

103. Synthese von Fulvenen über 1-Chloralkyl-acetate^{1) 2)}

von Markus Neuenschwander und Rudolf Iseli³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 3012 Bern, Erlachstrasse 9a

(8.II.77)

Synthesis of fulvenes via 1-chloroalkyl-acetates

Summary

The synthesis of fulvenes (**5**) via 1-chloroalkyl acetates (**3**) is extended to 6-alkylfulvenes with branched side-chains, to 6-phenylfulvene (**5f**) and 6-(2-furyl)fulvene (**5g**), as well as to 6-vinylfulvenes (**5h** and **5i**) containing chlorine and acetoxy-substituents in ω -position. The reaction is carried out at low temperature under water-free conditions. The purification of the reaction products is simple. - An improved procedure for the preparation of pure fulvene (**5a**, R=R'=H) is reported.

Einleitung. - Fulvene sind nach *Thiele* durch basenkatalysierte Kondensation von Cyclopentadien mit Carbonylverbindungen zugänglich [3] [4]. Die Ausbeuten sind bei aliphatischen und alicyclischen Ketonen meist gut [5-7], mittelmässig bis schlecht bei sterisch gehinderten Diarylketonen [8] [9], dagegen sehr schlecht ausgehend von aliphatischen Aldehyden [10]: so kann der Grundkörper **5a** nur in Ausbeuten von etwa 0,6% isoliert werden [11], und von den Homologen waren bis vor kurzem nur 6-Methylfulven (Ausbeute 3,5% [12]) und 6-Äthylfulven (Ausbeute klein [13]) bekannt. Nach einem Verbesserungsvorschlag von *Freiesleben* [14] (Ersatz von Alkoholat durch primäre und sekundäre Amine) sollten auch 6-Alkyl-, 6-Aryl- und 6-Vinylfulvene in annähernd quantitativen Ausbeuten zugänglich sein, doch erwiesen sich die in der Patent-Auslegeschrift [15] angegebenen Versuchsvorschriften als schlecht reproduzierbar [16].

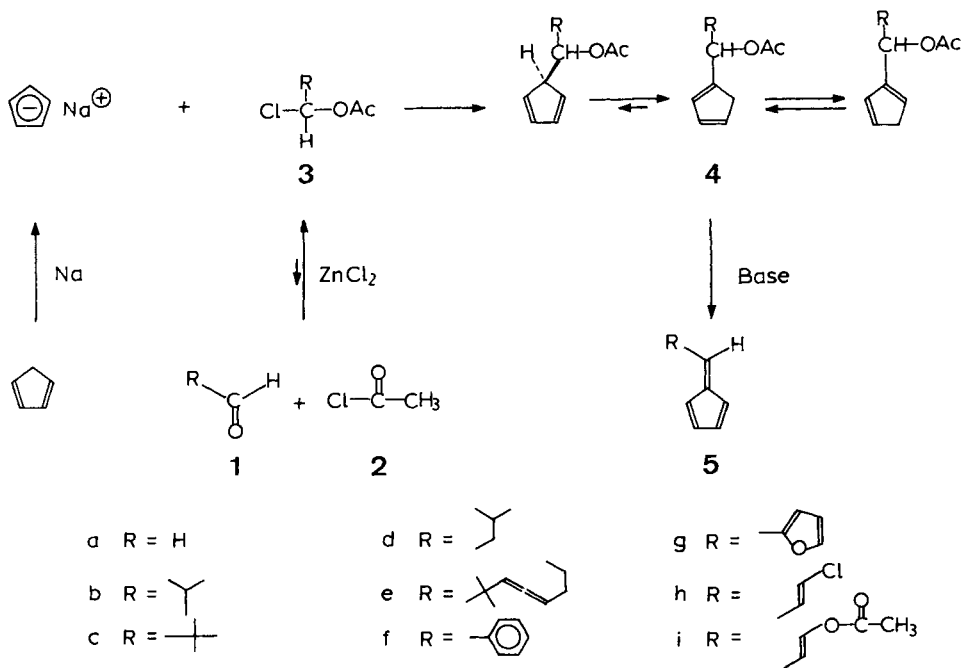
1964 entwickelten wir eine neue Synthese von Fulven (**5a**) [17], die mit mässigem Erfolg auf 6-Vinylfulven ausgedehnt wurde [18], sich aber vor allem zur Synthese von 6-Alkylfulvenen sowie von 6,6-Polymethylenfulvenen (mit kleiner Ringgliederzahl) bewährt hat [19]: Durch Umsatz von Natrium-cyclopentadienid mit 1-Chloralkyl-acetaten (**3**) erhält man die Acetoxymethyl-cyclopentadiene (**4**) als Tautomerengemische, die jedoch nicht isoliert, sondern mit tert. Aminen unter schonenden Bedingungen mit guten Ausbeuten zu Fulvenen (**5**) umgesetzt werden (*Schema I*). - Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass die Methode in modi-

¹⁾ 18. Mitt. über Fulvene und Fulvalene. 17. Mitt. siehe [1].

²⁾ Über einen Teil der Arbeit wurde kurz in [2] berichtet.

³⁾ Teil der Dissertation, Bern (1972).

Schema 1



fizierter Form auch zur Synthese von Heptafulven und Sesquifulvalen [20] [21] sowie von Nonafulven [22] herangezogen werden kann.

Wir berichten über den Versuch, das Verfahren auf die Synthese von sterisch gehinderten 6-Alkylfulvenen sowie zur Darstellung von heterosubstituierten 6-Vinylfulvenen auszudehnen, die für spektroskopische Untersuchungen [23] [24] von Interesse waren.

Synthese der 1-Chloralkyl-acetate (3). - Chlormethylacetat (**3a**) wurde erstmals 1901 von *Descudé* [25] durch Umsetzung von Paraformaldehyd mit Acetylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid gewonnen. Das Verfahren geriet jahrzehntelang in Vergessenheit und wurde erst von *Kirrmann* [26] und *Euranto* [27] mit mässigem Erfolg benutzt.

Neuere Ergebnisse zeigen, dass 1-Chloralkyl-acetate (**3**) bei geeigneter Arbeitsweise⁴⁾ mit hohen Ausbeuten bereitet werden können und als bifunktionelle Carboxylderivate von präparativem Interesse sind [19]. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Struktur der Reaktanden und den Reaktionsparametern sind im Gang [28]. Sie zeigen, dass das Gleichgewicht $1 + 2 \rightleftharpoons 3$ bei einfachen aliphatischen Aldehyden bei 40° so weit auf der Produktseite liegt, dass

⁴⁾ Zur Erzielung hoher Ausbeuten an 1-Chloralkyl-acetate (**3**) muss das Produktgemisch unter möglichst schonenden Bedingungen vom Katalysator befreit werden. Versucht man, die Reaktionsprodukte bei erhöhter Temperatur zu fraktionieren, so verschiebt sich das Gleichgewicht $1 + 2 \rightleftharpoons 3$ in Gegenwart des Katalysators zugunsten der leichtflüchtigen Reaktanden. Der Katalysator wird entweder durch Zugabe von Triäthylamin blockiert oder (am zweckmässigsten) durch Chromatographie mit Äther über eine kurze Säule mit Al_2O_3 basisch I abgetrennt.

die Reaktanden NMR.-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar sind. Bei Benzaldehyd dominiert im Gleichgewicht das Produkt **3f**; +M- und +I-Substituenten in *p*-Stellung des Aromaten bewirken aber eine Verschiebung auf die Reaktandenseite, während -M- und -I-Substituenten eine Verschiebung auf die Produktseite verursachen.

