,5 g (0,29 Mol) Acetylchlorid und 15 g (0,28 Mol) absol. Propargylaldehyd [33]: 34,7 g (94%) **2l**. Sdp.  $44-46^\circ/14$  Torr.

**Variante B.** – **2-Acetoxy-2-chlor-propan (2g).** In einem 100-ml-Zweihalskolben gibt man unter Stickstoff und Rühren zu 55,0 g (0,70 Mol) Acetylchlorid eine Spatelspitze wasserfreies  $AlCl_3$ , setzt dann innerhalb von 15 Min. 27 g (0,46 Mol) absol. Aceton zu und rührt 6 Std. bei Raumtemperatur. Die dunkelrote Mischung wird nach Zusatz einiger Tropfen Triäthylamin fraktioniert destilliert (Vorlauf in der Kühlfalle aufgefangen). Hauptfraktion 17,1 g (27%) **2g**. Sdp.  $33-35^\circ/13$  Torr. Der aus nicht umgesetzten Edukten bestehende Vorlauf, erneut mit wenig  $AlCl_3$  versetzt und 6 Std. bei Raumtemp. gerührt, liefert noch 14,6 g (23%) **2g**. Gesamtausbeute 50%.

Analog wurden hergestellt:

**1-Acetoxy-1-chlor-cyclohexan (2h).** Aus 46,4 g (0,59 Mol) Acetylchlorid und 34,2 g (0,35 Mol) absol. Cyclohexanon: 46,2 g (75%) **2h**. Sdp.  $63-65^\circ/3$  Torr.

**1-Acetoxy-1-chlor-cyclopentan (2i).** Aus 39,8 g (0,51 Mol) Acetylchlorid und 28,4 g (0,34 Mol) absol. Cyclopentanon: 34,0 g (61,5%) **2i**. Sdp.  $59-60^\circ/5$  Torr.

**Synthese der Fulvene 1** (Daten, s. Tabelle 2). – **Variante A.** – In einem 200-ml-Sulfierkolben mit Gas-Überleitungsrohr, Thermometer und graduiertem Tropftrichter werden unter Stickstoff 0,05 Mol des Acetoxy-chlor-methans **2** in 25 ml absol. Tetrahydrofuran bei  $0^\circ$  unter Rühren innerhalb einer Std. mit 1,3 Äq. ca. 1 M Natrium-cyclopentadienidlösung in absol. Tetrahydrofuran versetzt. Man lässt 0,5 Std. bei  $0^\circ$  ausreagieren<sup>12)</sup>, versetzt dann die braunrote Suspension mit Wasser bis sich das suspendierte NaCl vollständig zusammenballt, giesst die Lösung ab und versetzt sie bei  $0^\circ$  mit 12 ml Triäthylamin. Nach 1 Std. bei  $0^\circ$  wird das dunkle Gemisch mit 100 ml Petroläther (Sdp.  $30-42^\circ$ ) versetzt und dreimal mit je 100 ml gesättigter  $KH_2PO_4$ -Lösung ausgeschüttelt. Die Wasserphasen werden mit wenig Petroläther (Sdp.  $30-42^\circ$ ) ausgezogen. Die vereinigten Petrolätherphasen werden dreimal mit Wasser gewaschen, mit  $MgSO_4$  getrocknet, im Rotationsver-

<sup>12)</sup> Durch Entnahme eines Anteils Lösung, Zentrifugation von NaCl, Hydrolyse und Titration von Chlorid kann der benötigte Überschuss an Natrium-cyclopentadienid bestimmt werden.

dampfer bei ca. 0° auf ca. 25 ml eingeengt<sup>13)</sup> und langsam<sup>14)</sup> an O<sub>2</sub>-freiem Silicagel *Merck* Nr. 7734 bei Raumtemp. mit Petroläther (Sdp. 30–42°) chromatographiert. Das gelbe Eluat wird bei reduziertem Druck und ca. 0° eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 10<sup>-4</sup> Torr in eine mit Aceton/CO<sub>2</sub> gekühlte Vorlage destilliert. Man erhält bei exaktem Einhalten der Bedingungen reines Fulven, das man bei –70° unter Stickstoff aufbewahrt.

