

173. Synthese von Pentafulvalen durch oxidative Kupplung von Cyclopentadienid mittels Kupfer(II)-chlorid¹⁾

von André Escher²⁾, Werner Rutsch und Markus Neuenschwander*

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

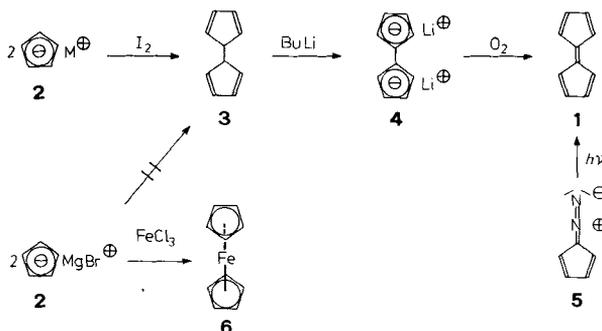
(21.VIII.86)

Synthesis of Pentafulvalene by Oxidative Coupling of Cyclopentadienide with Copper(II) Chloride

Starting with a nearly quantitative coupling of cyclononatetraenide **7** to 1,1'-dihydrnonafulvalene **8** by means of AgBF_4 , a simple general synthetic concept for fulvalenes is outlined (Scheme 2), consisting in an oxidative coupling of 'Hückel anions' like **2** and **7** to 1,1'-dihydrofulvalenes **10** with Ag(I) or Cu(II) salts, followed by deprotonation (\rightarrow **11**) and oxidation (\rightarrow **12**); it has been realised in the case of pentafulvalene (**1**; overall yield 61%; Scheme 3) and 1,2:5,6-dibenzopentafulvalene (**18**; overall yield 66%, Scheme 4). NMR-spectroscopic investigations show that **1** is a non-aromatic compound with strongly alternating bond-lengths, its π -system being even more localised than that of simple pentafulvalenes. In fact, **1** is extremely reactive in concentrated solutions above -50° . Besides of polymerisations, *Diels-Alder* dimerisation **1** \rightarrow **19** followed by a rearrangement **19** \rightarrow **20** takes place (Scheme 5).

1. Einleitung. – Pentafulvalen (**1**) ist eine sowohl synthetisch wie theoretisch attraktive Verbindung, deren spektroskopische Daten wichtige Rückschlüsse auf die π -Delokalisation und Ladungsdichteverteilung in gekreuzt konjugierten Systemen erlauben würden. Da **1** das π -System von Pentafulvalenen aufweist, welches mit einer Butadien-Einheit überbrückt worden ist, könnte ein spektroskopischer Vergleich von **1** mit Pentafulvalenen [1] von Interesse sein.

Scheme 1. Synthesen von Pentafulvalen

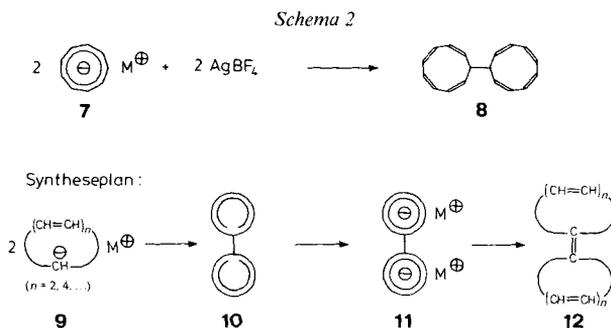


¹⁾ 50. Mitteilung über Fulvene, Fulvalene; 49. Mitteilung: [1]; Kurzmitteilung: [2].

²⁾ Teil der Dissertation [3].

Pentafulvalen (**1**) ist bereits 1959 durch Umsetzung von Cyclopentadienid mit I_2 (**2**→**3**), Deprotonierung (→**4**) und Oxidation mit Luft- O_2 (→**1**) in *ca.* $10^{-3}M$ Lösung hergestellt worden [4] (*Schema 1*). Der thermisch instabile Grundkörper entzog sich jedoch einer eingehenden spektroskopischen Untersuchung. Dasselbe Verfahren wurde später zur Synthese von Bi(cyclononatetraenyl) (**8**; Ausbeute 30% [5]) sowie von 1,1',3,3'-Tetra(*tert*-butyl)pentafulvalen und von 2,2'-Di(*tert*-butyl)pentafulvalen [6] angewendet. Der Mechanismus des Ringverknüpfungsschrittes **2**→**3** ist bisher nicht genau bekannt: Ausser einer oxidativen Kupplung ist auch eine S_N' -Reaktion von Cyclopentadienid mit intermediär gebildetem 5-Iodcyclopentadien [7] denkbar. Ein weiterer Weg zur Synthese von Pentafulvalen besteht in der Photolyse von Diazo-cyclopentadien **5** in einer Matrix bei tiefer Temperatur [8], was die Aufnahme eines UV-Spektrums ermöglichte. Dagegen scheiterte der erste bekannte Versuch zur oxidativen Kupplung von Cyclopentadienid mittels $FeCl_3$: Anstelle von **3** (oder **1**) wurde erstmals Ferrocen (**6**) isoliert [9], dessen besondere Sandwich-Struktur jedoch zunächst unerkannt blieb.

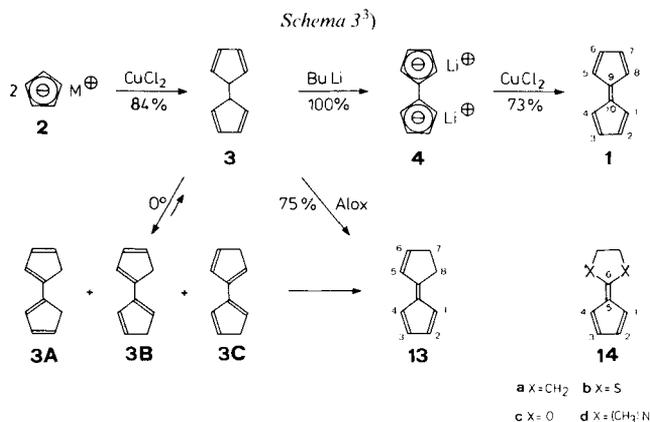
Im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese von Nonafulvalenen [10] stiessen wir auf eine überraschend einfach verlaufende oxidative Kupplungsreaktion: Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen an Lithium-cyclononatetraenid **7** [11] mit $AgBF_4$ in THF bei -50° entsteht unter Abscheidung von Ag in fast quantitativer Ausbeute 1,1'-Bi(2,4,6,8-cyclononatetraenyl) (**8**) [12] (*Schema 2*). Anstelle von $AgBF_4$ lassen sich auch andere $Ag(I)$ oder $Cu(II)$ -Salze verwenden, doch sinkt die Ausbeute an **8** auf 60–90% ab [12].