Während bei offenkettigen aliphatischen Ketonen die Reaktanden überwiegen, zeigt das Gleichgewicht $1 + 2 \rightleftharpoons 3$ bei alicyclischen Ketonen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Ringgrösse, wobei die Ausbeuten an Chlormethylacetat (**3**) bei Cyclobutanon und Cyclohexanon recht hoch sind [19]. Die Tatsache, dass tiefe Temperaturen sowie unpolare Lösungsmittel die Produkte **3** begünstigen, lehrt, dass auch in Fällen ungünstiger Gleichgewichtslage bei 20° durch Änderung der Reaktionsparameter Verbesserungen der Ausbeuten erzielt werden können.

Bei der Synthese der 1-Chloralkylacetate fallen einige Nebenprodukte an, deren Ausbeute in den meisten Fällen unter 5-10% liegt und deren Gehalt durch Wahl geeigneter Bedingungen weitgehend zurückgedrängt werden kann [28].

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen sind die 1-Chloralkylacetate **3b** bis **3f** in sehr guten Ausbeuten zugänglich; selbst das Allenderivat **3e** kann trotz Verwendung einer *Lewis*-Säure ohne Isomerisierung hergestellt werden. Bei geeigneter Arbeitsweise (Zugabe des Aldehyds zu vorgelegtem Acetylchlorid und Zinkchlorid bei -10 bis 0°) können sogar die polymerisationsempfindlichen Aldehyde Furfurol und 3-Chlor- bzw. 3-Acetoxy-acrolein mit nur geringen Verlusten zu den bifunktionellen Carbonylderivaten (**3g, h, i**) umgesetzt werden.

Synthese der Fulvene 5. - Die Umsetzung der 1-Chloralkylacetate **3** mit Natrium-cyclopentadienid erfolgt in Tetrahydrofuran oder Äther unter schonenden Bedingungen: In vielen Fällen können Temperaturen zwischen -20 und -10° eingehalten werden. Bei den sterisch gehinderten Derivaten **3c** und **3e** erfordert die kleinere Substitutionsgeschwindigkeit Temperaturen zwischen 10 und 20°. Da Natrium-cyclopentadienid auch als Base fungiert, isoliert man bei äquivalentem Einsatz von Cyclopentadienid und Chlormethylacetat (**3**) nebst **4** Cyclopentadien und Fulven (**5**), ferner nicht umgesetztes Chlormethylacetat (**3**). Deshalb empfiehlt es sich, nach Zugabe eines Äquivalents Cyclopentadienid eine Probe des Gemisches zu entnehmen und den Restgehalt an **3** zu bestimmen. Auf diese Weise kann ein vollständiger Umsatz erreicht werden.

Die reaktiven Acetoxymethyl-cyclopentadiene (**4**) werden nicht isoliert, sondern bei Temperaturen von -20 bis -10° bzw. 10-20° (**3e**) mit Triäthylamin zu den entsprechenden Fulvenen umgesetzt, die sich durch Aufarbeitung bei tiefer Temperatur reinigen lassen. *Tabelle 1* zeigt, dass die Ausbeuten an 6-Isopropylfulven (**5b**), 6-Isobutylfulven (**5d**), 6-Phenylfulven (**5f**) und 6-Furylfulven (**5g**) in dem für einfache 6-Alkylfulvene gefundenen Bereich liegen. Dagegen werden bei den bislang ebenfalls unbekanntenen 6-*t*-Butylfulven (**5c**) und 6-(1,1-Dimethyl-hepta-2,3-dienyl)-fulven (**5e**) nur mittlere Ausbeuten erzielt, da infolge der recht kleinen Substitutionsgeschwindigkeit $3 \rightarrow 4$ Nebenreaktionen verstärkt ins Gewicht fallen. Die Synthese ist auch auf die bisher in der Literatur nicht beschriebenen reaktiven ω -Chlorvinylfulven (**5h**) und ω -Acetoxy-vinylfulven (**5i**) anwendbar.

Zusammenfassend ist das neue Verfahren der klassischen *Thiele*-Methode bei der Synthese verzweigt-kettiger 6-Alkylfulvene sowie reaktiver 6-Vinylfulvene über-

legen. Es zeichnet sich durch schonende Reaktionstemperaturen und aprotische Bedingungen aus. Da im Verlaufe der Reaktion Salze ausfallen, werden allfällige Gleichgewichte auf die Produktseite verschoben. *Tabelle 1* zeigt ferner, dass die Synthese nach *Thiele* nur für 6-(2-Furyl)fulven (**5g**) [29, 30] und 6-Phenylfulven (**5f**) [30] ebenbürtige oder bessere Resultate liefert. Allerdings sei betont, dass sowohl **5g** [29] als auch **5f** [3] [6] beim Umsatz mit Natrium-Alkoholat ohne Vorsichtsmaßnahmen nur in geringen Ausbeuten anfallen⁵⁾.

Schema 2

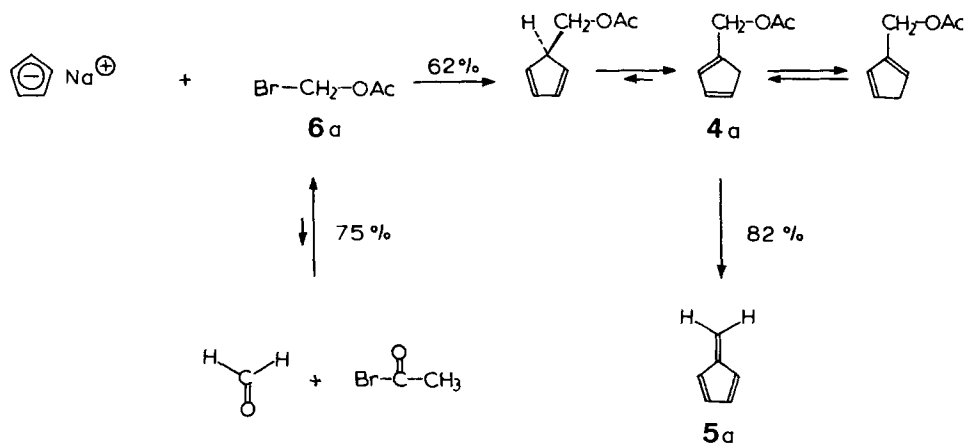








Tabelle 1. Spektroskopische Daten und Ausbeuten der Fulvene 5

Verbindung	NMR. δ (ppm) ^{a)}	IR. (cm ⁻¹) ^{b)} (CCl ₄ /CS ₂)	UV. λ_{\max} nm (ϵ) (C ₆ H ₁₂)	Ausbeute total ^{c)}	Ausbeute nach <i>Thie</i>	
 5b	6,6-6,05/m/5H	1648m-s	1318w-m	249 (17870) sh	49%	-
	3,0/m/1H	1473m	1080m-s	256 (20830)		
	1,10/d (<i>J</i> = 7)/6H	1464m-s	951w-m	262 (19690)		
	(CDCl ₃)	1458m	890s	270 (11630) sh		
		1384m	841w-m	354 (300)		
		1373w-m	763s			
 5c	6,66/m/1H	1635m-s	1215w-m	249 (14970) sh	42%	-
	6,57/m/1H	1457m-s	1091m	255 (17820)		
	6,40/m/1H	1461m-s	1081m	261 (17280)		
	6,36/m/1H (CDCl ₃) ^{c)}	1394w-m	880s	270 (9770) sh		
	6,14/m/1H	1379m	761s	358 (270)		
	1,27/m/9H	1362m-s	619s			
	1342m-s	561w-m				

⁵⁾ Zur Synthese von 6-(2-Furyl)fulven (**5g**) verwendet *Schmidt* [29] Diäthylamin als Katalysator. *Hafner & Dohm* [30] geben zu einer eisgekühlten konzentrierten Lösung von Cyclopentadien in Äthanol/Na-Alkoholat bei 0° Furfurol bzw. Benzaldehyd. Da die Fulvene **5f** und **5g** unter den gewählten Bedingungen ausfallen, können Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt werden: Die Ausbeuten an kristallinem Fulven betragen 69% (**5g**) bzw. 71,5% (**5f**).