Analog (Abweichungen sind ausdrücklich angegeben) wurden hergestellt:

*6-Methylfulven (1c)*. Aus 6,1 g (0,05 Mol) 1-Acetoxy-1-chlor-äthan (**2c**) und 1,3 Äq. Natrium-cyclopentadienid erhält man nach der Chromatographie eine tiefgelbe Lösung. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei ca. 0°/40 Torr über eine mit *Raschig*-Ringen gefüllte auf –20° gekühlte Kolonne ergibt Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei 10<sup>-1</sup> Torr 2,75 g (60%) **1c** als gelbes Öl.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Ber. C 91,25 H 8,75% Gef. C 91,48 H 8,50%

*6-Äthylfulven (1d)*. Aus 6,8 g (0,05 Mol) 1-Acetoxy-1-chlor-propan (**2d**) und 1,3 Äq. Natrium-cyclopentadienid: 3,25 g (61%) **1d** als gelbes Öl.  $d_4^{20} = 0,8621$ ,  $n_D^{20} = 1,5185$ .

*6-Propylfulven (1e)*. Aus 7,53 g (0,05 Mol) 1-Acetoxy-1-chlorbutan **2e** und 1,3 Äq. Natrium-cyclopentadienid: 3,6 g (60%) **1e** als gelbes Öl.  $d_4^{20} = 0,8600$ ,  $n_D^{20} = 1,5140$ .

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> Ber. C 89,94 H 10,06% Gef. C 90,16 H 10,03%

*6-Butylfulven (1f)*. Aus 8,23 g (0,05 Mol) 1-Acetoxy-1-chlor-pentan (**2f**) und 1,3 Äq. Natrium-cyclopentadienid: 3,6 g (56,5%) **1f** als gelbes Öl.  $d_4^{20} = 0,8563$ ,  $n_D^{20} = 1,5105$ .

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> Ber. C 89,49 H 10,51% Gef. C 89,54 H 10,42%

*6,6-Dimethylfulven (1g)*. Aus 6,73 g (0,05 Mol) 2-Acetoxy-2-chlorpropan (**2g**) und 1,5 Äq. Natrium-cyclopentadienid erhält man 1,7 g (32%) **1g** als gelbes Öl.  $n_D^{20} = 1,5460$ , Smp. +3°.

*6,6-Pentamethylenfulven (1h)*. Aus 8,8 g (0,05 Mol) 1-Acetoxy-1-chlor-cyclohexan (**2h**) und 1,5 Äq. Natrium-cyclopentadienid erhält man nach Chromatographie, Umkristallisation bei –78° (Petroläther) und Kugelrohrdestillation bei 10<sup>-4</sup> Torr 3,65 g (50%) **1h** als gelbes Öl. Smp. 12°.

*6,6-Tetramethylenfulven (1i)*. Aus 8,13 g (0,05 Mol) 1-Acetoxy-1-chlor-cyclopentan (**2i**) und 1,5 Äq. Natrium-cyclopentadienid erhält man nach Chromatographie, Umkristallisation bei –78° (Petroläther) und Kugelrohrdestillation bei 10<sup>-4</sup> Torr 2,97 g (45%) **1i** als gelbe Kristalle. Smp. 21°.

