

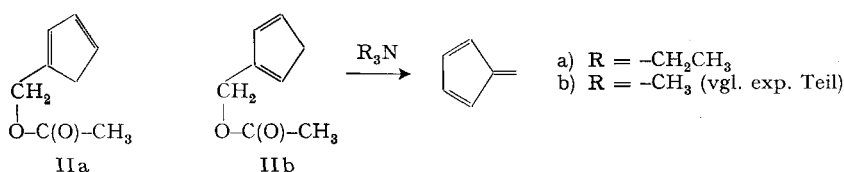
103. Eine neue Fulvensynthese

von H. Schaltegger¹⁾, M. Neuenschwander¹⁾ und Doris Meuche²⁾

(2. IV. 65)

Kürzlich berichteten wir [1] über Schwierigkeiten bei der Darstellung von reinem Fulven (I) mittels der alkalischen Kondensation von Cyclopentadien mit Formaldehyd nach THIELE & BALHORN [2] (vgl. auch THIEC & WIEMANN, ANGUS & BRYCE-SMITH und SMITH & SHOULDERS [3]). Deshalb haben STURM & HAFNER [4] und auch wir versucht, Fulven auf einem schonenderen Weg mit besserer Ausbeute herzustellen.

Durch Einwirkung von Triäthylamin auf ein Gemisch der Acetoxymethyl-cyclopentadiene (IIa + IIb)³⁾ bei 0° wurde nun nach einer einfachen Reinigungsoperation mindestens 98-proz. Fulven mit 74% Ausbeute erhalten.



Dass das so gewonnene Fulven bedeutend reiner ist als das in [1] beschriebene, das noch einige % Verunreinigung enthielt, zeigen die UV-, IR.-⁴⁾ und Massen-Spektren. Im IR.-Spektrum treten die charakteristischen Absorptionen hoher Intensität ohne bemerkenswerte Veränderungen wie im bereits veröffentlichten Spektrum [1] auf, mit Ausnahme der nur noch schwach sichtbaren Bande bei 2986 cm^{-1} . Im Massenspektrum [5] ist das Signal m/e 156 nur noch schwer aufzufinden, während es in den Aufnahmen des nach der früher beschriebenen Methode [1] hergestellten gaschromatographisch gereinigten Fulvens auffallend gross ist und Dimerisierungsprodukten des Fulvens zukommen könnte.

¹⁾ Institut für organische Chemie der Universität Bern.

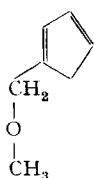
²⁾ Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

³⁾ Die NMR.-Spektren, gemessen in neutraler Lösung (siehe S. 958), weisen darauf hin, dass ein Gemisch der isomeren Ester IIa + IIb vorliegt. Auf dem unten beschriebenen Weg zur Darstellung dieser Ester und der strukturell ähnlichen Cyclopentadienyläther IIIa + IIIb ist das Entstehen solcher Gemische durch Isomerisierung sehr wohl möglich. Eine kleine Änderung in den Reaktionsbedingungen lieferte ein Gemisch der isomeren Bis-(cyclopentadienyl)-methane (IVa + IVb + IVc). Die Trennung der Isomeren wurde nicht versucht. Auch bez. Mengenverhältnis der Verbindungen IVa, IVb und IVc haben wir noch keine Anhaltspunkte.

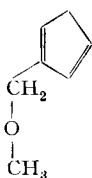
⁴⁾ Dies kann z. B. aus dem weitgehenden Verschwinden einer Anzahl Banden schwacher Intensität im IR.-Spektrum gefolgert werden: $\nu_{\max}$ 2962 (*w*)⁵⁾, 2924 (*w*), 2902 (*w*), 2864 (*w*), 2836 (*w*), 1718 (*w*), 1689 (*w*), 1629 (*m*), 1515 (*m*), 969 (*w*), 862 (*w*), 787 (*m*), 738 (*m*), 725 (*m*), 697 (*w*), 674 (*m*) und 635 cm^{-1} (*w*). Zwei neue schwache Banden bei 1198 (*w*) und 1772 cm^{-1} (*w*) fehlen im früher beschriebenen Spektrum [1] und dürften demzufolge auf Spuren neuer Verunreinigungen zurückzuführen sein (höchstens 0,5% der Gesamtintensität der Absorption im Frequenzbereich 600–3200 cm^{-1}).