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Verbindung	NMR. δ (ppm) ^{a)}	IR. (cm ⁻¹) ^{b)} (CCl ₄ /CS ₂)	UV. λ_{\max} nm (ϵ) (C ₆ H ₁₂)	Ausbeute total ^{c)}	Ausbeute nach Thiele ^{d)}	
 5d	6,6-6,05/m/5H 2,40/m/2H ca. 1,75/m/1H 0,94/d(J = 7)/6H (CDCl ₃)	1647m-s 1472m-s 1461m 1380m-s 1368w-m 1338w-m 1165w-m	1078m 983w-m 895m 801w-m 763s 614s	250 (21640) sh 257 (25330) 263,5 (23960) 272 (14760) sh 355 (280)	58%	-
 5e	6,7-6,15/m/4H 6,0/m/1H 5,4-5,0/m/2H 2,3-0,8/m/13H darin 1,33/s/6H (CCl ₄)	1960w-m 1633m 1464m 1384w-m 1375w-m 1359w-m	1340w-m 1081m 882m-s 762s 618s	263 (20160) 330 (325) sh 367 (370)	36%	-
 5f	7,7-7,0/m/6H darin 7,14/br. s/1H 6,64/m/2H 6,48/d von m(J = 5,2)/1H 6,29/d von m(J = 5,2)/1H (CDCl ₃)	1625s 1492m-s 1472m-s 1445m 1379m 1338m 1086w-m 1080m 1028w-m 988m	923m 900s 882w-m 833w-m 761s 710m-s 690s 620s 601m 482m	230 (8830) 237 (8270) 310 (25150) 380 (280)	66%	klein [3] 71,5% [30]
 5g	7,43/br. d/1H 6,87/d von m(J = 5,2)/1H 6,63/br. s/1H 6,6-6,2/m/4H 6,10/d von m(J = 5,2)/1H (CCl ₄)	1622m-s 1490w-m 1450m 1368m 1332w-m 1154w-m 1081w-m 1075m 1018m-s	988m 931m 898m-s 883m 802w-m 762s 740s 617m-s 598m	333 (30270) sh 343 (33470) 354 (24910) ca. 400 (233) sh	49%	49% [29] 69% [30]
 5h	7,05/2d(J = 13,5; 10,7)/1H 6,8-6,3/m/5H 6,15/m/1H (CDCl ₃)	1620s 1470s 1375m 1333m-s 1287m 1229w-m 1080m	987m 940s 900s 852m-s 760s 700m 614s	287 (23530) sh 296,5 (34600) 306 (36170) 316 (19920) 394 (210)	32%	-
 5i	7,67/2d(J = 9,5; 2)/1H 7,0-6,35/m/5H 6,24/m/1H	1760s 1629m 1508vs 1466m 1367m 1332w-m 1290w-m 1204vs 1170vs	1150w-m 1100vs 1072m 958w-m 938m 880s 760s 615s	298 (33590) sh 305 (38360) 314 (31780) sh 327 (13170) sh 392 (270)	20%	-

^{a)} Wenn nichts anderes vermerkt: Spektrum bei 60 MHz.

^{b)} Bereich von 2000-500 cm⁻¹; Banden schwacher Intensität sind nicht aufgeführt.

^{c)} Ausbeute über alle Stufen, bezogen auf die eingesetzte Carbonylverbindung.

^{d)} Ausbeute nach Thiele. Waagrechter Strich heisst: Die Verbindung wurde nach Thiele nicht hergestellt bzw. die Ausbeuten sind nicht bekannt.

^{e)} Spektrum bei 220 MHz [23].

^{f)} Die Konfiguration der Acetoxygruppe kann nicht mit Sicherheit angegeben werden.

Synthese von Fulven (5a). - Nach der neuen Synthese konnte erstmals Fulven (**5a**) in spektroskopisch reiner Form im präparativen Maßstab hergestellt werden [17]. Allerdings erwies sich die Reinigung der Acetoxymethyl-cyclopentadiene (**4a**) als recht aufwendig. Der Ersatz von **3a** durch das reaktivere Brommethylacetat (**6a**) versprach beim Umsatz mit Natrium-cyclopentadienid ein günstigeres Substitutions-Eliminierungs-Verhältnis, ausserdem waren schonendere Reaktionsbedingungen zu erwarten.

Brommethylacetat (**6a**) ist aus Paraformaldehyd und Acetyl bromid leicht zugänglich. Das bei der Reaktion gebildete Nebenprodukt (1,1'-Dibrom-dimethyl-äther) wird nicht abgetrennt, sondern mit Natrium-cyclopentadienid zu Produkten umgesetzt, die bei der destillativen Reinigung der Acetoxymethyl-cyclopentadiene (**4a**) als Rückstand anfallen.

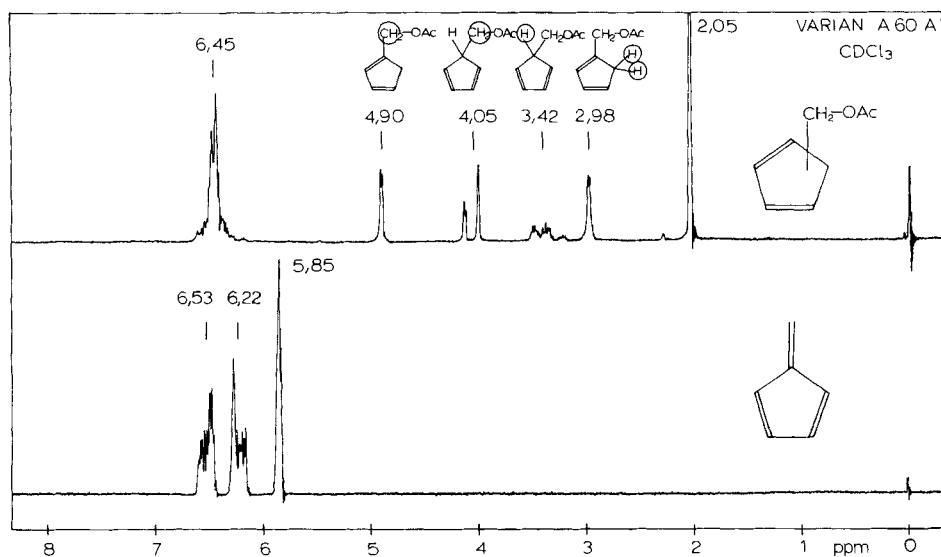


Fig. 1. NMR.-Spektren der Acetoxymethyl-cyclopentadiene (**4a**, oben) und von Fulven (unten)

Wird die Reaktion (**6a**) → (**4a**) unter sehr schonenden Bedingungen durchgeführt, so isoliert man reines 5-Acetoxymethyl-cyclopentadien. Unter den im exper. Teil angegebenen Bedingungen entstehen vorwiegend 5-Acetoxymethyl- und 1-Acetoxymethyl-cyclopentadien (*Fig. 1*, oben), während bei der Gleichgewichtseinstellung bei 0 bis 20° 5-Acetoxymethyl-cyclopentadien verschwindet [17].