**Variante B** (schonendes Verfahren). – In einem 200-ml-Sulfiervolben mit Stickstoff-Überleitung, Thermometer und Rührer kühlt man eine Lösung von 0,01 Mol des Acetoxy-chlor-methans **2** in 25 ml absol. Tetrahydrofuran auf –20 bis –30° und lässt im Verlauf einer Std. 1,1 bis 1,5 Äq. ca. 1 M Natrium-cyclopentadienidlösung in absol. Tetrahydrofuran zutropfen. Man erwärmt auf 0°, zentrifugiert bei 0° unter Stickstoff von ausgefallenem NaCl ab, dekantiert ab, wirbelt den Niederschlag mit absol. Äther auf und zentrifugiert erneut. Die vereinigten Lösungen engt man am Rotationsverdampfer bei ca. –10° auf etwa 5 ml ein, kühlt auf –30° und gibt tropfenweise eine Lösung von 1,5 Äq. Triäthylamin in Petroläther (Sdp. 30–42°) (1:4) zu. Man verdünnt mit 10 ml Petroläther (Sdp. 30–42°), wobei oft polymere Anteile ausfallen, filtriert durch Aufsaugen der Lösung durch einen Wattebausch in eine geräumige Tropfpipette und chromatographiert an Silicagel *Merck* Nr. 7734<sup>15)</sup> bei –20 bis –30° mit Petroläther (Sdp. 30–42°). Das gelbe Eluat wird bei ca. –10° eingeengt, bis die Hauptmenge Petroläther entfernt ist; der Rückstand wird bei –78° umkristallisiert<sup>16)</sup> und/oder im Kugelrohr destilliert.

<sup>13)</sup> Enthält das Destillat viel Fulven (gelbe Farbe), so wird es bei 0° fraktioniert destilliert und der Rückstand mit der Hauptfraktion weiterverarbeitet.

<sup>14)</sup> Zur völligen Abtrennung des Dicyclopentadien-Vorlaufs darf nicht zu rasch chromatographiert werden.

<sup>15)</sup> Silicagel *Merck* Nr. 7734 wird durch Erhitzen über dem Bunsenbrenner von Wasser befreit. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Petroläther, lässt Stickstoff während 15 Min. durch die Suspension perlen, gibt dann 1 ml absol. Triäthylamin zu und füllt in die Chromatographie-Säule ein. Man wäscht mit absol. Petroläther aus, bis das Eluat triäthylaminfrei ist (Geruch) und kühlt die Kolonne auf die gewünschte Temperatur.

<sup>16)</sup> Die Lösung des Fulvens in der dreifachen Menge absol. Petroläther (Sdp. 30 bis 42°) wird auf Trockeneis gestellt. Nach erfolgter Kristallisation wird die Mutterlauge mittels einer ausgezogenen Pipette abgesaugt.

Analog (Abweichungen oder Präzisierungen ausdrücklich angegeben) wurden hergestellt:

**6-Vinylfulven (1b)**. Aus 1,34 g (0,01 Mol) 3-Acetoxy-3-chlor-prop-1-en (**2b**) [29] und 1,1 Äq. Natrium-cyclopentadienid erhält man nach Chromatographie bei  $-25^{\circ}$  und Kugelrohrdestillation bei  $10^{-4}$  Torr 0,21 g (20%) **1b**. Die Verbindung ist bei Raumtemp. etwas beständiger als 6-Äthinyfulven (**1l**); bei  $-80^{\circ}$  kristallisiert sie in roten Nadeln.  $d_4^{20} = 0,898$ ,  $n_D^{20} = 1,6126$ , Smp.  $-35^{\circ}$ , Sdp.  $45^{\circ}/12$  Torr.

**6,6-Trimethylenfulven (1k)**. Aus 1,13 g (0,01 Mol) 1-Acetoxy-1-chlor-cyclobutan (**2k**) und 1,5 Äq. Natrium-cyclopentadienid erhält man nach Chromatographie bei  $-25^{\circ}$  und Kugelrohrdestillation bei  $10^{-4}$  Torr 0,40 g (34%) **1k** als gelbes Öl. Zur Aufnahme der Spektren wurde dreimal aus Petroläther umkristallisiert<sup>16</sup>).