Damit eröffnen sich neue Möglichkeiten zur Synthese von Fulvalenen aus 'Hückel-Anionen' **9** (*Schema 2*): Eine erste oxidative Kupplung sollte Dihydrofulvalene **10** ergeben, während die nachfolgende Deprotonierung und eine zweite Oxidation der Dianionen **11** zu Fulvalenen **12** führen könnte. Als attraktive Syntheseeziele bieten sich neben Pentafulvalen (**1**) die unbekanntenen Grundkörper Nonapentafulvalen und Nonafulvalen an.

2. Synthese von Pentafulvalen (1**) und von 1,2:5,6-Dibenzopentafulvalen (**18**).** – Die oxidative Kupplung **2**→**3** verläuft bei Verwendung von H_2O -freiem $CuCl_2$ ⁴⁾ mit hohen Ausbeuten (*Schema 3*): Das Kupplungsreagenz wird als Suspension in THF vorgelegt

⁴⁾ $CuCl_2$ ist unseres Wissens erstmals zur Kupplung von Indenyl-MgBr zu 1,1'-Biindenyl (95% Ausbeute) verwendet worden [13], doch untersuchten die Autoren die Möglichkeit zur Synthese von 1,2:5,6-Dibenzopentafulvalen nicht (vgl. *Schema 4*; **16**→**17**→**18**).



und bei -30° tropfenweise mit Natrium-cyclopentadienid (**2**, M=Na) versetzt. Dabei löst sich das braune CuCl_2 allmählich auf, während weisse Niederschläge von NaCl und CuCl ausfallen. Nach Zentrifugation und Tieftemperatur-Chromatographie wird eine DC-reine Lösung von **3** gewonnen. Bei 0° setzt die [1, 5]-H-Verschiebung ein; nach 24 h bei 0° sind im Gleichgewicht $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nur noch die Tautomeren **3A**, **3B** und **3C** zu erkennen. Überraschenderweise ist AgBF_4 zur Kupplung von Cyclopentadienid nur wenig geeignet, liegen doch die Ausbeuten an **3** trotz Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit, Konzentration) unter 10–15%.

Bei der Umsetzung **2** \rightarrow **3** sind Überschüsse an **2** (M=Na) strikte zu vermeiden: Ein Farbumschlag der blassgelben Lösung von **3** nach rot zeigt das Einsetzen der Isomerisierung **3** \rightarrow **13** an, die offensichtlich über Deprotonierungs/Protonierungsgleichgewichte verläuft (und nicht nur basisch, sondern auch sauer katalysiert werden kann). Diese Beobachtung lässt sich zu einer ergiebigen Synthese von **13** ausnützen: Werden THF-Lösungen von **3** bei 0° über basisches Aluminiumoxid chromatographiert, so isoliert man das tiefrote 7, 8-Dihydropentalen (**13**)⁵⁾ in einer Ausbeute von 75%.

Die Deprotonierung von **3** lässt sich mit 2 mol-Äquiv. BuLi in THF bei tiefer Temperatur durchführen, wobei Dilithium-bi(cyclopentadienyl)diid (**4**) quantitativ ausfällt und durch Zentrifugation gereinigt werden kann. Das Dianion **4** erzeugt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, (D_6) DMSO) zwei *t*-ähnliche Signale bei 5,25 und 5,06 ppm, doch erlauben die schlecht aufgelösten *m* keine Analyse nach $AA'XX'$. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ((D_6) DMSO) bewirkt die negative Überschussladung im Vergleich zu **1** eine starke Hochfeld-Verschiebung aller Signale nach 103,2 (quartäre C-Atome), 101,4 und 99,5 ppm.

Zur Oxidation wird die weisse Suspension von **4** in THF bei -75° in einem Guss mit 2 mol-Äquiv. H_2O -freiem CuCl_2 versetzt wobei sich **1** mit 73% Ausbeute (61% bzgl. **2**) bildet⁶⁾. Während sich das Dianion **4** sowie CuCl_2 allmählich lösen, färbt sich die Suspen-

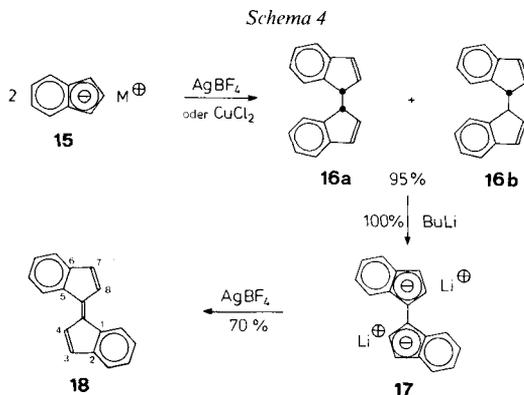
³⁾ Zum einfachen Vergleich der spektroskopischen Daten werden die Dihydrofulvalene **3** und **13** analog zu **1** numeriert.

⁵⁾ Verbindung **13** ist erstmals als Nebenprodukt der säurekatalytischen H_2O -Elimination aus 'Dicyclopentadienol' (Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4, 8-dien-3-ol) nachgewiesen worden [14]. Unter optimierten Bedingungen entsteht **13** mit ca. 30% Ausbeute [14].

⁶⁾ Die besten präparativen Ergebnisse werden mit CuCl_2 in THF erzielt. Mit AgBF_4 in THF oder I_2 in THF (Ausbeute 50%) erhöht sich der Anteil an Nebenprodukten und Polymeren. Mit CuCl_2 in Me_2O sinkt die Ausbeute an **1** auf 30%, während Et_2O zu unpolar ist.

sion tiefgrün, was mit der Bildung von Radikal-Anionen im Zusammenhang stehen dürfte [15]. Das Reaktionsende gibt sich in einem Farbumschlag nach dunkelrot sowie im Ausfallen eines weissen Niederschlags (CuCl/LiCl) zu erkennen.