Die Umsetzung der Acetoxymethyl-cyclopentadiene (**4a**) mit Triäthylamin bei -10° führt mit 82% Ausbeute zu Fulven (**5a**), das laut NMR. (*Fig. 1*, unten) in spektroskopisch reiner Form anfällt. Somit beträgt die Gesamtausbeute über alle Stufen 38%.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.611.72 und 2.108-0.74) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

(Mitarbeiter: Peter Schmoker)

Allgemeines. - Die Spektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV.: Cary 17; IR.: Perkin-Elmer IR 457; NMR.: Varian A-60 A; MS.: Varian-Mat CH 5 (direkter oder indirekter Probeeintritt, Elektronenenergie 70 eV). Abkürzungen (NMR.): *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplett, *qa*=Quartett, *m*=Multipllett; (IR.): *vs* sehr stark, *s* stark, *m* mittel, *w* schwach, *br.* breit, *sh* Schulter; weitere Abkürzungen: Mol.-Äquiv.=Mol.-Äquivalent, Ä=Äther, Krist.=Kristallisation, PÄ=Petroläther (Sdp. 30-35°). THF=Tetrahydrofuran, CPD=Cyclopentadienid, Lsg.=Lösung, Lsgm.=Lösungsmittel, Nd.=Niedererschlag, Dest.=Destillation, i.V.=im Vakuum, i.HV.=im Hochvakuum (10^{-4} Torr), RT.=Raumtemperatur, RV.=Rotationsverdampfer. Alle Reaktionen wurden mit abs. Reagentien in abs. Lsgm. unter Stickstoff durchgeführt. Zur Tieftemperatur-Technik vgl. [21]. Smp. und Sdp. sind nicht korrigiert. Bei Kugelrohr-Destillationen aufgeführte Temperaturen entsprechen Aussentemperaturen und nicht Sdp. Zur Chromatographie verwendete Sorbentien: Silicagel Merck Nr. 7734. - Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. Kurt Eder, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf.

1. Synthese der 1-Chloralkylacetate 3. - 1.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* In einem N_2 -gespülten 3-Hals-Rundkolben (100 ml) mit Tropftrichter, Thermometer, Magnetrührer und Kühler mit aufgesetzter N_2 -Überleitung werden 0,33 mol Acetylchlorid puriss. vorgelegt und mit einer Spatelspitze (ca. 60 mg) wasserfreiem $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ versetzt. Man kühlt auf -5° und tropft bei -5 bis $+5^\circ$ innerhalb von 20 Min. unter intensivem Rühren 0,30 mol Carbonylverbindung zu. Die exotherme Reaktion macht sich in einem deutlichen Temperaturanstieg bemerkbar. Man hält 45 Min. bei 0° und filtriert zur Entfernung des Katalysators⁶⁾ über eine doppelwandige gekühlte Chromatographiesäule (0°), enthaltend ca. 20 g Al_2O_3 basisch I. Man spült mit insgesamt 30 ml CH_2Cl_2 oder Ä. nach, engt im RV. bei $20^\circ/12$ Torr ein und schleppt leichtflüchtige Anteile nochmals mit 20 ml CH_2Cl_2 oder Ä. ab. Das Rohprodukt⁷⁾ kann durch Dest. i.V. bei tiefer Temp. gereinigt werden. Zur Destillation grösserer Mengen von 1-Chloralkylacetaten bei 10^{-2} bis 10^{-4} Torr erwies sich die in Fig. 2 abgebildete Apparatur als zweckmässig. - Die hergestellten 1-Chloralkylacetate 3 sind unter N_2 bei -20° monatelang haltbar.

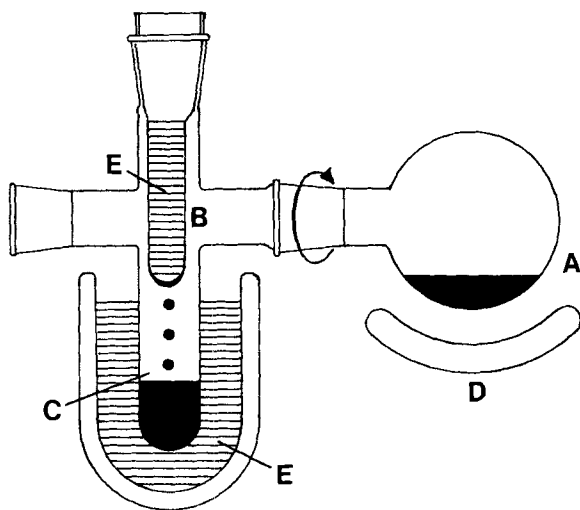


Fig. 2. Apparatur zur Dest. i. HV. der 1-Chloralkylacetate 3 (Mengen von 10-50 g)
 A Schlickkolben mit Produkt (wird von Hand gedreht)
 B Kühlfinger
 C Vorlage
 D Heizpilz (Luftbad)
 E CO_2 /Aceton (-78°)

1.2. *1-Chlor-isobutyl-acetat (3b).* Nach 1.1 erhält man aus 21,63 g (0,3 mol) Isobutyraldehyd und 26 g (0,33 mol) Acetylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ nach Dest. bei $<0^\circ/10^{-2}$ Torr 43,4 g (96%) **3b**: $n_D^{20}=1,4200$, $d_4^{20}=1,044$. - IR. (CCl_4)⁷⁾: 1769s, 1389w-m, 1370m, 1210s, 1038s, 1023 sh, 900w-m. - NMR. ($CDCl_3$): 6,28/d($J=4,7$)/1H; ca. 2,1/m/total 4H, darin 2,12/s/3H; 1,06/d($J=6,8$)/6H.

⁶⁾ Schlechtere Alternative: Man blockiert den Katalysator durch Zugabe von 0,2 g abs. Triäthylamin.

⁷⁾ Die rohen 1-Chloralkyl-acetate 3 zeichnen sich bereits durch hohe Reinheit aus. Sie können auch ohne Dest. i.V. zur Synthese eingesetzt werden.

1.3. *1-Chlor-neopentyl-acetat* (**3c**). Nach 1.1 setzt man 17,23 g (0,2 mol) Pivalaldehyd und 17,3 g (0,22 mol) Acetylchlorid in Gegenwart von ZnCl_2 um. Falls beim Zutropfen von Pivalaldehyd keine Temperaturerhöhung eintritt (Blockierung des Katalysators!), gibt man einige Körnchen ZnCl_2 zu. Nach Dest. bei $<0^\circ/10^{-2}$ Torr 31,3 g (95%) **3c**: $n_D^{20}=1,4215$, $d_4^{20}=1,018$. – IR. (CCl_4): 1770s, 1480w-m, 1370m-s, 1226m-s, 1209s, 1044s, 1031s, 1022m, 917w-m, 893w-m. – NMR. (CDCl_3): 6,20/s/3H, 2,12/s/3H, 1,05/s/9H.

1.4. *1-Acetoxy-1-chlor-isopentylacetat* (**3d**). Nach 1.1 erhält man aus 25,84 g (0,3 mol) Isovaleraldehyd und 26 g (0,33 mol) Acetylchlorid in Gegenwart von ZnCl_2 nach Dest. bei $<0^\circ/10^{-2}$ Torr 47,9 g (97%) **3d**: $n_D^{20}=1,4210$, $d_4^{20}=1,014$. – IR. (CCl_4): 1767s, 1468w-m, 1370m, 1365 sh, 1209s, 1127m, 1072m, 1059w-m, 1021m. – NMR. (CDCl_3): 6,47/t($J=6,4$)/1H; 2,10/s/3H; ca. 1,9/m/3H; ca. 0,95/m/6H.