$C_9H_{10}$  Ber. C 91,34 H 8,53% Gef. C 91,47 H 8,61%

**6-Äthinyfulven (1l)**. Aus 1,32 g (0,01 Mol) 3-Acetoxy-3-chlor-prop-1-in (**2l**) in 25 ml absol. Äther und 1,1 Äq. Natrium-cyclopentadienid erhält man nach Chromatographie bei  $-25^{\circ}$  und zweimaliger Kugelrohrdestillation bei  $10^{-4}$  Torr 0,63 g (62%) **1l** als rotes Öl, das beim Stehen auf Trockeneis in roten Nadeln kristallisiert. – Bei Raumtemp. sehr instabil, zersetzt sich **1l** – vor allem in Gegenwart von Säurespuren – oft unter Verpuffen, was eine Elementaranalyse verunmöglichte.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Neuenschwander, R. Kyburz & R. Iseli, Chimia 24, 342 (1970).*
- [2] *R. Kyburz, Dissertation, Universität Bern 1970.*
- [3] *J. E. Kent & A. J. Jones, J. Austr. Chemistry 23, 1059 (1970); Angew. Chem., Nachr. Chem. Techn. 78, 397 (1970).*
- [4] *J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 306, 87 (1899).*
- [5] *J. Thiele, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 666 (1900).*
- [6] *J. Thiele & H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. 348, 1 (1906).*
- [7] *J. Thiele, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 3395 (1900); J. Thiele & M. Rüdiger, Liebigs Ann. Chem. 347, 275 (1906); J. Thiele & A. Bühner, ibid. 347, 249 (1906); J. Thiele & K. Merck, ibid. 415, 257 (1918); W. Bernihsen, ibid. 415, 274 (1918).*
- [8] *J. Thiele, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 851 (1900); J. Thiele & F. Henle, Liebigs Ann. Chem. 347, 290 (1906).*
- [9] *E. P. Kohler & J. Kable, J. Amer. chem. Soc. 57, 917 (1935); J. H. Day & J. C. Lukman, Ohio J. Sci. 52, 335 (1952).*
- [10] *D. Meuche, Helv. 49, 1278 (1966); S. I. Khromov, E. S. Balenkova & E. G. Treshchova, Fiz. i Khim. 14, 143 (1959) [Chem. Abstr. 54, 9798 (1960)].*
- [11] *E. P. Kohler & J. Kable, J. Amer. chem. Soc. 56, 2756 (1934); H. Willstädt, Svensk Kem. Tidskr. 46, 61 (1939).*
- [12] *H. H. Haech & T. Kralt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 85, 339 (1966).*
- [13] *G. Kresze & H. Goetz, Chem. Ber. 90, 2161 (1957); G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus & H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. 648, 51 (1961).*
- [14] *J. Thiec & J. Wiemann, Bull. Soc. chim. France 1956, 177; 1960, 1066; H. J. F. Angus & D. Bryce-Smith, J. chem. Soc. 1960, 1409.*
- [15] *D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schaltegger & H. U. Schlunegger, Helv. 47, 1211 (1964).*
- [16] *J. Thiec & J. Wiemann, Bull. Soc. chim. France 1957, 366.*
- [17] *G. Albers-Schönberg, W. v. Philipsborn, L. M. Jackman & H. Schmid, Helv. 45, 1406 (1962).*
- [18] *C. Courtot, Ann. Chim. 4, 168 (1915); K. Ziegler & F. Crössmann, Liebigs Ann. Chem. 511, 89 (1934); E. D. Beygmann, in J. W. Cook, «Progress in Organic Chemistry», S. 81, Butterworth, London 1955; D. M. Fenton & M. J. Hurwitz, J. org. Chemistry 28, 1646 (1963); W. B. Smith & C. Gonzales, ibid. 28, 3541 (1963); R. J. Mohrbacher, V. Paragamian, E. L. Carson, B. M. Puma, C. R. Rasmussen, J. A. Meschino & G. I. Poos, ibid. 31, 2149 (1966); M. Neuenschwander, Habilitationsschrift, Universität Bern 1970.*
- [19] *C. Candea & E. Macovski, Bull. Soc. chim. France 1935, 1703; 1936, 1761; G. Crane, C. E. Boord & A. L. Henne, J. Amer. chem. Soc. 67, 1237 (1945).*
- [20] *W. Freiesleben, Angew. Chem. 75, 576 (1963); D. B. Pat. 1146050.*
- [21] *G. H. McCain, J. org. Chemistry 23, 632 (1958); G. H. McCain, US. Pat. 3051765 [Chem. Abstr. 58, 458 (1963)]; H. Sack, Fr. Pat. 1134170 [Chem. Abstr. 51, 12969 (1957)].*