Wie *Doering* [4] zutreffend beobachtet hat, ist Pentafulvalen **1** in der Tat eine sehr reaktive Verbindung. Sie ist thermisch wesentlich instabiler als Pentafulven und polymerisiert sehr leicht in Gegenwart von Säure-Spuren. Eine vollständige Entfernung von THF ist schwierig, weil bereits bei -70° Dimerisationen einsetzen. Wohl fällt eine halbkristalline Masse an, in welcher sich bei Umkristallisationsversuchen bei -80° Dimere anreichern. Durch Verdünnen mit NMR-Lösungsmitteln bei -80 bis -100° ist es möglich, ca. 0,3–0,4M Lösungen von **1** herzustellen, die sich NMR-spektroskopisch untersuchen lassen.



Die Eleganz des Verfahrens zeigt sich auch bei der Synthese von 1,2:5,6-Dibenzopentafulvalen (**18**), das bisher nur über mehrstufige Synthesen mit maximal 14,5% Ausbeute zugänglich war [16]. Zur Kupplung von Indenid **15** (M=Na) sind sowohl AgBF₄ in THF wie auch CuCl₂ in THF geeignet; die Ausbeuten an **16a/16b** betragen je nach Bedingungen 70–90%. Laut NMR-Spektren handelt es sich um ein (1:1)-Gemisch der *meso*-Form **16a** und des Racemats **16b**. Führt man die Kupplung mit Indenylmagnesium-bromid (**15**, M=MgBr) in Bu₂O durch (vgl. *Exper. Teil*), so steigt die Ausbeute auf 95%, ohne dass eine Änderung des Diastereoisomeren-Verhältnisses **16a/16b** beobachtet wird. Überraschenderweise erhielten *Maréchal et al.* [13] bei der Kupplung von **15** (M=MgBr) mit CuCl₂ in Toluol nur ein Diastereoisomeres mit Schmp. 99–100°. Dies wurde experimentell bestätigt, und eine Röntgenstruktur-Analyse lehrt, dass es sich dabei um das Racemat **16b** handelt [17]. Diese überraschende Beeinflussung des Diastereoisomeren-Verhältnisses je nach den Kupplungsbedingungen könnte Rückschlüsse auf den sterischen Verlauf der oxidativen Kupplung von 'Hückel-Anionen' erlauben, welcher später untersucht werden soll.

Bei der Deprotonierung von **16a/16b** mittels BuLi wird mit annähernd quantitativer Ausbeute eine gelbe, äusserst luftempfindliche Lösung von **17** in THF erhalten. Die nachfolgende innermolekulare Kupplung von **17** mittels AgBF₄ ergibt mit 70% Ausbeute (66% bzgl. **15**) rote Kristalle von 1,2:5,6-Dibenzopentafulvalen (**18**).

3. NMR-Spektroskopische Eigenschaften von Pentafulvalen (1). – Der Grundkörper Pentafulvalen ist im Hinblick auf die Untersuchung von Beziehungen zwischen Struktur

und Bindungslängenalternanz in gekreuzt konjugierten Verbindungen von erheblichem theoretischem und spektroskopischem Interesse. Dabei drängt sich der Vergleich mit ähnlich substituierten Pentafulvenen auf. So haben wir kürzlich gezeigt, dass sich die vicinalen Kopplungskonstanten von Pentafulvenen **14a–d** (s. *Schema 3*) mit den *Hammett*-Substituentenkonstanten σ^+ oder theoretisch berechneten Bindungslängen korrelieren lassen [1]. Mit zunehmendem Elektronendonator-Charakter (also in der Reihe **14a** → **14d**) findet ein zunehmender Bindungslängenausgleich statt; bei **14a** ($X=CH_2$) ist die Bindungslängenalternanz am stärksten ausgeprägt ($J(1,2) = J(3,4) = 5,2$, $J(2,3) = 2,05$ Hz).

Ein Ausschnitt des unter optimalen Bedingungen (digitale Auflösung 0,07 Hz, spektrale Auflösung grösser als 0,15 Hz) registrierten 300-MHz- 1H -NMR-Spektrums von **1** ist in *Fig. 1a* wiedergegeben. Das mit den in *Fig. 1b* angegebenen Werten simulierte Spektrum zeigt sehr gute Übereinstimmung⁷⁾. Aus der Analyse gehen die vicinalen Kopplungskonstanten von 5,41 und 1,99 Hz ($J(2,3) = J(6,7)$) hervor. Diese Werte zeigen eindrücklich, dass die Bindungslängenalternanz in Pentafulvalen **1** sogar noch ausgeprägter ist als in 6,6-Tetramethylenfulven (**14a**).

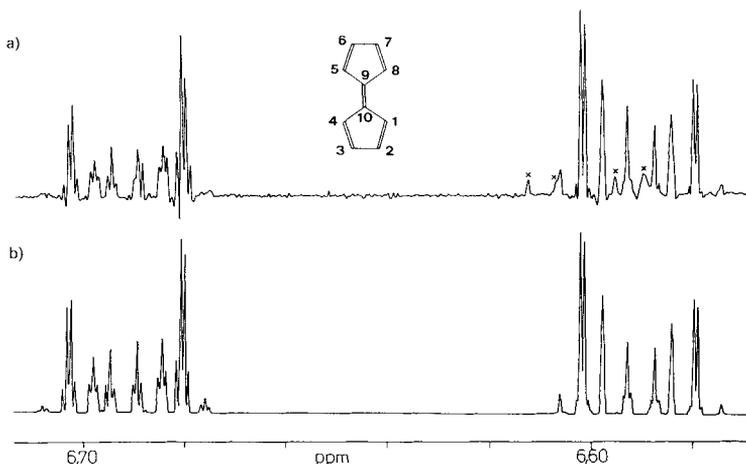


Fig. 1. 300-MHz- 1H -NMR-Spektrum von **1** (CD_2Cl_2 mit wenig THF). a) Experimentelles Spektrum nach 'resolution enhancement'; x = Signale von Verunreinigungen. b) Spektrum nach Computer-Simulation mit δ -Werten von 6,691 (H-C(2)/H-C(3)/H-C(6)/H-C(7)) und 6,590 ppm (H-C(1)/H-C(4)/H-C(5)/H-C(8)) sowie den Kopplungskonstanten $J(1,2) = J(3,4) = J(5,6) = J(7,8) = 5,41$, $J(2,3) = J(6,7) = 1,99$, $J(1,3) = J(2,4) = J(5,7) = J(6,8) = 1,32$, $J(1,4) = J(5,8) = 1,98$, $J(2,6) = J(3,7) = 0,32$ und $J(2,7) = J(3,6) = 0,17$ Hz