1.5. *1-Chlor-2,2-dimethyl-octa-3,4-dienyl-acetat* (**3e**). Nach 1.1 erhält man aus 15,2 g (0,1 mol), 2,2-Dimethyl-octa-3,4-dienal und 8,6 g (0,11 mol) Acetylchlorid in Gegenwart von ZnCl_2 nach Dest. bei $20^\circ/10^{-3}$ Torr 21,4 g (90%) **3e**: $n_D^{20}=1,4681$, $d_4^{20}=0,995$. – IR. (CCl_4/CS_2): 1963w-m, 1769s, 1369m, 1208s, 1038s. – NMR. (CCl_4): 6,17/s/1H; 5,4-5,0/m/2H; 2,3-0,6/m/16H, darin 2,06/s/3H und 1,13/s/6H.

1.6. *a-Chlor-benzylacetat* (**3f**). Nach 1.1 setzt man 21,2 g (0,2 mol) Benzaldehyd mit 17,3 g (0,22 mol) Acetylchlorid in Gegenwart von ZnCl_2 um, hält aber anschliessend 1 Std. bei $0-10^\circ$. Man destilliert überschüssiges Acetylchlorid bei $10^\circ/5$ Torr ab: 35,8 g (97%) rohes **3f**, das direkt zur Fulvensynthese eingesetzt wird. Zur Bestimmung der physikalischen Daten wird ein Teil bei $20^\circ/10^{-4}$ Torr destilliert. $n_D^{20}=1,5205$, $d_4^{20}=1,224$. – IR. (CCl_4): 1774s, 1452w-m, 1371m, 1250m, 1206s, 1194s, 1179m, 1077w-m, 1037s, 1025s, 981w-m, 909w-m, 834w-m, 706s, 692s, 593w-m, 528w-m. – NMR. (CDCl_3): 7,7-7,2/m/6H; 2,12/s/3H.

1.7. *1-Chlor-(2-furyl)methylacetat* (**3g**)⁸. Nach 1.1 setzt man 19,2 g (0,2 mol) Furfurol innerhalb von 10 Min. mit 17,3 g (0,22 mol) Acetylchlorid in Gegenwart von ZnCl_2 um und rührt 15 Min. bei 20° . Man saugt leichtflüchtige Anteile bei $20^\circ/5$ Torr ab und destilliert den Rückstand bei $20^\circ/5 \cdot 10^{-5}$ Torr: 26,4 g (75%) **3g**. Das farblose Destillat verfärbt sich an der Luft bei 20° schon nach 20 Sek. schwarz, es ist unter N_2 bei -60° einige Tage haltbar. $n_D^{20}=1,4818$, $d_4^{20}=1,248$. – IR. (CCl_4/CS_2): 1775s, 1496w-m, 1369m, 1258m, 1200s, 1155m, 1145w-m, 1052m, 1025m-s, 1012s, 986w-m, 946w-m, 931w-m, 910m, 883w-m, 813w-m, 741s, 592w-m. – NMR. (CDCl_3): 7,47/2d($J=1,8; 0,9$)/1H; 7,36/br.s/1H; 6,55/d von m($J=3,4$)/1H; 6,38/2d($J=3,4; 1,8$)/1H; 2,14/s/3H.

1.8. *1,3-Dichlor-allylacetat* (**3h**). Man kühlt ein Gemisch von 9,0 g (0,1 mol) 3-Chloracrolein und 9,4 g (0,12 mol) frisch dest. Acetylchlorid auf -10° ab, gibt eine Spatelspitze AlCl_3 zu und lässt auf RT. erwärmen. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen ist, rührt man ca. 4 Std. bei 20° , wobei das Gemisch eine dunkelbraune Farbe annimmt. Man entfernt überschüssiges Acetylchlorid bei $20^\circ/5$ Torr, gibt 100 mg Triäthylamin zu und entfernt leichtflüchtige Anteile nochmals bei $20^\circ/5$ Torr. Dest. bei $20^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ Torr ergibt 14,7 g (80%) farblose Flüssigkeit **3h**. Die Verbindung ist bei -60° einige Wochen haltbar. $n_D^{20}=1,4645$, $d_4^{20}=1,258$. – IR. (CCl_4/CS_2): 1773s, 1630m, 1371m, 1200s, 1124w-m, 1100m, 1029m-s, 930m-s, 898m, 844w-m, 807w-m, 708m, 488w-m. – NMR. (CCl_4): 6,88/2d($J=6,5; 0,45$)/1H; 6,61/2d($J=13,3; 0,45$)/1H; 6,2/2d($J=13,3; 6,5$)/1H; 2,14/s/3H.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ (169,01) Ber. C 35,53 H 3,58 Cl 41,95% Gef. C 35,80 H 3,74 Cl 42,22%

1.9. *3-Chlor-propenylendiacetat* (**3i**). Nach 1.1 versetzt man 5,85 g (75 mmol) Acetylchlorid in Gegenwart von AlCl_3 bei 10° unter intensivem Rühren innert 30 Min. mit 5,7 g (50 mmol) 3-Acetoxyacrolein und rührt 4 Std. bei 10° . Nach Dest. bei $30-40^\circ/3 \cdot 10^{-5}$ Torr: 7,7 g (80%) **3i** als farbloses Öl, das auch bei -60° nicht kristallisiert. Ein beträchtlicher Teil des Rohprodukts bleibt als Dest.-Rückstand zurück. – NMR. (CDCl_3): E: 7,56/2d($J=12,5; 1$); 6,88/2d($J=7; 1$); 5,70/2d($J=12,5; Z: 7,28/2d$ ($J=9; 1$); 7,17/2d($J=6; 1$); 5,30/2d($J=9; 6$); Z und E: 2,20/s; 2,15/s; 2,12/s.

2. **Synthese der Fulvene 5. – Variante A.** – 2.1. *6-Isopropylfulven* (**5b**). In einem 250 ml Sulfierkolben mit Tieftemperatur-Thermometer, Magnetrührer, N_2 -Überleitung und Messbürette (zur Zugabe von Na-CPD) werden 6,02 g (40 mmol) 1-Chlor-isobutylacetat (**3b**) in 50 ml abs. Ä. bei -12 bis -8° inner-

⁸) Da Furfurol sowie **3g** sich in Gegenwart von Säurespuren bei RT. leicht polymerisieren, muss die Gleichgewichtseinstellung zwischen Acetylchlorid, Furfurol und **3g** möglichst rasch erfolgen.

halb von 2 Std. mit 1,64 Mol.-Äquiv. Na-CPD in abs. THF (ca. 1,3M-Lsg.) versetzt⁹⁾. Die gelbbraune Suspension wird 30 Min. bei -10° gehalten, dann mit 4,08 g (40 mmol) Triäthylamin versetzt und 2 Std. bei -10° gerührt. Man versetzt mit wenigen ml 10proz. KH_2PO_4 -Lsg., bis sich suspendiertes NaCl und Triäthylammoniumacetat vollständig zusammenballen und dekantiert die überstehende Lsg. in einen Scheidetrichter. Die organische Phase wird bei 0° 6mal mit je 80 ml 5proz. KH_2PO_4 -Lsg. ausgeschüttelt¹⁰⁾, die Wasserphase in einem zweiten Trichter stets mit 20 ml PÄ ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen werden im RV. bei 12 Torr ohne Erwärmen eingedampft¹¹⁾, der Rückstand mit ca. 5 ml PÄ versetzt und bei -10° ¹²⁾ an 100 g Silicagel chromatographiert, das mit 2,5 g Triäthylamin desaktiviert wurde¹³⁾. Die erste tiefgelbe Zone wird mit PÄ eluiert¹⁴⁾ und im RV. bei 12 Torr ohne Erwärmen eingedampft¹¹⁾; 2,58 g rohes **5b**, das im Kugelrohr bei $0^{\circ}/10^{-2}$ Torr destilliert wird. (Die Vorlage wird durch Auftropfen von Aceton CO_2 gekühlt: 2,47 g (51,4%) gelbes Öl **5b**: $d_4^{20} = 0,858$, $n_D^{20} = 1,5102$.)¹⁵⁾

