

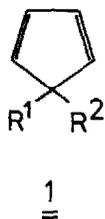
EIN EINFACHER ZUGANG ZU 1,1-DISUBSTITUIERTEN CYCLOPENTADIENEN

Peter Eilbracht\*, Peter Dahler und Walter Totzauer

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Germany)

(Received in Germany 26 April 1976; received in UK for publication 13 May 1976)

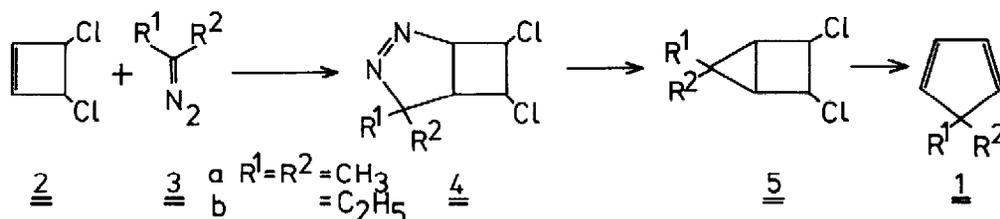
Die gezielte Synthese von 1,1-Dialkylcyclopentadienen 1 läßt sich nicht durch Alkylierung des Cyclopentadienid Anions erreichen [1]. Eine Ausnahme hierzu stellt die Synthese des Spiro[2,4]hepta-4,6-diens (1c)[2], des Spiro[4,4]nona-1,3-diens (1d)[3] sowie einiger substituierter Derivate dieser Spiro[n,4]alkadiene dar, die aus Natriumcyclopentadienid und den entsprechenden  $\alpha,\omega$ -Dihalogenverbindungen erhalten werden. Das Spiro[3,4]octa-5,7-dien (1e)[4] dagegen ist auf diesem Wege nicht zugänglich und kann, ebenso wie das 1,1-Dimethyl-cyclopentadien (1a)[5] und ähnliche Verbindungen [6] nur durch mehrstufige ringaufbauende Synthesen gewonnen werden.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<u>1a</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<u>1b</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<u>1c</u>	- CH <sub>2</sub> -	- CH <sub>2</sub> -
<u>1d</u>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
<u>1e</u>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über das Verhalten 1,1-disubstituierter Cyclopentadiene gegenüber Metallcarbonylen[7] fanden wir nun einen einfachen Zugang zu derartigen Systemen, der ausgehend von cis-3,4-Dichlor-cyclobuten (2) [8] als gemeinsamer Ausgangskomponente lediglich die Angliederung eines Cyclopropanrings und die Dehalogenierung der so erhaltenen Dichlorbicyclo[2,1,0]pentane 5 erfordert.

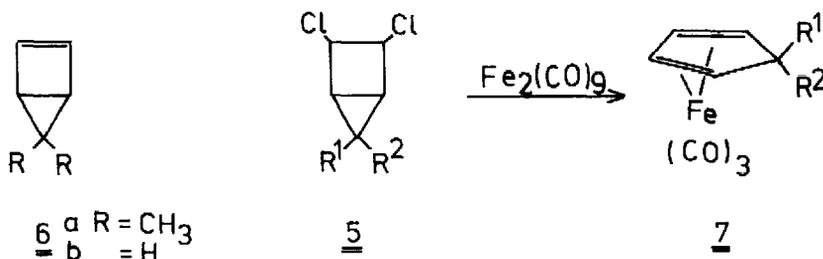
Nach FRANCK-NEUMANN [9] läßt sich 2 mit 2-Diazopropan (3a) über das  $\Delta^1$ -Pyrazolin 4a (syn-Form: Schmp. 81 °C und anti-Form: 67 °C) in das 2,3-Dichlor-5,5-dimethyl-bicyclo[2,1,0]pentan (5a) überführen. Durch Umsetzung dieses Dihalogenids 5a mit Naphthalin-Natrium in Glyme konnten wir in 65 proz. Ausbeute 1,1-Dimethylcyclopentadien (1a) erhalten, das in seinen spektroskopischen und analytischen Daten mit einer nach bekannter Methode [5] dargestellten Probe übereinstimmt.