⁵⁾ Intensität der Banden: *w* = schwach, *m* = mittel, *s* = stark, *sch* = Schulterstelle.

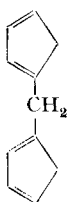
Im Gegensatz zur Fulvendarstellung aus dem Estergemisch IIa + IIb gelang es nicht, unter denselben oder ähnlichen Versuchsbedingungen vom Gemisch der Methoxymethyl-cyclopentadiene IIIa + IIIb [6]⁶⁾ aus zum Fulven zu gelangen.



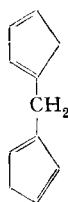
IIIa



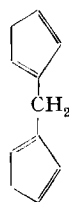
IIIb



IVa



IVb



IVc

Die Gemische IIa + IIb, sowie IIIa + IIIb wurden durch Zugabe von Cyclopentadienylnatrium [7] zu Chlormethylacetat bzw. Chlordimethyläther bei -30° in Rohausbeuten von 30 bzw. 50% erhalten. Hingegen entstand aus Cyclopentadienylnatrium bei Zugabe von Chlormethylacetat oder von Chlordimethyläther bei 0° je ein Gemisch der Bis-(cyclopentadienyl)-methane IVa, IVb und IVc⁷⁾. Diese verhielten sich wie die Reaktionsprodukte von Methylenchlorid oder Methylenbromid mit Cyclopentadienylnatrium.

Die vorgeschlagenen Strukturformeln II-IV sind mit den chemischen und spektroskopischen Eigenschaften vereinbar: Die UV.-Spektren von IIa + IIb und IIIa + IIIb zeigen in dem für analoge Cyclopentadienverbindungen charakteristischen Be-

Chemische Verschiebungen der Gemische der Acetoxymethyl-cyclopentadiene IIa + IIb, der Methoxymethylcyclopentadiene IIIa + IIIb und der Bis-(cyclopentadienyl)-methane IVa + IVb + IVc⁸⁾

S: Singulett M: Multipllett

Gemisch von	Methylprotonen	Methylenprotonen in α -Stellung zum Ring	Doppelbindungsprotonen des Rings	Methylenprotonen im Ring
IIa + IIb	S: 2,01 S: 1,99	M: 4,8	M: ca. 6,4	M: ca. 2,9
IIIa + IIIb	S: 3,25 S: 3,23	M: ca. 4,15	M: ca. 6,3	M: ca. 2,9
IVa + IVb + IVc		M: ca. 3,45	M: ca. 6,3	M: ca. 2,9

⁶⁾ Prof. Dr. K. HAFNER danken wir für Hinweise auf [6].

⁷⁾ Als Zwischenprodukt kommen die Verbindungen IIa + IIb bzw. IIIa + IIIb in diesem Reaktionsgemisch wahrscheinlich auch vor. Ihre Acetat- bzw. Methylatgruppe wird offenbar so leicht durch das im Überschuss vorliegende, stark nucleophile Cyclopentadienylnatrium verdrängt, dass das Kohlenwasserstoffgemisch IVa + IVb + IVc überwiegt.

⁸⁾ Die NMR.-Spektren wurden an ca. 5-proz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff auf einem VARIAN A-60- und das Gemisch IVa + IVb + IVc ausserdem auf einem VARIAN HR-100-Apparat mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ ppm aufgenommen. Die δ -Werte beziehen sich auf den internen Standard Tetramethylsilan (Konzentration 1%). Aufnahmetemp. ca. 35° , Aufnahmezeit $\frac{1}{2}$ Std.

⁹⁾ Die Interpretation der beiden Signale als Singulett wurde durch Aufnahme auf einem VARIAN A-60- sowie auf einem VARIAN A-100-Spektrometer überprüft.

reich eine Absorptionsbande. Das UV.-Spektrum des Gemisches IVa + IVb + IVc weist bei $\lambda_{\max} = 249$ nm eine doppelt so hohe Extinktion ($\log \epsilon = 3,84$) auf als Cyclopentadien. Aus den NMR.-Spektren (siehe Fig. und Tab.) lässt sich auf Grund der Lage und der relativen Intensitäten der Signale folgern, dass der Cyclopentadienring an den Doppelbindungen substituiert ist. In den NMR.-Spektren von IIa + IIb und IIIa + IIIb sind zwei dicht aufeinander folgende Singulette ($\Delta\delta = 0,018$ ppm⁹⁾) der Ester- bzw. der Äthermethylgruppen vorhanden, in Übereinstimmung mit der Interpretation, dass die angegebenen Gemische vorliegen. McLEAN & P. HAYNES [8] haben eine ähnliche Tautomerie an Mono- und Dimethyl-cyclopentadienen in nicht neutralen Medien beobachtet und die aus neutraler Lösung isolierbaren isomeren Formen charakterisiert. HAFNER berichtete über mehrere solche Beispiele, z. B. beim Arbeiten mit 6-Amino- und 6-Hydroxy-fulven [9].