C_9H_{12} (121,19) Ber. C 90,02 H 9,98% Gef. C 89,90 H 10,14%

Analog (Abweichungen sind ausdrücklich angegeben) wurde hergestellt:

2.2. 6-*t*-Butylfulven (**5c**). 5,45 g (33,1 mmol) 1-Chlor-neopentylacetat (**3c**) in 40 ml Ä werden bei 20° mit 63 mmol Na-CPD in THF versetzt⁹⁾, 3 Std. bei 20° gerührt und ohne Zugabe von Triäthylamin bei 0° aufgearbeitet: 2,00 g (45%) **5c** als gelbes Öl: $d_4^{20} = 0,855$, $n_D^{20} = 1,5083$ ¹⁵⁾.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134,22) Ber. C 89,49 H 10,51% Gef. C 89,73 H 10,47%

Variante B. - 2.3. 6-*Isobutylfulven* (**5d**). In einem 200 ml Sulfierkolben mit Tieftemperatur-Thermometer, Magnetrührer, N_2 -Überleitung und Messbürette (zur Zugabe von Na-CPD) werden 6,6 g (40 mmol) 1-Chlor-isopentylacetat (**3d**) in 50 ml Ä vorgelegt und bei $-10 \pm 5^{\circ}$ innerhalb 1 Std. tropfenweise mit 62 mmol (1,55 Mol.-Äquiv.) Na-CPD in THF (ca. 1,3M-Lsg.) versetzt⁹⁾. Die gelbe Suspension wird 1 Std. bei -10° gerührt, dann bei -10° tropfenweise mit 6,07 g (60 mmol) abs. Triäthylamin versetzt und 2 Std. bei -10° gerührt. Das Gemisch wird eingeengt¹¹⁾, mit 20 ml PÄ versetzt, die ausgefallenen Triäthylammoniumacetat und NaCl abzentrifugiert und das Zentrifugat mit PÄ ausgewaschen. Die vereinigten Lsg. werden im RV. bei 12 Torr ohne Erwärmen auf ca. 10 ml eingeengt¹¹⁾ und bei -10° an 120 g Silicagel, das mit 3 g Triäthylamin desaktiviert wurde¹³⁾, chromatographiert. Die tiefgelbe Zone wird mit PÄ eluiert und im RV. bei 12 Torr ohne Erwärmen eingeengt: 4,13 g rohes **5d**, das im Kugelrohr bei ca. $10^{\circ}/10^{-2}$ Torr destilliert wird (Kühlung der Vorlage durch Auftropfen von Aceton CO_2): 3,24 g (60,3%) **5d** als gelbes Öl: $d_4^{20} = 0,867$, $n_D^{20} = 1,5062$ ¹⁵⁾.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134,22) Ber. C 89,49 H 10,51% Gef. C 89,51 H 10,51%

Analog (Abweichungen sind ausdrücklich angegeben) wurden hergestellt:

2.4. 6-(1,1-Dimethyl-hepta-2,3-dienyl)fulven (**5e**), 2,3 g (10 mmol) 1-Chlor-2,2-dimethyl-octa-3,4-dienylacetat (**3e**) in 10 ml Ä werden bei 10° mit einer Lsg. von 19 mmol Na-CPD in THF versetzt. Man hält 2 Std. bei 10° , setzt 15 mmol Triäthylamin zu und lässt 10 Std. bei 10° stehen. Nach Chromatographie und Kugelrohrdest. bei $60^{\circ}/10^{-4}$ Torr: 0,8 g (40%) **5e** als gelbes Öl: $n_D^{20} = 1,5345$, $d_4^{20} = 0,885$ ¹⁵⁾.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ (200,33) Ber. C 89,93 H 10,06% Gef. C 89,91 H 10,05%

9) Bestimmung der notwendigen Menge an Na-CPD: In einem Vorversuch wird das 1-Chloralkylacetat **3** mit 1,3 Äq. Na-CPD-Lsg. umgesetzt und der Nd. abzentrifugiert. Eine Probe der überstehenden Lsg. wird mit 1M NaOH versetzt, 30 Min. unter Rückfluss gekocht und mit H_2SO_4 neutralisiert. Der Chlorid-Gehalt wird nach *Mohr* bestimmt und daraus die umgesetzte Menge **3** berechnet.

10) Abtrennung des Triäthylamin-Überschusses sowie der Hauptmenge an THF.

11) Fulvenhaltige gelbe Destillate werden nochmals ohne Erwärmen bei 12 Torr destilliert, der gelbe Rückstand wird mit der Hauptfraktion vereinigt.

12) Zur Tieftemperatur-Chromatographie verwendet man eine doppelwandige Chromatographiesäule, die durch einen Umwälz-Kryomaten auf -10° gekühlt wird.

13) Desaktivierung: 100 g Silicagel werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 2,5 g abs. Triäthylamin versetzt und einige Min. geschüttelt.

14) Eine zweite gelbe Zone wird mit PÄ nicht eluiert. Die Struktur des Nebenprodukts ist nicht bekannt.

15) Spektroskopische Daten vgl. *Tabelle 1*.

2.5. *6-Phenylfulven (5f)*, 7.4 g (40 mmol) *a*-Chlor-benzylacetat (**3f**) in 25 ml Ä werden bei -10° mit 61,5 mmol Na-CPD in THF umgesetzt⁹⁾, dann mit 4 g (40 mmol) Triäthylamin versetzt: Nach der Aufarbeitung werden 4,5 g rote Kristalle isoliert. Nach Umkristallisation aus 20 ml PÄ bei -80° : 4,20 g (68%) tiefrote Kristalle von **5f**. Smp. 33,5–34⁰¹⁵).

$C_{12}H_{10}$ (154,21) Ber. C 93,47 H 6,53% Gef. C 93,28 H 6,57%

2.6. *6-(2-Furyl)fulven (5g)*, 1,74 g (10 mmol) 1-Chlor-(2-furyl)methylacetat (**3g**) in 20 ml Ä werden bei -10° zunächst mit 19 mmol Na-CPD in THF, dann mit 0,5 g Triäthylamin versetzt. Das chromatographierte rote Eluat wird bei 0° auf ca. 5 ml eingengt und auf -60° abgekühlt. Nach Absaugen der Mutterlauge: 0,94 g (65%) dunkelrote Nadeln **5g**, die aus PÄ umkristallisiert werden: Smp. 39–40⁰¹⁵).