In analoger Weise erhält man mit 3-Diazo-pentan (3b) das  $\Delta^1$ -Pyrazolin 4b [10] (45 %, Schmp. 62 °C). Im Gegensatz zu der Umsetzung mit 3a, bei der 4a als syn-anti-Gemisch im Verhältnis 1:2 isoliert werden kann [9], zeigt das NMR-Spektrum [60 MHz-<sup>1</sup>H in CDCl<sub>3</sub>: δ = 5.15 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 4.15 (m, 1H), 2.83 (m, 1H), 2.3 (m, 2H), 1.7 (m, 2H), 1.1 (m, 3H) und 0.7 ppm (m, 3H)], daß 4b nur in der anti-Form vorliegt. Durch Bestrahlung wird 4b quantitativ in 5b überführt [60 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub>: δ = 4.12 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.55 (m, 3H) und 0.7-1.35 ppm (m, 7H)]. Die Dehalogenierung von 5b ergibt das bisher nicht beschriebene 1,1-Diäthyl-cyclopentadien (1b) [60 %, 60 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub>: δ = 6.15 (m, 4H), 1.59 (m, 4H) und 0.77 ppm (m, 6H)].

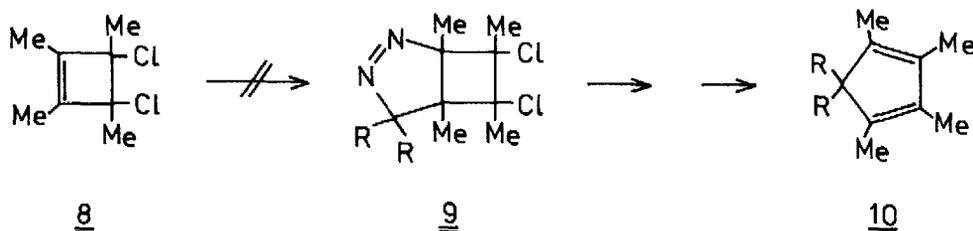
Zur Klärung des mechanistischen Ablaufs der Dehalogenierung und Umwandlung von 5 in die Kohlenwasserstoffe 1 und Isolierung eventueller Zwischenstufen wurde dieser Syntheseschritt statt bei Raumtemperatur auch bei -70 °C mit Phenathren-dinatrium in Dimethyläther durchgeführt und das Produkt durch Tieftemperaturdestillation isoliert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei -70 °C des so aus 5a erhaltenen Kohlenwasserstoffs zeigt lediglich die Signale des 1,1-Dimethylcyclopentadiens 1a und gibt keinen Hinweis auf das neben anderen Möglichkeiten als Zwischenstufe denkbare 5,5-Dimethylbicyclo[2,1,0]penten-2 (6a). Der vermutlich thermisch labile Kohlenwasserstoff 6a war im Gegensatz zur Darstellung des Grundkörpers 6b [11] auch nicht durch Photolyse aus dem Cyclopentadiensystem erhalten worden [12]. Zur Deutung dieser Unterschiede wurde ein Substituenteneinfluß auf die

Isomerisierung  $\underline{6} \xrightleftharpoons[\text{hv}]{\Delta} \underline{1}$  in Betracht gezogen [12]. Der hier an zwei Beispielen beschriebene Syntheseweg eröffnet die Möglichkeit, einen solchen Substituenteneinfluß in Anlehnung an die Befunde am Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht [13] eingehender zu studieren.