Die Gemische IIa + IIb, IIIa + IIIb sowie IVa + IVb + IVc lassen sich katalytisch zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen hydrieren, wobei im Fall von IIa + IIb neben Acetoxymethyl-cyclopentan auch Essigsäure und Methylcyclopentan entstehen.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekte Nr. 2523 und Nr. 2766) unterstützt.

Experimenteller Teil¹⁰⁾

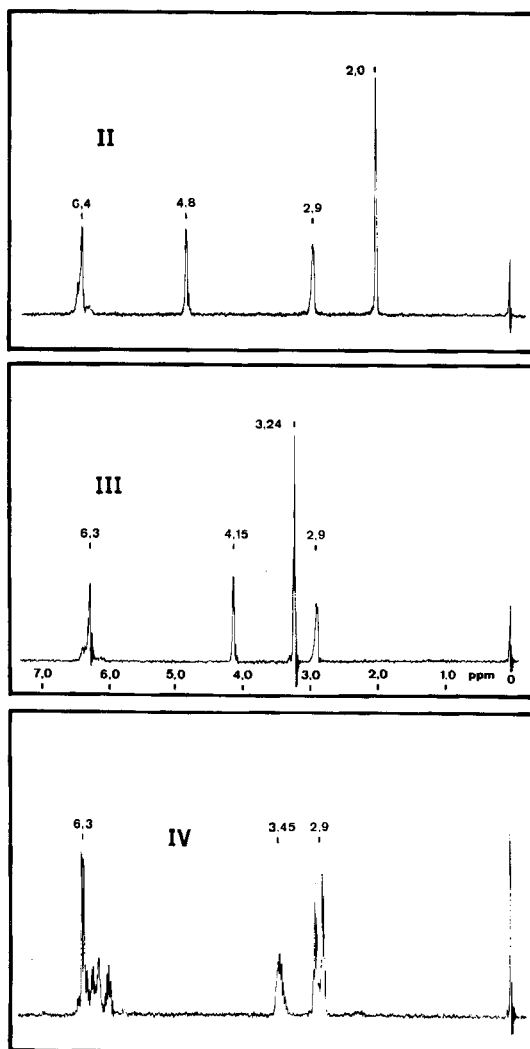
Acetoxymethyl-cyclopentadiene IIa + IIb⁹⁾ aus Cyclopentadienylnatrium und Chlormethylacetat: Eine Lösung von 115 g (1,05 Mol) Chlormethylacetat [10] in 150 ml abs. Tetrahydrofuran versetzte man bei -30° unter Stickstoff und unter gutem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1,0 Mol Cyclopentadienylnatrium in 350 ml abs. Tetrahydrofuran. Das Gemisch wurde 2 Std. bei 0° gehalten, dann wurde das Kochsalz durch Zusatz von 60 ml Wasser ausgeschieden und die tiefrote organische Lösung abdekantiert. Diese wurde mit 250 ml Petroläther (Sdp. unter 45°) versetzt, mit 1-proz. wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung bei 0° ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat bei -20° engte man bei 10 Torr und Raumtemp. ein. Der grösste Teil an noch vorhandenen leichtflüchtigen Verunreinigungen liess sich durch einstündiges Absaugen bei 0,2 Torr und Raumtemp. abtrennen. Das ölige Rohprodukt (77,2 g) wurde bei 10^{-4} Torr ohne Wärmezufuhr destilliert, die Fraktionen fing man in 2 hintereinander geschalteten Vorlagen auf, von welchen die erste mit Aceton/Trockeneis, die zweite mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Dies ergab insgesamt ein Destillat von 50,8 g (37%) Rohprodukt, das im analytischen Gas-Chromatogramm¹¹⁾ rund 20% Verunreinigungen aufwies. Nach mehrmaliger Destillation bei 0,2 Torr und ca. $30-35^\circ$ Aussentemp. waren im analytischen Gas-Chromatogramm¹¹⁾¹²⁾ (Polyäthylenglykoladipat, 80°) noch rund 2% Verunreinigungen erkennbar. Das Gemisch IIa + IIb liess sich auch durch Säulen-Chromatographie an Silicagel (MERCK Nr. 7734, Korngrösse 0,05–0,2 mm) mit Methylenchlorid als Lösungsmittel und Elutionsmittel reinigen. $n_D^{20} = 1,4730$; $d_4^{22} = 1,022$; UV.-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{\max} = 245,5$ nm ($\log \epsilon = 3,65$); IR.-Spektrum¹³⁾: Streck-Frequenzen: Estergruppen C=O und C–O: $\nu_{\max} = 1744$ bzw. 1237 cm⁻¹ (s);