$C_{10}H_8O$ (144,17) Ber. C 83,31 H 5,59% Gef. C 83,27 H 5,72%

2.7. *6-(2-Chlorvinyl)fulven (5h)*, 1,68 g (10 mmol) 1,3-Dichlor-allylacetat (**3h**) in 50 ml THF werden bei -30° unter intensivem Rühren innerhalb 30 Min. mit 14 mmol Na-CPD in THF versetzt⁹⁾. Das anfänglich rote Gemisch verfärbt sich dunkelbraun, während polymere Produkte ausfallen. Nach Zusatz von 1,3 g (13 mmol) Triäthylamin in 5 ml PÄ bei -15° wird 30 Min. bei -10° stengelassen. Das dunkle Gemisch wird bei -20 bis $-10^\circ/12$ Torr eingengt, 2mal mit je 10 ml PÄ versetzt und erneut bei -20 bis -10° auf 15 ml eingengt. Es wird unter N_2 bei -30° (Kühlzentrifuge) zentrifugiert und die dunkle Lsg. bei -20° desaktiviertem Kieselgel¹³⁾ mit Ä/PÄ 3:5 chromatographiert. Die leuchtend orange-rote Zone wird eluiert, auf 1 ml eingengt und auf -60° abgekühlt. Die Mutterlauge wird mit ausgezogener Pipette abgesaugt und der Rückstand bei $-20^\circ/1$ Torr getrocknet: 0,55 g (40%) **5h** (dunkelrote Nadeln). Die Verbindung kann aus PÄ umkristallisiert ($20^\circ/-60^\circ$) und im Kugelrohr bei $20^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ Torr destilliert werden¹⁶⁾: Smp. -4 bis -5° , $n_D^{20} = 1,685^{15}$).

C_8H_7Cl (138,60) Ber. C 69,33 H 5,09 Cl 25,58% Gef. C 69,17 H 5,05 Cl 25,40%

2.8. *6-(2-Acetoxyvinyl)fulven (5i)*. In Anlehnung an Vorschrift 2.7 werden 5,78 g (30 mmol) 1-Chlorpropenylendiacetat (**3i**) in 70 ml THF bei -20 bis -15° unter intensivem Rühren (Magnetrührer) innerhalb 45 Min. mit 58 mmol Na-CPD-Lsg. versetzt, 15 Min. bei -15° stengelassen, mit 2 ml Triäthylamin versetzt und 45 Min. bei -15° gerührt. Darauf wurde das dunkle Gemisch im RV. bei $0^\circ/10$ Torr auf etwa 30 ml eingengt, mit 40 ml Ä/PÄ 1:1 versetzt und unter N_2 bei -20° (Kühlzentrifuge) zentrifugiert. Die klare dunkle Lsg. wird im RV. bei $10^\circ/10$ Torr eingengt, restliches THF mehrmals mit PÄ möglichst vollständig abgeschleppt. Die auf ca. 20 ml eingengte Lsg. wird bei -10° mit PÄ an Kieselgel chromatographiert, das orangerote Eluat eingengt und auf -25° abgekühlt: 1,2 g (25%) **5i** (rote Blättchen). Nach Umkristallisation aus PÄ ($20^\circ/-25^\circ$): Smp. 52–53⁰¹⁵).

$C_{10}H_{10}O_2$ (162,20) Ber. C 74,05 H 6,21% Gef. C 74,19 H 6,10%

3. Synthese von Fulven (5a). - 3.1. *Brommethylacetat (6a)*. In einem 250 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Stickstoff-Überleitung und Magnetrührer werden 61,5 g (0,5 mol) katalysatorhaltiges Acetylbromid¹⁷⁾ mit 75 ml abs. CH_2Cl_2 versetzt. Unter gelegentlichem Kühlen mit Eiswasser werden bei 15 bis 25° portionenweise (je ca. 1 g) insgesamt 15,0 (0,5 mol) Paraformaldehyd zugegeben (mit der Zugabe der nächsten Portion wird gewartet, bis die exotherme Reaktion abgeklungen ist und sich der Paraformaldehyd gelöst hat). Nach 2 Std. Stehenlassen bei 20 bis 25° wird der Katalysator bei -10° (doppelwandige gekühlte Chromatographiesäule) über 30 g Al_2O_3 basisch I abfiltriert, das Reaktionsprodukt mit insgesamt 80 ml abs. Ä eluiert und das Eluat bei $0^\circ/15-20$ Torr im RV. eingedampft: Nach 2maligem Abschleppen mit je 20 ml Ä 71,6 g blassgelbes Öl. Dest. bei $20^\circ/3$ Torr ergibt 65,8 g farbloses Öl, das laut NMR. 90 mol-% (57,3 g = 75%) Acetoxybrommethan (**6a**) und 10 mol-% (8,5 g) 1,1'-Dibrom-

¹⁶⁾ 6-(2-Chlorvinyl)fulven ist sehr sauerstoffempfindlich und polymerisiert sich bei RT. in Gegenwart von Säurespuren rasch. Synthese und Aufarbeitung sind strikte unter Argon vorzunehmen. Das reine Produkt darf zum Umfüllen nur kurz auf RT. aufgetaut werden und wird bei -60° aufbewahrt.

¹⁷⁾ 10 g Acetylbromid werden mit einer Spatelspitze (ca. 60 mg) $ZnCl_2$ *sicc.* versetzt und kurz unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die goldgelbe Lsg. unter N_2 zentrifugiert, ins Reaktionsgefäß umgefüllt und 51,5 g Acetylbromid hinzugegeben.

dimethyläther enthält¹⁸⁾. - NMR. (CDCl₃): 5,82/s/2H; 5,70/s(1,1'-Dibrom-dimethyläther); 2,15/s/3H. **6a** ist bei -20° unter Stickstoff gut haltbar.

3.2. *Acetoxymethyl-cyclopentadiene (4a) aus Brommethylacetat (6a)*. In einem 500 ml Sulfierkolben mit Rührer, graduiertem Tropftrichter, Innenthermometer und N₂-Überleitung werden 43,9 g rohes Brommethyl-acetat (**6a**), enthaltend 38,25 g (0,25 mol) **6a**, in 50 ml PÄ und 50 ml Ä gelöst. Man kühlt auf -15° (Eis/Kochsalz), tropft bei -15 bis -10° innerhalb von 3 Std. 360 mmol¹⁹⁾ einer ca. 1,3M Na-CPD-Lsg. in abs. THF zu und hält 1 Std. bei -10°.

Zur Bestimmung des Restgehaltes an Reaktand²⁰⁾ wird 1,0 ml der Suspension entnommen, mit 5 ml Ä verdünnt, das NaBr abzentrifugiert, die dekantierte Lsg. bei 0°/12 Torr eingedampft, der Rückstand in CDCl₃ aufgenommen und in ein NMR.-Röhrchen umgefüllt, das eine exakt eingewogene Menge Benzol enthält. Durch Integration des Signals von Benzol sowie des Bereichs von 5,9 bis 5,6 ppm kann der Restgehalt an **6a** ermittelt werden. Übersteigt der Reaktandgehalt 5%, so wird der Ansatz bei -15 bis -10° mit der benötigten Menge Na-CPD versetzt und 30 Min. zur Beendigung der Reaktion stehen gelassen.

Die hellgelbe Suspension wird bei 0° mit 40 ml Eiswasser versetzt, die organische Phase abdekantiert und im Scheidetrichter 8mal mit je 200 ml 5proz. KH₂PO₄-Lsg. bei ca. 0° unter Stickstoff ausgeschüttelt und im RV. bei 12 Torr ohne Erwärmen eingeeengt: Nach Abdestillation des fulvenhaltigen Lösungsmittels ca. 31 g **4a** als gelbbraunes Öl, das bei 20°/10⁻² bis 10⁻³ Torr in eine gekühlte Vorlage (Fig. 2) destilliert wird, wobei der gut gefettete 250 ml Rundkolben von Hand gedreht wird: 21,4 g (62%) blassgelbes Tautomerengemisch der Acetoxymethyl-cyclopentadiene **4a**. Die Verbindung wird bis zum Gebrauch bei -80° aufbewahrt; bei 20° tritt allmählich Dimerisation ein. - NMR.: Vgl. Fig. 1.