Lineare Korrelationen werden auch beim Auftragen von σ^+ (oder der nach MNDO berechneten π -Ladungsdichte der Ring-C-Atome) gegen die chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet: In der Reihe **14a** → **14d** findet eine Hochfeld-Verschiebung statt, die in der Reihe $C(5) \gg C(2)/C(3) > C(1)/C(4)$ abnimmt. Die geringsten π -Überschussladungen werden bei **14a** festgestellt. Entsprechend liegen dessen ^{13}C -NMR-Daten vergleichsweise bei tiefem Feld. ($C(5)$ bei 138,0, $C(2)/C(3)$ bei 129,3 und $C(1)/C(4)$ bei 121,1 ppm).

⁷⁾ Zur Analyse des $AA' A'' A''' XX' X'' X'''$ -Spektrums von **1** vgl. [18].

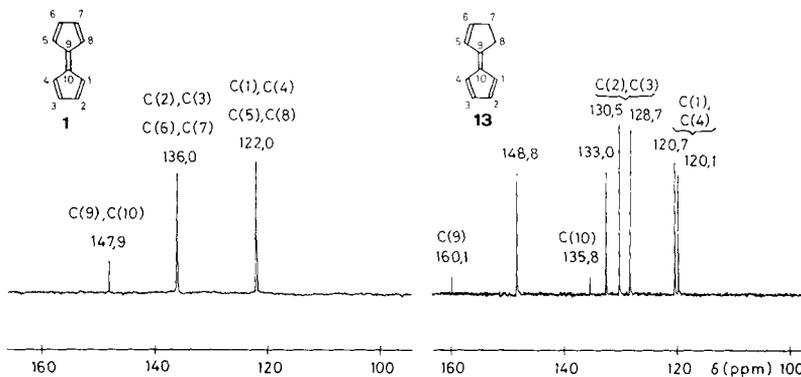
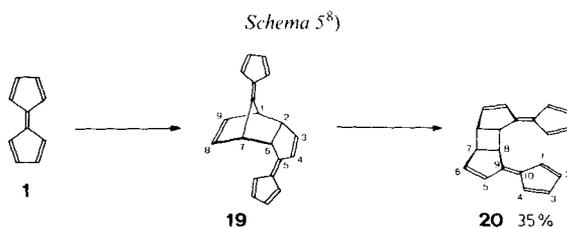


Fig. 2. Vinyl-Bereich der ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **13** (25 MHz, CDCl_3)

Beim Übergang von **14a** zu **1** beobachtet man eine Tieffeld-Verschiebung der Ring-C-Atome, die in der Reihe C(10) bzw. C(5) ($\Delta\delta = 9,9$) > C(2)/C(3) ($\Delta\delta = 6,7$) > C(1)/C(4) ($\Delta\delta = 0,9$ ppm) abnimmt. Dasselbe Bild ergibt sich beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **13** und **1** (Fig. 2), wo C(10) > C(2)/C(3) > C(1)/C(4) eine mittlere Tieffeld-Verschiebung von 12,1, 6,4 bzw. 1,6 ppm erfahren. Dies kann so interpretiert werden, dass beim Übergang von den Fulvenen **13** oder **14a** zum vollkonjugierten System **1** die Polarisierung des π -Systems der Pentafulvene aufgehoben wird. In dieselbe Richtung weist die Tatsache, dass die Signallage von C(9)/C(10) von **1** recht genau dem Mittelwert von C(9) und C(10) von **13** entspricht.

Der Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **1** und den Pentafulvenen **14** belegt also eindrücklich, dass die neue Dien-Einheit von **1** als Elektronenakzeptor-Gruppe fungiert, die die Polarisierung der Pentafulvene aufhebt und die π -Lokalisierung und damit die Bindungslängenalternanz verstärkt.

4. Dimerisierung von Pentafulvalen. – Pentafulvalen (**1**) ist in sehr verdünnter Lösung (UV-Konzentration) auch bei RT. während h haltbar. Lässt man jedoch konzentrierte (z. B. 0,5M) Lösungen unter Luftausschluss bei RT. stehen, so beobachtet man eine Farbänderung von tiefrot nach orange, während dunkel gefärbte Polymere ausfallen. Neben der Polymerisation, die bereits von *Doering* festgestellt worden ist [4], kann jedoch auch eine Dimerisierung von **1** beobachtet werden: gemäss DC-Kontrolle (Silicagel, Pentan/ Et_2O 1:1, RT.) nimmt die Konzentration von **1** (R_f 0,7) sehr rasch ab und eine zweite rote Verbindung **19** (R_f 0,65) entsteht (s. *Schema 5*). Noch bevor sich **1** völlig



⁸⁾ Die *endo*-Anordnung des [4 + 2]-Dimeren **19** wurde nicht bewiesen, sie ist jedoch in Analogie zu Pentafulven-Dimeren plausibel.

umgesetzt hat, wird eine weitere rote Verbindung **20** (R_f 0,5) gebildet, die nach einigen h allein vorliegt.

Ähnliche Beobachtungen werden bei periodischer Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (THF, 80 MHz, -30°) von **1** gemacht: das *s*-ähnliche Signal bei 6,5 ppm [6] nimmt rasch ab. Parallel dazu wächst ein *m* bei 6,1 ppm, dessen Intensität allmählich auf Kosten neuer Signale im Bereich von 6,2–7 ppm abnimmt. In 0,3M Lösungen misst man bei -30° für **1** eine Halbwertszeit von ca. 2,5 h und bei RT. ca. 4 min.

Die DC- und NMR-Beobachtungen sprechen somit dafür, dass sich **1** in konzentrierter Lösung zunächst zu einem orangeroten Produkt **19** umsetzt, welches sich jedoch allmählich zu einem roten Isomeren **20** umlagert. Da 6-Vinylfulvene des Typs **13** rot sind [19], darf davon ausgegangen werden, dass sowohl die Zwischenstufe wie das Endprodukt (6-Vinylfulven)-Strukturelemente enthalten. Ihre Strukturen gehen zudem aus den spektroskopischen Daten hervor.