¹⁰⁾ Herrn J. HOSTETTLER danken wir für die Mitarbeit bei der Darstellung von IIa + IIb und IIIa + IIIb.

¹¹⁾ Aufgenommen mit einem PYE-Argon-Chromatographen. Die apolare Kolonne von 1,2 m Länge und 4 mm Innendurchmesser enthielt als stationäre Phase Squalan (10%) auf Celite 545 (80–120 mesh), die Kolonne mittlerer Polarität gleicher Dimensionen Polyäthylenglykoladipat (5%) auf Celite 545 (80–120 mesh).

¹²⁾ Diese Reinheitsprüfung von Cyclopentadienderivaten und Fulvenen liefert oft fehlerhafte Resultate, da einerseits dimere Verunreinigungen leicht übersehen werden, andererseits der so ermittelte Gehalt der Verbindungen durch teilweise Dimerisation in der Kolonne oft zu klein ausfällt.

¹³⁾ 3-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff, PERKIN-ELMER-Spektrograph Modell 21.



NMR.-Spektren der Acetoxymethyl-cyclopentadiene *IIa* + *IIb* (oben: *II*), der Methoxymethyl-cyclopentadiene *IIIa* + *IIIb* (Mitte: *III*) und der Bis-(cyclopentadienyl)-methane *IVa* + *IVb* + *IVc* (unten: *IV*)

Deformations-Schwingungen: Ester-CH₃ symmetrische 1367 und/oder 1379 cm⁻¹ (*s*) (die Bande bei 1366 cm⁻¹ (*s*) ist auch im Spektrum des unsubstituierten Cyclopentadiens vorhanden), asymmetrische: 1435 oder 1450 oder 1465 cm⁻¹ (*m*), von -CH₂-Schwingungen der Verbindung im gleichen Bereich nicht unterscheidbar. NMR.-Spektrum (δ -Wert (ppm)/Multiplizität/relative Intensität der Signale bezüglich der Gesamtprotonenzahl der Verbindung (Protonen), *S* = Singulett, *M* = Multipllett): δ = 1,99 ppm/*S* und 2,01/*S*/3,01 Protonen⁹⁾; ca. 2,9/*M*/1,93; ca. 4,8/*M*/1,93; ca. 6,4/*M*/3,04. C₈H₁₀O₂ Ber. C 69,54 H 7,30% Gef. C 69,57 H 7,31%¹⁴⁾

¹⁴⁾ Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. K. EDER, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Université de Genève.

Acetoxymethyl-cyclopentan aus den Acetoxymethyl-cyclopentadienen I Ia + I Ib: 1,00 g I Ia + I Ib, gelöst in 10 ml Petroläther, wurde mit 0,2 g 5-proz. Pd-Kohle (BAKER) bei Raumtemp. mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 1 Std. waren 2,3 Mol-äq. Wasserstoff aufgenommen worden. Die saure Lösung wurde mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 5 Torr. eingeeengt, anschliessend im Kugelrohr bei 0,2 Torr und ca. 25 bis 30° Aussentemp. destilliert. Man erhielt so 0,42 g Acetoxymethyl-cyclopentan mit $n_D^{20} = 1,4375$; $d_4^{18} = 0,961$. Zum Nachweis der entstehenden Nebenprodukte wurden 2 g I Ia + I Ib ohne Lösungsmittel mit 0,3 g 5-proz. Pd-Kohle (BAKER) bei Raumtemp. geschüttelt. In diesem Falle war die wesentlich langsamere Hydrierung erst nach 18 Std. abgeschlossen. Im analytischen Gas-Chromatogramm¹¹⁾ liessen sich neben dem Hauptprodukt noch Methylcyclopentan (Squalan, 20°) und Essigsäure (Squalan, 60°) identifizieren.