- [22] *V. Grignard & C. Courtot*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 1763 (1914); *C. Courtot*, Ann. Chim. 4, 58, 157, 168, 188 (1915); 5, 184 (1916); *V. Grignard & C. Courtot*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 160, 500 (1915); *S. H. Tucker & M. Whalley*, J. chem. Soc. 1949, 50.
- [23] *H. Schaltegger, M. Neuenschwander & D. Meuche*, Helv. 48, 955 (1965).
- [24] *E. Sturm & K. Hafner*, Angew. Chem. 76, 862 (1964).
- [25] *H. Schaltegger, H. Byändli & M. Neuenschwander*, Chimia 20, 246 (1966).
- [26] *M. Descudé*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 132, 1567 (1901); Bull. Soc. chim. France 1902, 867.
- [27] *E. K. Euranto, A. Noponen & T. Kujanpää*, Acta chem. scand. 20, 1273 (1966); *E. K. Euranto & O. Leppänen*, *ibid.* 17, 2765 (1963).
- [28] *E. K. Euranto*, Ann. Univ. Turku. Ser. A I, Nr. 31 (1959) [Chem. Abstr. 53, 11 204 (1959)]; *E. K. Euranto*, Suomen Kemistilehti 33 A, 179 (1960) [Chem. Abstr. 55, 10 022 (1961)].
- [29] *A. Kirrmann*, Bull. Soc. chim. France 1937, 502; 1938, 256, 915.
- [30] *A. Y. Yakubovich, V. V. Razumovskii, Z. N. Vostrukhina & S. M. Rozenshtein*, Zhur. obschei Khim. 28, 1930 (1958) [Chem. Abstr. 53, 1324 (1959)].
- [31] *M. Neuenschwander, D. Meuche & H. Schaltegger*, Helv. 46, 1760 (1963); *M. Neuenschwander*, Dissertation, Universität Bern 1963.
- [32] *N. J. Turro & W. B. Hammond*, J. Amer. chem. Soc. 88, 3572 (1966).
- [33] *F. Wille & L. Saffer*, Liebigs Ann. Chem. 568, 34 (1950); Org. Synthesis 36, 66 (1956).

## 104. The Structure of 2,5-Semiquinones derived from 1,6-Bridged [10] Annulenes

by **F. Gerson**<sup>1)</sup>, **K. Müllen**<sup>1)</sup> and **E. Vogel**<sup>2)</sup>

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel, Switzerland, and Organisch-Chemisches Institut der Universität Köln, Zülpicher Strasse 47, 5 Köln, Germany

(20. III. 71)

*Summary.* ESR. spectra are reported for the radical anions of the diketones I and II (see below), recently prepared from 1,6-methano[10]annulene and its 11,11-difluoro-derivative, respectively [1]. The  $\pi$ -spin populations of I<sup>⊖</sup> and II<sup>⊖</sup> are shown to be incompatible with the structure A an enedione-norcaradiene. Although the alternative structure B of a [10]annulene-quinone is acceptable for both I<sup>⊖</sup> and II<sup>⊖</sup>, the ESR. data is more satisfactorily rationalized in terms of a structure 'intermediate' to A and B. This is particularly true for the radical anion I<sup>⊖</sup>, for which the  $\pi$ -spin populations suggest a structural 'shift' B → A relative to II<sup>⊖</sup>. Structures A and B were postulated [1] for the neutral diketones I and II, respectively.

The diketones I and II obtained [1] from 1,6-methano[10]annulene and its 11,11-difluoro-derivative, respectively, are potentially 2,5-quinones with structure B; the alternative A is essentially an enedione-norcaradiene.

The electronic spectrum of II is shifted slightly to lower energies relative to that of I, indicating more extensive  $\pi$ -electron delocalization in the former compound. The proton magnetic resonance spectra of the two diketones are even more informative. Whereas the spectrum of II is consistent with the quinone structure B, that of I strongly favours the alternative A [1].

<sup>1)</sup> Universität Basel.

<sup>2)</sup> Universität Köln.