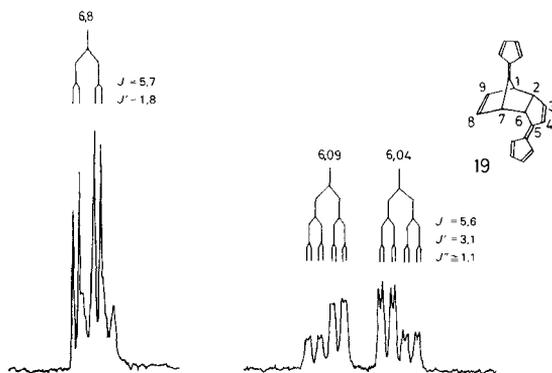


Fig. 3. Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (300 MHz, CD_2Cl_2), aufgenommen während der Dimerisierung von **1**⁸

Hinweise auf die Struktur des orangenen **19** ergeben sich aus dem 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, wo das *AB*-System zweier *dd* bei 6,09 und 6,04 deutlich zu erkennen ist (Fig. 3). Die Kopplungskonstanten von 5,6 und 3,1 Hz der beiden *m* sind typisch für $J(8,9)$ sowie $J(1,9)$ und $J(7,8)$ von Norbornenen. Damit wird wahrscheinlich, dass zunächst ein *Diels-Alder*-Addukt der Struktur **19** gebildet wird⁸). Das ebenso zur Zwischenstufe gehörende *dd* bei 6,8 ppm zeigt eine typische Fünfring-Olefin-Kopplung von 5,7 Hz und passt gut auf $\text{H-C}(4)$ von **19**.

Im MS des kristallin isolierten Dimeren **20** entspricht das bei Hochauflösung gemessene Molekülion der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$. Im UV verraten die intensive kurzwellige Bande bei ca. 300 nm sowie die schwache langwellige Bande bei ca. 400 nm mit Ausläufer bis gegen 550 nm das Vinylfulven-Strukturelement [19]. Da im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum 8 Vinyl- sowie 2 Alkyl-Signale auftreten, muss die Verbindung symmetrisch sein. Dabei fällt auf, dass der Vinylbereich von **20** (Fig. 4b) mit demjenigen von **13** (Fig. 2b) praktisch deckungsgleich ist. Aus der vergleichsweise hohen Frequenz der Alkyl-C-Atome von **20** (51,7 und 48,3 ppm) verglichen mit **13** (32,7 und 29,4 ppm) folgt, dass die Alkyl-C-Atome die Verknüpfungsstellen der beiden Vinylfulven-Strukturelemente **13** sind. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 4a) sind $\text{H-C}(5,5')$ und $\text{H-C}(6,6')$ bei Entkopplung des Alkyl-Bereichs als *AB*-System mit typischer Fünfring-Kopplung ($J = 5,5$ Hz) bei 6,91 und 6,66 ppm erkennbar. Aus der eingehenden Analyse der hochaufgelösten Alkyl-*m* (bei teilweiser Entkopplung der Vinyl-Protonen bei 100 MHz) ergibt sich die *exo-(Z)*-Anordnung der (7,8-Dihydrofulvalen)-Strukturelemente von **20**.

Die unter unpolaren Bedingungen ablaufende Umlagerung **19**→**20** besteht formal im Lösen der (C(1)–C(2))-Bindung des Norbornen-Gerüsts von **19** sowie der Knüpfung einer neuen Bindung zwischen C(2) und C(8); die Umlagerung ist unter synchronen Bedingungen symmetrie-verboden [20]. Andererseits besteht keine sterische Behinderung

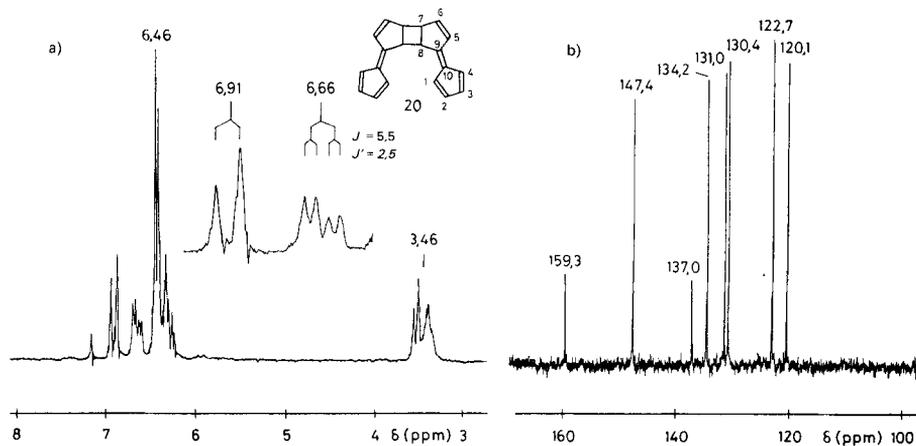


Fig. 4. a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, CDCl_3) sowie b) Vinylbereich des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums (25 MHz, CDCl_3) des Pentafulvalen-Dimeren **20**

für diese Umlagerung. In der Tat zeigen MINDO/3-Rechnungen [21], dass das durch Lösen der (C(1)–C(2))-Bindung aus **19** entstehende Diradikal energetisch tiefer liegt als das durch Lösung der (C(7)–C(6))-Bindung gebildete. Versuche, die vermutete diradikalische Zwischenstufe abzufangen, waren allerdings erfolglos. Die Allyl-Umlagerung **19**→**20** findet ihr Analogon im thermischen Verhalten von *Diels-Alder*-Addukten von Pentafulven [22] sowie von Cyclopentadienon [23]; sie dokumentiert die hohe Ringspannung von 10-Methyliden-norbornenen des Typs **19**.