Fulven (I) aus den Acetoxymethylcyclopentadienen I Ia + I Ib³⁾ in Gegenwart von Triäthylamin: In einem enghalsigen 50-ml-Zentrifugenglas wurden 8,0 g (0,058 Mol) I Ia + I Ib mit 5,86 g (0,058 Mol) Triäthylamin *puriss.* überschichtet. Man spülte mit Stickstoff, verschloss mit einem perforierbaren Gummistopfen, kühlte auf 0°, mischte und stellte das Gemisch 1,5 Std. ins Eisbad. Dann versetzte man bei 2° mittels einer Spritze nach und nach mit 10 ml 10-proz. wässriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung, schüttelte, zentrifugierte 10 Min. mit 3000 U/Min. bei 2° und saugte die Wasserphase mittels einer Spritze ab, ohne das Gefäss zu öffnen. Diese Operation wiederholte man noch fünfmal mit je 5 ml 10-proz. Kaliumdihydrogenphosphatlösung und fünfmal mit Eiswasser. Dann trennte man die Wasserphase möglichst vollständig ab, destillierte dreimal ohne Wärmezufuhr bei 30 Torr und fing die Fraktionen bei –70° auf. Man erhielt 3,37 g (74,5%) Fulven. Das Produkt wurde unter Stickstoff bei –70° aufbewahrt. Es wies im NMR.-Spektrum und im analytischen Gas-Chromatogramm¹¹⁾¹²⁾ (Squalan, 25°) weniger als 2% Verunreinigungen auf. UV.-Spektrum (Mittel aus je drei Messungen an zwei unabhängigen Ansätzen): Äthanol: $\lambda_{max} (\log \epsilon) = 241,5 (4,14), 360 (2,41) \text{ nm}$; Cyclohexan: $\lambda_{max} (\log \epsilon) = 241 (4,15), 244 (4,15), 362 (2,40) \text{ nm}$; $\lambda_{min} (\epsilon) = 278,5 (38) (\lambda_{min} = 281 \text{ nm in [1]})$. IR.-Spektrum¹³⁾: 3121 (*w*), 3099 (*m*), 3080 (*sch*), 3076 (*m-s*), 3046 (*w*), 3012 (*w*), 2986 (*w*), 2320 (*m*), 1897 (*w*), 1860 (*m*), 1820 (*w*), 1772 (*w*), 1689 (*w*), 1667 (*m*), 1629 (*w*), 1594 (*w*), 1482 (*s*), 1445 (*w-sch*), 1340 (*s*), 1295 (*w*), 1238 (*w*), 1198 (*w-m*), 1165 (*w*), 1132 (*w*), 1116 (*w*), 1077 (*s*), 1034 (*w*), 985 (*w*), 947 (*m*), 926 (*s*), 903 (*w*), 893 (*m*), 862 (*w*), 827 (*w*), 804 (*w*), 768 (*s*), 674 (*w*), 654 (*w*) und 614 (*s*) cm^{-1} . NMR.-Spektrum⁸⁾: 10 Gew.-% Fulven in Tetrachlorkohlenstoff (Aufnahmezeit $\frac{1}{4}$ Std. bei 35°): $A_2 B_2 X_2$ -Spektrum, Resonanzfrequenzen der höchsten Signale im Multiplett: A_2 : 6,37 ppm/M/1,97; B_2 : 6,13/M/2,01; X_2 : 5,78/M/2,02 Protonen. Verunreinigungen bei 2,07 und 4,75 ppm: 1,6% des Fulvenmultipletts. Wiederholung der Messung an derselben Lösung nach einer Woche Stehen unter Stickstoff bei –70°: Fulvenmultiplett scheinbar unverändert mit gleichen Resonanzfrequenzen; Umwandlungsprodukte bei 4,70 und 4,15 sowie 3,15 ppm, wahrscheinlich Multipletts, Intensitätsverhältnis 1:1:1; Intensitätsverhältnis Fulvenintegral/Verunreinigungen ca. 12:1. An Tetrachlorkohlenstofflösungen mit 2 und mit 10 Gew.-% Fulven zeigte sich keine aussergewöhnliche Konzentrationsabhängigkeit der Resonanzfrequenzen. Verglichen mit der Lösungsmittelabhängigkeit des NMR.-Spektrums des Dimethylfulvens ist diejenige des Fulvens, gemessen an 2-proz. Lösungen, bedeutend kleiner: Fulven in Dimethylsulfoxid: A_2 : M 6,55 ppm; B_2 : M 6,37; X_2 : M 6,02. Massenspektrum: Hauptsignal bei *m/e* 78; Fragmente bei *m/e* 77, 52, 51, 50, 39; Verunreinigung bei *m/e* 156 [5].