Die Dehalogenierung der Bicyclen  $\underline{5a}$  und  $\underline{5b}$  läßt sich auch mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erreichen. Man gelangt hierbei direkt zu den entsprechenden  $\eta^4$ -Cyclopentadien-tricarbonyl-eisen-Komplexen  $\underline{7a}$  [6] [36 %, gelbes Öl,  $\nu_{\text{CO}}$  (Film): 2030 und 1970  $\text{cm}^{-1}$ , 60  $\text{MHz}^{-1}$ -H-NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 4.83$  (m, 2H), 2.47 (m, 2H), 1.22 (s, 3H) und 0.53 ppm (s, 3H)] und  $\underline{7b}$  [37 %, gelbes Öl,  $\nu_{\text{CO}}$  (Film): 2045 und 1965  $\text{cm}^{-1}$ , 60  $\text{MHz}^{-1}$ -H-NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 4.75$  (m, 2H), 2.49 (m, 2H), 1.68 (m, 2H) und 0.27 - 0.84 ppm (m, 8H)]. Die so erhaltenen Tricarbonyl-eisen-Komplexe sind mit den aus den freien Kohlenwasserstoffen und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erhaltenen identisch (7a: 26 % und 7b: 23 % Ausbeute).

Der hier beschriebene Syntheseweg dürfte verallgemeinerungsfähig sein und auch die Einführung funktionalisierter Gruppen R sowie nicht identischer Substituenten ( $R^1 \neq R^2$ ) erlauben, soweit die Cyclopropanierung von  $\underline{2}$  direkt oder über die Pyrazoline  $\underline{4}$  möglich ist. Die direkt zu den komplex gebundenen Systemen  $\underline{7}$  führende Dehalogenierung mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bietet sich vor allem für die Synthese und Stabilisierung besonders reaktionsfähiger Diene vom Typ  $\underline{1}$  an.



Die Übertragung des Synthesepinzips auf das Tetramethyl-3,4-dichlorcyclobuten ( $\underline{8}$ ) [14] zur Synthese der entsprechenden methylsubstituierten Cyclopentadiene  $\underline{10}$

gelang jedoch bisher nicht, da 8 unter gleichen Reaktionsbedingungen im Gegensatz zu 2 weder mit Diazomethan noch mit dem reaktiveren 2-Diazopropan (3a) im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition reagiert.

#### LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- [1] M.I.R. Rybinskaya und L.M. Korneva, Russ. Chem. Rev. 40, 274 (1971).
- [2] K. Alder, H.-J. Ache und F.H. Flock, Chem. Ber. 93, 1888 (1960).
- [3] C.F. Wilcox und R.R. Craig, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3866 (1961).
- [4] A. DeMeijere und L.-U. Meyer, Angew. Chem. 85, 908 (1973), Angew. Chem. internat. Edit. 12, 858 (1973); R.D. Miller, M. Schneider und D.L. Dolce, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8468 (1973).
- [5] C.F. Wilcox und M. Mesirov, J. Org. Chem. 25, 1841 (1960); R.S. Rouse und W.E. Tyler, J. Org. Chem. 26, 3525 (1961).
- [6] H. Müller und G.E. Herberich, Chem. Ber. 104, 2772 (1971).
- [7] P. Eilbracht, Chem. Ber. 109, 1429 (1976).
- [8] Org. Syn. 50, 36 (1970).
- [9] M. Franck-Neumann, Tetrahedron Lett. 1968, 2979.
- [10] Alle neuen Verbindungen sind durch elementaranalytische sowie NMR-, IR- und massenspektroskopische Daten gesichert.
- [11] J.I. Brauman, L.E. Ellis und E.E. vanTamelen, J. Amer. Chem. Soc. 88, 846 (1966).
- [12] S. McLean und D.M. Findlay, Can. J. Chem. 48, 3107 (1970).
- [13] R. Wehner und H. Günther, J. Amer. Chem. Soc. 97, 923 (1975), dort frühere Literatur.
- [14] Org. Syn. Coll. Vol. 5, 370 (1973).