Wir danken der *Ciba-Geigy AG*, Basel, sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekte Nr. 2.402-0.82 und 2.234-0.84) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Alle Reaktionen wurden in abs. Lsgm., in ausgeheizten Reaktionsgefässen und unter Inert-Atmosphäre durchgeführt. H_2O -Freies CuCl_2 erhielt man durch 1 h Erhitzen von käuflichem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf $100^\circ/0,1$ Torr. Desaktivierung des Kieselgels: Das Kieselgel wird in einem grossen Rundkolben während 1 h bei $150^\circ/0,5$ Torr entwässert, dann abgekühlt, in Pentan aufgeschlämmt, mit 5 Gew.-% Et_3N (bzgl. Kieselgel) versetzt und einige h stehen gelassen. Dann wird zuerst bei schwachem Vakuum eingengt und danach 2 h bei $130^\circ/0,5$ Torr ungebundenes Et_3N entfernt. UV: *Perkin-Elmer 554*. IR: *Perkin-Elmer 399B*. NMR: *Varian EM-360L*, *Bruker WP-80*, *Varian XL-100*, *Varian XL-300*, *Bruker AM-400*. HA-MS (Hochauflösung-MS): *VG MM-ZAB-2F*.

2. Pentafulvalen (1). – 2.1. 9,10-Dihydropentafulvalen (= 1,1'-Bi(cyclopentadienyl); **3**). Eine Aufschlammung von 740 mg (5,5 mmol) frisch getrocknetem CuCl_2 in 30 ml THF wird mittels Spritze bei -30° unter Rühren und N_2 tropfenweise innert ca. 1 h mit 3 ml 1,68M Lsg. von Natrium-cyclopentadienid (**2**, $\text{M}=\text{Na}$) (5 mmol) in THF versetzt (bei jedem Tropfen entfärbt sich die gelbe Lsg., durch Auflösen von CuCl_2 kehrt die gelbe Farbe wieder zurück; ein momentaner Überschuss von **2** ($\text{M}=\text{Na}$) ist zu vermeiden!). Gegen Ende der Zugabe beginnt weisses CuCl/NaCl auszufallen. Darauf wird 10 min bei -30° weitergerührt, mit ca. 5 ml Pentan versetzt und der Niederschlag absetzen gelassen. Mit einer Pipette wird die gekühlte Lsg. rasch auf eine doppelwandige Säule mit 20 g desaktiviertem Kieselgel (*Merck* Nr. 7734) aufgetragen und der Rückstand mit 20 ml Pentan gewaschen. Die vereinigten Lsg. werden bei -20° mit Pentan/ Et_2O 1:1 rasch eluiert. Die bei -30° aufgefangene blassgelbe Fraktion

enthält laut DC keine Nebenprodukte. Sie kann direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden und wird unter N_2 bei -30° aufbewahrt. Ein Teil der Lsg. wird bei $-20^\circ/0,1$ Torr eingengt: fast farbloses öliges **3**. UV (Hexan): 242. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 3,05 (s, 2H); 6,37 (s, 8H)⁹⁾

Bei 0° tautomerisiert sich **3** langsam, bei RT. rasch zu **3A/3B/3C**. Ausbeute nach Tautomerisierung laut 1H -NMR 84% bzgl. **2** (M=Na). UV (Hexan): 240, 300 (sh), 316 (sh), 333, 352 (sh). IR(CCl_4): 3090w, 3060m, 3030w, 2950w, 2910w, 2880w, 1620w, 1430w, 1380s, 1350m-s, 1100w, 1010w, 970w, 945m-s, 900s. 1H -NMR (100 MHz, D_6)Aceton, 0°): 6,60–6,15 (m, 6H); 3,19 (br. s), und 3,09 (br. s, total 4H)⁹⁾.

2.2. 7,8-Dihydropentafulvalen (= 2,3-Dihydro-1,1'-bi(cyclopentadienyliden); **13**). Die nach 2.1 erhaltene Lsg. von **3** wird auf eine Säule mit 30 g basischem Alox (Brockmann Akt. I) ohne Lsgm. aufgetragen. Die tiefrote Zone wird langsam (maximal 1 Tropfen/s) mit Pentan/ Et_2O 1:1 eluiert. Das Eluat (ca. 50 ml) wird im Wasserstrahlpumpenvakuum eingengt und das rote Öl sodann an Kieselgel mit Pentan/ Et_2O 3:1 chromatographiert. Erneutes Einengen ergibt 200 mg (62% bzgl. **2** (M=Na)) tiefrotes, DC-reines öliges **13**. Kristallisation in Pentan bei -70° liefert sehr langsam rote Plättchen mit Schmp. -2° (vgl. [14]; -2°). UV (Hexan): 290 (sh), 302 (sh, 18560), 312 (21300), 322 (sh, 17950), 338 (sh, 7760), 386 (290) mit Ausläufer bis 600. IR (CCl_4/CS_2): 3100w, 3060w, 2920m, 2870w, 2840m, 1632s, 1622s, 1568m, 1462m, 1457s, 1445m, 1362s, 1355s, 1246w, 1095m, 1080m, 985m, 920m, 870m, 800m, 763m, 742s, 620m. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 6,5–6,8 (m, 2H); 6,39 (s, 4H); 2,92–3,12 (m, 2H); 2,53–2,75 (m, 2H). ^{13}C -NMR (25 MHz, $CDCl_3$): 160,1 (s); 148,8 (d); 135,8 (s); 133,0 (d); 130,5 (d); 128,7 (d); 120,8 (d); 120,1 (d); 32,7 (t); 29,4 (t). HA-MS: 130,07825 ($C_{10}H_{10}$, M^+ , ber. 130,0792)⁹⁾.

2.3. Dilithium-bi(cyclopentadienyl)diid (**4**). In einem Zentrifugenglas wird eine Lsg. von 130 mg (1 mmol) **3** (oder **3A/3B/3C**) in ca. 20 ml THF innert 1 h bei -78° unter Rühren und N_2 mittels Spritze mit 2,2 mmol BuLi in Hexan versetzt. Das Gemisch wird rotbraun und weisses **4** fällt aus. Nach 30 min Rühren bei -78° lässt man ohne Rühren auf RT. erwärmen. Nach Zentrifugation (20 min bei 3000 U/min) wird die überstehende dunkle Lsg. abpipettiert (laut 1H -NMR und DC praktisch kein **3** enthaltend). Unter N_2 oder Ar wird der Niederschlag mit 10 ml Pentan versetzt, erneut zentrifugiert und das Lsgm. abpipettiert. Durch Einleiten eines Ar-Stroms werden Lsgm.-Reste weitgehend entfernt: weisses **4**, bei vollständiger Trocknung Dunkelfärbung. Vorsicht, **4** brennt an der Luft. 1H -NMR (80 MHz, D_6)DMSO): 5,25 (t, 4H); 5,06 (t, 4H). ^{13}C -NMR (100 MHz, D_6)DMSO): 99,5 (d); 101,4 (d); 103,2 (s)⁹⁾.