Kontrolle des Umsatzes der Acetoxymethyl-cyclopentadiene I Ia + I Ib in Gegenwart von Trimethylamin zu Fulven (I). – a) *Im NMR.-Spektrum*: Eine Lösung von 72 mg I Ia + I Ib in 215 mg Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 25° unter Stickstoff mit 1,05 Äq. Trimethylamin in ca. 33-proz. äthanolischer Lösung versetzt. Nach 3 Std. Stehen bei 25° zeigte das NMR.-Spektrum des Gemisches nur die Signale der erwarteten Umsetzungsprodukte.

b) *Im UV.-Spektrum*: Eine Lösung von 50 mg I Ia + I Ib in 80 ml Äthanol wurde bei 20° mit einer äthanolischen Lösung von 1,2 Äq. Trimethylamin versetzt. Man füllte mit Äthanol auf 100 ml auf und beobachtete das Anwachsen der Extinktion im UV.-Spektrum bei $\lambda = 360 \text{ nm}$ (1-cm-Zelle). Nach 3 Std. stieg die Extinktion nicht mehr ($\log \epsilon = 2,38$); Ausbeute 96% bezogen auf die UV.-Daten des Fulvens. Nach beendeter Reaktion waren zwischen 220 und 400 nm keine Absorptionen von Nebenprodukten sichtbar.

¹³⁾ 2-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; PERKIN-ELMER Modelle 125 und 21.

Methoxymethyl-cyclopentadiene IIIa + IIIb aus Cyclopentadienylnatrium und Chlordimethyläther: Eine Lösung von 9,0 g (0,11 Mol) Chlordimethyläther in 50 ml abs. Tetrahydrofuran wurde unter gutem Rühren bei -15° in Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit einer Lösung von 0,1 Mol Cyclopentadienylnatrium in 100 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach einer Std. Stehen bei -10° wurde das Kochsalz durch Zugabe von 10 ml Eiswasser abgeschieden und die intensiv gelbe organische Lösung abdekantiert. Man versetzte mit 100 ml Petroläther (Sdp. $< 45^{\circ}$), schüttelte mehrmals mit 5-proz. wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Eiswasser unter Stickstoff aus, trocknete bei -20° und engte ohne Wärmezufuhr bei 10 Torr ein. Das Destillat wurde bei Normaldruck unter Verwendung einer RASCHIG-Kolonnen fraktioniert destilliert. Insgesamt 9,1 g Rohprodukt wurden bei 0,2 Torr ohne Wärmezufuhr destilliert, wobei das Destillat bei -70° aufgefangen wurde. Man erhielt 5,7 g (52%) noch unreines IIIa + IIIb. (Im analytischen Gas-Chromatogramm^{11,12}) waren rund 20% Verunreinigungen erkennbar.) Nach Säulen-Chromatographie an Silicagel (MERCK Nr. 7734) mit Methylchlorid als Lösungs- und Elutionsmittel, Einengen und Destillation bei Raumtemp./0,2 Torr wies das Gemisch IIIa + IIIb im analytischen Gas-Chromatogramm^{11,12}) (Polyäthylenglykoladipat, 60°) noch rund 0,5% Verunreinigungen auf. $n_D^{20} = 1,4680$, $d_4^{20} = 0,921$; UV.-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{max} = 247$ nm ($\log \epsilon = 3,60$); NMR.-Spektrum: $\delta =$ ca. 2,9 ppm/M/1,95 Protonen; 3,23/S und 3,25/S/3,08; ca. 4,15/M/1,93; ca. 6,3/M/3,02.