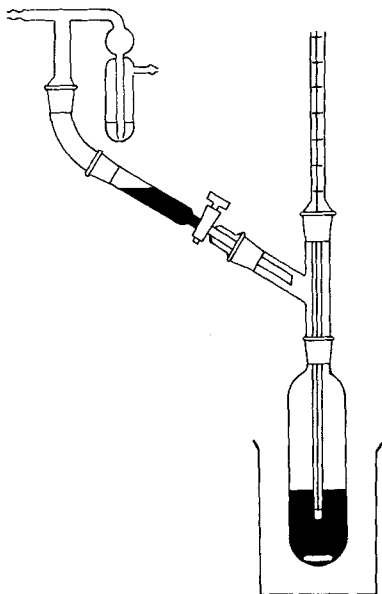


Fig. 3. Gefäss zur Synthese von Fulven (**5a**)

¹⁸⁾ Bei der fraktionierten Destillation reichert sich 1,1'-Dibrom-dimethyläther im Rückstand an. Eine destillative Trennung könnte nur mittels Spaltrohrkolonne durchgeführt werden.

¹⁹⁾ Da der Dibrommethyläther bei der Reaktion ebenfalls substituiert wird und ferner ein Teil des anfallenden Acetoxymethyl-cyclopentadiens (**4a**) bereits zu Fulven (**5a**) umgesetzt werden, wird mehr als die äquivalente Menge an Na-CPD benötigt.

²⁰⁾ Alternative: Ein aliquoter Teil der Suspension wird mittels Messpipette entnommen, mit Ä verdünnt und zentrifugiert, die organische Phase abdekantiert, mit ca. 10 ml 1M NaOH versetzt und 30 Min. unter Rückfluss hydrolysiert. Die Wasserphase wird im Scheidetrichter abgetrennt, mit H₂SO₄ neutralisiert und zur Bestimmung von Bromid mit AgNO₃ nach Mohr titriert.

3.3. *Fulven (5a) aus den Acetoxymethyl-cyclopentadienen 4a*. In einem 50 ml Zentrifugenglas (NS 14,5) mit Zweihalsaufsatz, Innenthermometer, N₂-Überleitung auf Tropftrichter und Magnetrührer (vgl. Fig. 3) werden 8,3 g (60 mmol) frisch dest. Acetoxymethyl-cyclopentadien (**4a**) ohne Lsgm. vorgelegt, auf –15° gekühlt und bei –15 bis –5° tropfenweise mit 7,6 g (75 mmol) abs. Triäthylamin versetzt. Die Reaktion verläuft stark exotherm, aus der tiefgelben Lsg. fällt nach Zugabe von ca. 1/5 des Triäthylamins Triäthylammoniumacetat aus. Man lässt 30 Min. bei –10° stehen (die NMR.-Kontrolle zeigt vollständigen Umsatz an), und tropft bei –5 bis 0° unter gutem Rühren 25 ml 10proz. wässrige KH₂PO₄-Lsg. zu.

Zur Aufarbeitung wird das Zentrifugenglas mit einer perforierbaren Membran verschlossen, das Gemisch bei 0° zentrifugiert und die Wasserphase mittels einer Spritze abgesaugt. Die tiefgelbe organische Phase wird 4mal mit je 15 ml 10proz. KH₂PO₄-Lsg. versetzt, mittels Magnetrührer im Eisbad während 5 Min. turbiniert und bei 0° einige Min. mit 3000 U/Min. zentrifugiert, die Wasserphase anschließend mittels einer Spritze abgesaugt. Das tiefgelbe Öl wird in ein Kölbchen umgefüllt und 2mal im Kugelrohr bei ca. 0°/30 Torr destilliert: 3,85 g (82%) **5a** als tiefgelbes Öl, das laut NMR.-Spektrum (Fig. 1) keine Verunreinigungen enthält. Weitere Daten vgl. [17]. Fulven ist bei –80° einige Tage haltbar, die reine Verbindung polymerisiert sich bei 20° unter Argon mit einer Halbwertszeit von ca. 3,3 Std.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Engel, U. M. Keller, P. Bigler & M. Neuenschwander, *Helv.* 59, 2344 (1976).
- [2] M. Neuenschwander, R. Iseli & P. Schmoker, *Chimia* 28, 60 (1974).
- [3] J. Thiele, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 666 (1900).
- [4] J. Thiele & H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem.* 348, 1 (1906).
- [5] E. P. Kohler & J. Kable, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 917 (1935).
- [6] J. H. Day & J. C. Lukman, *Ohio J. Sci.* 52, 335 (1952).
- [7] D. Meuche, *Helv.* 49, 1278 (1966).
- [8] G. Kresze & H. Goetz, *Chem. Ber.* 90, 2161 (1957).
- [9] G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus & H. Goetz, *Liebigs Ann. Chem.* 648, 51 (1961).
- [10] Vgl. z. B. P. Yates, 'Fulvenes', in *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, New York 1968, S. 59.
- [11] D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schaltegger & U. P. Schlunegger, *Helv.* 47, 1211 (1964).
- [12] J. Thiec & J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. France* 1957, 366.
- [13] G. Albers-Schönberg, W. von Philipsborn, L. M. Jackman & H. Schmid, *Helv.* 45, 1406 (1962).
- [14] W. Freiesleben, *Angew. Chem.* 75, 576 (1963).
- [15] D B Pat. 1146050 (Erfinder: W. Freiesleben).
- [16] M. Neuenschwander & B. Granwehr, *Chimia* 28, 59 (1974).
- [17] H. Schaltegger, M. Neuenschwander & D. Meuche, *Helv.* 48, 955 (1965).
- [18] H. Schaltegger, H. Brändli & M. Neuenschwander, *Chimia* 20, 246 (1966).
- [19] R. Kyburz, H. Schaltegger & M. Neuenschwander, *Helv.* 54, 1037 (1971).
- [20] M. Neuenschwander, W. K. Schenk & R. Kyburz, *Chimia* 25, 361 (1971); *ibid.* 26, 194 (1972).
- [21] W. K. Schenk, R. Kyburz & M. Neuenschwander, *Helv.* 58, 1099 (1975).
- [22] M. Neuenschwander & A. Frey, *Chimia* 28, 117, 119 (1974); *ibid.* 29, 212 (1975).
- [23] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli & M. Neuenschwander, *Helv.* 56, 847 (1973).
- [24] F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner & M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* 85, 414 (1973); *Angew. Chem. Internat. Edit.* 12, 422 (1973).
- [25] M. Descudé, C.r. hebdom. Séances Acad. Sci. 132, 1567 (1901); *Bull. Soc. chim. France* 1902, 867.
- [26] A. Kirrmann, *Bull. Soc. chim. France* 1937, 502; 1938, 256, 915.
- [27] E. K. Euranto, *Ann. Univ. Turku Ser. AI*, Nr. 31 (1959) [*Chem. Abstr.* 53, 11204 (1959)]; E. K. Euranto, *Suomen Kemistilehti* 33A, 179 (1960) [*Chem. Abstr.* 55, 10022 (1961)]; E. K. Euranto & O. Lepänen, *Acta chem. Scand.* 17, 2765 (1963); E. K. Euranto, A. Noponen & T. Kujanpää, *ibid.* 20, 1273 (1966).
- [28] P. Bigler, Dissertation, Bern (in Vorbereitung); P. Bigler & M. Neuenschwander, *Helv.* (in Vorbereitung).
- [29] C. H. Schmidt, *Chem. Ber.* 90, 1352 (1957).
- [30] K. Hafner & H. Dohm, unveröffentlicht. K. Hafner, persönliche Mitt. vom 29.3.74.