2.4. Pentafulvalen (= 1,1'-Bi(cyclopentadienyliden); **1**). Zu einer Suspension von **4** (aus 1 mmol **3**) in 20 ml THF werden bei -78° unter Rühren in einem Guss 290 mg (2,2 mmol) H_2O -freies $CuCl_2$ gegeben. Bei kräftigem Rühren löst sich das $CuCl_2$ allmählich auf und das vorerst tiefgrüne Gemisch wird nach ca. 45 min dunkelrot. Die rote Suspension wird rasch über eine doppelwandige Säule bei -50° über 30 g desaktiviertes Kieselgel vom LiCl/ $CuCl$ befreit und chromatographiert. Eluation mit Pentan ergibt ca. 40 ml tiefrote Lsg., die gemäss DC (Kieselgel, Pentan/ Et_2O 1:1, R_f 0,7) ausschliesslich **1** enthält. Nach Abziehen der Lsgm. i. HV. unter leichtem Rühren bei -70° fällt halbkristallines **1** an. Bestimmung der Ausbeute und ϵ -Werte im UV: Das Eluat wird auf genau 50 ml aufgefüllt, 1,0 ml dieser Lsg. auf UV-Konz. verdünnt, der Rest nach Stehenlassen unter N_2 bei RT. vollständig eingedampft und gewogen: Ausbeute 73% bzgl. **3**. **1**: UV (Hexan): 265 (sh, 3200), 278 (sh, 7800), 287 (17400), 299 (35300), 313 (43500), 342 (sh, 950), 416 (280) mit Ausläufer bis 600. 1H -NMR (300 MHz): Fig. 1. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$, -50°): 6,64 (m, 4H); 6,51 (m, 4H). ^{13}C -NMR (25 MHz, $CDCl_3$, -50°): 147,9 (s); 136,0 (d); 122,0 (d).

2.5. 1,6-Bis(2,4-cyclopentadien-1-yliden)-1,3a,3b,6,6a,6b-hexahydrocyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten (**20**). Beim Stehen der nach 2.4 erhaltenen Lsg. von **1** unter N_2 tritt eine Farbaufhellung nach orange ein und es fallen Polymere aus. Mittels DC (Kieselgel, Pentan/ Et_2O 1:1) wird eine rasche Abnahme der Konz. von **1** (R_f 0,7) sowie die Bildung des roten Dimeren **19** (R_f 0,65) festgestellt. (Kap. 4 und Fig. 3). Nach ca. 20 h hat sich **19** zu **20** umgelagert (R_f 0,5). Nach Filtration und Einengen bei RT./10 Torr wird das rote Öl an 30 g Kieselgel mit Pentan/ Et_2O 1:1 chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Pentan 45 mg (35% bzgl. **3**) **20** als rote Nadeln, die sich bei 160° schwarz verfärben. UV (Hexan): 293 (50620), 303 (50270), 330 (sh, 18600), 400 (585) mit Ausläufer bis 550. IR (CCl_4/CS_2): 3105w, 3090w, 3060w, 2920w, 1627s, 1465m, 1370m, 1352w, 1085m, 1007m, 875m, 850m, 800m, 790w, 760s, 595w. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$, Fig. 4): 6,91 (d, $J = 5,5$, 2H); 6,66 (dm, $J = 5,5$, 2H); 6,20–6,50 (m, 8H); 3,25–3,65 (m, 4H). ^{13}C -NMR (25 MHz, $CDCl_3$): 159,3 (s); 147,4 (d); 137,0 (s); 134,2 (d); 131,1 (d); 130,4 (d); 122,7 (d); 120,1 (d); 51,7 (d); 48,3 (d). HA-MS: 256,12568 ($C_{20}H_{16}$, M^+ , ber. 256, 1252).

3. 1,2:5,6-Dibenzopentafulvalen (**18**). – 3.1. 1,1'-Biindenyl (**16**). Abgeänderte Vorschrift nach [13]: Unter N_2 und Rühren werden zu 3,65 g (0,15 mol) Mg-Spänen in 20 ml Bu_2O langsam 16,35 g (0,15 mol) EtBr in 100 ml Bu_2O getropft. Nach Reaktionsbeginn (nach Zugabe von ca. 5%) wird die Temp. mittels Eisbad unter 35° gehalten. Nach 30 min bei 40° werden 17,4 g (0,15 mol) Inden zugegeben, wonach man unter Rühren auf 100° erwärmt. Nach

⁹⁾ Weitere spektroskopische Daten und Fig. der Spektren, s. [3].

7–8 h ist sämtliches C_2H_6 freigesetzt worden. Die braune Lsg. von **15** ($M=MgBr$) wird bei 0° unter intensivem Rühren portionenweise mit 22,2 g (0,165 mol) H_2O -freiem $CuCl_2$ versetzt und 30 min bei 20° gerührt. Die Salze werden abzentrifugiert, die Lsg. mit H_2O ausgeschüttelt und bei $70^\circ/1$ Torr eingengt: 16,4 g (95%) gelbes Öl, laut 1H -NMR ein (1:1)-Gemisch (Schmp. 60 – 88°) **16a/16b**. Durch Umkristallisation aus EtOH wird **16b** als weisse Nadeln, Schmp. 99 – 100° , erhalten. Die *meso*-Form **16a** reichert sich in der Mutterlauge an und kristallisiert aus einer konz. Lsg. in EtOH: weisse Plättchen, Schmp. $77,5^\circ$.

Wird die Reaktion gemäss [13] in Toluol durchgeführt, so wird nur **16b** isoliert (Rohausbeute 95%).