$C_7H_{10}O$ Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,31 H 9,00%

Methoxymethyl-cyclopentan aus den Methoxymethyl-cyclopentadienen IIIa + IIIb: Eine Lösung von 190 mg IIIa + IIIb in 3 ml Petroläther wurde mit 0,2 g 5-proz. Pd-Kohle (BAKER) bei Raumtemp. mit Wasserstoff geschüttelt. In 1 Std. wurden 2 Moläq. Wasserstoff aufgenommen. Man engte ohne Wärmezufuhr bei 10 Torr ein. Anschliessende Destillation im Kugelrohr ohne Wärmezufuhr bei 0,2 Torr lieferte 150 mg Methoxymethyl-cyclopentan, das im analytischen Gas-Chromatogramm¹¹) (Polyäthylenglykoladipat, 60°) keine Verunreinigungen aufwies. $n_D^{20} = 1,4279$; $d_4^{20} = 0,853$.

$C_7H_{14}O$ Ber. C 73,63 H 12,36% Gef. C 73,69 H 12,33%

Bis-(cyclopentadienyl)-methane IVa + IVb + IVc³). - a) *Aus Cyclopentadienylnatrium und Chlormethylacetat:* In Stickstoffatmosphäre wurde 0,2 Mol pulverisiertes Natrium in 100 ml abs. Tetrahydrofuran unter Rühren bei 0° allmählich mit 15,6 g (0,24 Mol) monomerisiertem Cyclopentadien versetzt. Zu der auf -5 bis -10° gekühlten Suspension gab man tropfenweise 10,85 g (0,1 Mol) Chlormethylacetat. Nach 2 Std. Stehen bei -5 bis -10° schied man das Kochsalz mit 10 ml Eiswasser aus, trocknete bei -20° und engte die tiefrote Lösung ohne Erwärmen bei 10 Torr ein. Der ölige Rückstand wurde anschliessend unter Stickstoff destilliert, Sdp. $30-35^{\circ}/0,2$ Torr. Man erhielt 4,7 g (32,5%) Rohprodukt IVa + IVb + IVc, das im analytischen Gas-Chromatogramm (Polyäthylenglykoladipat, 100°) rund 10% Verunreinigungen aufwies. Das Rohprodukt wurde im gleichen Volumen abs. Äthanol gelöst, die Lösung allmählich auf -70° abgekühlt und dann bei dieser Temperatur vom Kristallit abgesaugt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Reinigung und anschliessender Abtrennung des Äthanol lieferte die Destillation bei ca. $30-35^{\circ}/0,2$ Torr Fraktionen mit weniger als 1% Verunreinigungen laut Gas-Chromatogramm^{11,12}) (Polyäthylenglykoladipat, 100°). Die Isolierung von IVa + IVb + IVc gelingt auch mittels Säulen-Chromatographie an Silicagel (MERCK Nr. 7734) mit Petroläther bei Raumtemp. Um das Produkt vor rascher Zersetzung zu schützen, muss es bei -70° unter Stickstoff aufbewahrt werden. $n_D^{20} = 1,5271$; $d_4^{16,5} = 0,949$; UV.-Spektrum in Cyclohexan $\lambda_{max} = 249$ nm ($\log \epsilon = 3,84$); NMR.-Spektrum: $\delta =$ ca. 2,9 ppm/M/3,85 Protonen; ca. 3,45/M/1,95; ca. 6,3/M/5,85.

$C_{11}H_{12}$ Ber. C 91,61 H 8,39% Gef. C 91,62 H 8,46%

b) *Aus Cyclopentadienylnatrium und Methylchlorid:* Eine Suspension von 0,2 Mol Cyclopentadienylnatrium in 80 ml Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff bei 0° mit 8,5 g (0,1 Mol) Methylchlorid versetzt, 2 Std. auf 50° erhitzt, dann auf 0° abgekühlt, vom Kochsalz durch Zusatz von 10 ml Eiswasser befreit, abdekantiert, bei -20° getrocknet und schliesslich ohne Erwärmen bei 10 Torr eingengt. Bei der Destillation des Rückstandes (8,4 g) gingen bei $30-35^{\circ}/0,2$ Torr 4,6 g (32%) Rohgemisch IVa + IVb + IVc über, das laut analytischem Gas-Chromatogramm^{11,12}) (Polyäthylenglykoladipat, 100°) 25% Verunreinigungen enthielt. Diese wurden durch mehrfache Umkristallisation aus abs. Äthanol bei -70° entfernt. $n_D^{20} = 1,5262$; $d_4^{15} = 0,951$; UV.-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{max} = 249$ nm ($\log \epsilon = 3,86$). IR.-Spektrum und Retentionszeiten im analytischen

Gas-Chromatogramm der erhaltenen Substanz stimmten mit denjenigen des unter a) beschriebenen Produktes überein.

c) *Aus Cyclopentadienylnatrium und Methylenbromid*: Die Reaktion wurde analog obiger Reaktion b), jedoch bei 10° durchgeführt. Bei der Destillation gingen bei 30–35°/0,2 Torr 4,4 g (30,5%) eines Rohproduktes über, das laut analytischem Gas-Chromatogramm rund 20% Verunreinigungen enthielt. Durch Umkristallisation aus abs. Äthanol erhielt man ein Produkt mit $n_D^{20} = 1,5271$; $d_4^{18} = 0,948$; UV.-Spektrum in Cyclohexan $\lambda_{\max} = 249$ nm ($\log \epsilon = 3,85$). Sein IR.-Spektrum und seine Retentionszeiten im analytischen Gas-Chromatogramm stimmten mit den Werten der unter a) und b) beschriebenen Produkte IVa + IVb + IVc überein.

$C_{11}H_{12}$ Ber. C 91,61 H 8,39% Gef. C 91,75 H 8,39%

Dicyclopentylmethan durch katalytische Hydrierung von IVa + IVb + IVc (aus Cyclopentadienylnatrium und Chlormethylacetat): Eine Lösung von 42,6 mg IVa + IVb + IVc in 5 ml Cyclohexan wurde mit 100 mg 5-proz. Pd-Kohle (BAKER) bei Raumtemp. in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. In 1 Std. wurden 4 Mol-äq. Wasserstoff aufgenommen. Man entfernte das Lösungsmittel bei 5 Torr. Bei der Destillation des Rückstandes im Kugelrohr gingen bei 30–40°/0,2 Torr 35 mg Dicyclopentylmethan über. $n_D^{20} = 1,4682$; $d_4^{14} = 0,877$.

Bei der analogen Hydrierung von 39,0 mg IVa + IVb + IVc (mit Methylenbromid hergestellt) in 5 ml Petroläther (Sdp. < 45°) erhielt man 37,5 mg Dicyclopentylmethan $n_D^{20} = 1,4671$; $d_4^{16} = 0,866$.

$C_{11}H_{20}$ Ber. C 86,76 H 13,24% Gef. C 86,91 H 13,27%

SUMMARY

Fulvene (I) better than 98% pure has been prepared in 74% yield by reacting at 0° equimolar quantities of triethylamine and the mixture of the acetoxymethylcyclopentadienes IIa + IIb.

Institut für organische Chemie
der Universität Bern
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] DORIS MEUCHE, M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER & H. U. SCHLUNEGGER, *Helv.* **47**, 1211 (1964).
- [2] J. THIELE & H. BALHORN, *Liebigs Ann. Chem.* **348**, 1 (1906); J. THIELE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 666 (1900).
- [3] J. THIEC & J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. France* **23**, 177 (1956); *ibid.* **27**, 1066 (1960); H. J. F. ANGUS & D. BRYCE-SMITH, *J. chem. Soc.* **1960**, 1409; W. B. SMITH & B. B. SHOULDERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3118 (1964).
- [4] E. STURM & K. HAFNER, *Angew. Chem.* **20**, 862 (1964).
- [5] B. WILLHALM, DORIS MEUCHE & M. NEUENSCHWANDER, unveröffentlichte Arbeiten.
- [6] H. DOHM, Dissertation der Philipps-Universität, ausgeführt unter der Leitung von Prof. Dr. K. HAFNER, Marburg 1959.
- [7] Vgl. z. B. H. SCHALTEGGER, *Helv.* **45**, 1368 (1962); R. RIEMSCHEIDER & E. B. GRABITZ, *Mh. Chem.* **89**, 748 (1958).
- [8] S. McLEAN & P. HAYNES, *Tetrahedron Letters* **34**, 2358 (1964).
- [9] K. HAFNER, G. SCHULZ & K. WAGNER, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 39 (1964).
- [10] M. DESCUDÉ, *Bull. Soc. chim. France* **27**, 867 (1902).