Durch Zutropfen einer THF-Lsg. von **15** ($M=Na$; hergestellt durch Zugabe von Inden zu einer Na-Suspension in THF bei RT.) zu $CuCl_2$ (bei 0 – 10°) oder zu $AgBF_4$ (bei -60°) isoliert man ein (1:1)-Gemisch **16a/16b** (Rohausbeute 79–90%). UV (Cyclohexan; identisch für **16a** und **16b**): 219 (38010), 227 (sh, 30070), 256 (17300), 283 (sh, 1475), 289 (763). IR (CCl_4/CS_2) von **16a**: 3060m, 3042w, 3018w, 2850w, 1932w, 1895w, 1458m, 1359w, 1311w, 1150w, 1067w, 1019w, 933w, 882w, 820w, 795s, 768m, 759s, 738m, 725m, 717s, 702w. IR von **16b**: 3062m, 3042m, 3020w, 2852w, 1932w, 1895w, 1438m, 1358m, 1309w, 1019w, 971w, 932w, 871w, 801m, 790w, 768m, 759s, 734s, 718s. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$) von **16a**: 6,7–7,4 (m, 8H); 6,70 (d, $J = 5,6$, 2H); 6,30 (d, $J = 5,6$, 2H); 4,12 (br. s, 2H). 1H -NMR von **16b** (vgl. [13]): 7,4–7,7 (m, 2H); 7,0–7,4 (m, 6H); 6,65 (d, $J = 5,6$, 2H); 5,80 (d, $J = 5,6$, 2H); 4,14 (br. s, 2H). MS (identisch für **16a** und **16b**): 231 (5), 230 (27, M^{+}), 229 (10), 228 (3), 227 (2), 226 (3), 215 (3), 116 (10), 115 (100), 114 (4), 113 (3), 101 (2), 89 (8), 65 (3), 63 (3), 39 (2)¹⁰.

3.2. 1,2:5,6-Dibenzopentafulvalen (= 1,1'-Blindenyliden; **18**). Zu einer Lsg. von 2,3 g (10 mmol) **16** in 50 ml THF werden unter gutem Rühren und N_2 20 mmol BuLi in Hexan getropft, wobei die Temp. unter 5° gehalten wird. Die Lsg. färbt sich zunächst dunkelgrün, dann gelb und enthält quantitativ das Dilithium-bi(indenyl)diid (**17**). Diese Lsg. wird mit Ar-Überdruck unter Luftausschluss durch einen Teflon-Schlauch in einen Tropftrichter mit Druckausgleich gepresst. Bei -60° tropft man die Lsg. langsam in einen mit Alufolie (Lichtschutz) umwickelten Kolben zu einer Suspension von 4,28 g (22 mmol) $AgBF_4$ in 10 ml THF. Danach wird 10 min bei -60° weitergerührt, der Ag^+ -Überschuss durch Zugabe von Mg-Spänen zerstört und unter Rühren auf RT. erwärmt. Die schwarze Suspension wird über Celite filtriert, das rote Filtrat mit 100 ml Et_2O verdünnt, 3mal mit H_2O ausgeschüttelt, über $MgSO_4$ getrocknet und bei RT./1 Torr eingengt. Den roten Rückstand nimmt man im Minimum Benzol auf und chromatographiert mit Pentan/ C_6H_6 6:1 bei 10° über 100 g Kieselgel. Die breite dunkelrote Zone wird eluiert und bei RT./1 Torr eingengt: 1,6 g (70% bzgl. **16**) **18** als rote Plättchen, die aus EtOH umkristallisiert werden. Schmp. $> 300^\circ$. UV (Cyclohexan): 248 (18520), 284 (20000), 291 (sh, 18360), 320 (sh, 3260), 362 (sh, 15520), 379 (26910), 400 (29660) mit Ausläufer bis 600. IR (CCl_4/CS_2): 3060w, 3018w, 2912w, 1932w, 1895w, 1598w, 1448s, 1369s, 1310w, 1283w, 1180w, 1155w, 1090w, 1054w, 877m, 783m, 752s, 733w, 722w. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7,8–8,0 (m, 2H); 7,39 (d, $J = 5,6$, 2H); 7,05–7,33 (m, 6H); 7,02 (d, $J = 5,6$, 2H). ^{13}C -NMR (25 MHz, $CDCl_3$): 143,4 (s); 141,0 (s); 136,7 (s); 136,0 (d); 128,1 (d); 127,0 (d); 125,6 (d); 124,9 (d); 121,6 (d). MS: 229 (19), 228 (100, M^{+}), 227 (89), 226 (73), 225 (16), 224 (18), 223 (3), 202 (2), 201 (2), 200 (5), 114,5 (2), 114 (12), 113,5 (14), 113 (19), 112,5 (8) 112 (13), 111,5 (2), 101 (8), 100,5 (2), 100 (8), 99 (2), 88 (4), 87 (2), 75 (2)¹⁰.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1052.
- [2] W. Rutsch, A. Escher, M. Neuenschwander, *Chimia* **1983**, *37*, 160.
- [3] A. Escher, Dissertation, Bern, 1985.
- [4] W. von E. Doering, Kekulé Symposium, London, 1958, Butterworth, London, 1959, S. 35.
- [5] K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa, H. Tappe, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3507.
- [6] R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 5131.
- [7] R. Breslow, J. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2110.
- [8] W. B. de More, H. O. Pritchard, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5874.
- [9] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature (London)* **1951**, *168*, 1039.
- [10] G. Sabbioni, A. Otter, R. W. Millar, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1543.
- [11] T. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5194; E. A. La Lancette, R. E. Benson, *ibid.* **1965**, *87*, 1941; G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2480.

¹⁰) Weitere spektroskopische Daten und Fig. der Spektren, s. [12].

- [12] W. Rutsch, Dissertation, Bern, 1978.
- [13] E. Maréchal, J.-J. Basselier, P. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 1740.
- [14] K. V. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1550
- [15] A. G. Davies, J. R. M. Giles, J. Luszyk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 747.
- [16] A. G. Anastassiou, F. L. Setliffe, G. W. Griffin, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2705.
- [17] P. Lustenberger, S. Joss, P. Engel, N. Oesch, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 235.
- [18] A. Escher, P. Bönzli, A. Otter, N. Neuenschwander, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 350.
- [19] M. Neuenschwander, D. Meuche, H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 1022.
- [20] R. B. Woodward, R. Hoffmann, 'The Conservation of Orbital Symmetry', Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- [21] H. Huber, persönliche Mitteilung (physikalisch-chemisches Institut, Universität Basel, Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel).
- [22] B. Uebersax, M. Neuenschwander, H.-P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 74.
- [23] U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak, B. Fuchs, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 2643.