

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Oxidative Kupplung von Hückel-Anionen: Ein einfacher Zugang zu Fulvalenen*

Prof. Dr. Rudolf Signer zum 80. Geburtstag gewidmet

Werner Rutsch, André Escher** und Markus Neuenschwander***

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

Abstract

Starting with a nearly quantitative coupling of cyclononatetraenide to 1,1'-dihydrofulvalene **3** by means of silver-tetrafluoroborate, a simple general synthetic concept for fulvalenes is outlined (Scheme 1). This plan consists in an oxidative coupling of Hückel-anions **4** to 1,1'-dihydrofulvalenes **5** with silver(I)- or copper(II)-salts, followed by deprotonation **5** $\rightarrow$ **6** and final oxidation **6** $\rightarrow$ **7**; it has been realised in the case of 1,2-3',4'-dibenzo-pentafulvalene **1b** as well as of pentafulvalene **1a**. The ^{13}C -NMR-spectra of pure 0,3-M-solutions of **1a** have been recorded for the first time and are compared with those of some fulvenes. Dimerisation of the very unstable **1a** gives a formal [2+2]-cycloaddition product **12**.

Pentafulvalen **1a** wurde bereits 1959 durch Umsetzung von Cyclopentadienid mit Iod, Deprotonierung und nachfolgende Oxidation mittels O_2 in hochverdünnter Lösung (0,001-0,01 M) hergestellt [2]. Der instabile Grundkörper entzog sich jedoch einer eingehenden spektroskopischen Untersuchung. Dasselbe Verfahren fand später zur Synthese von Bis-(cyclononatetraenyl) **3** (Ausbeute 30% [3]) sowie in neuester Zeit von 1,1',3,3'-Tetra-tert-butyl-pentafulvalen (Ausbeute 65%) und von 2,2'-Di-tert-butyl-pentafulvalen [4] (Ausbeute 32%) Anwendung. Der Mechanismus des Ringverknüpfungsschrittes ist bisher nicht genau bekannt¹.

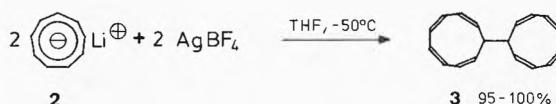
Im Rahmen von Arbeiten zur Synthese von Nonafulvenen stiessen wir auf eine überraschend einfach verlaufende oxidative Kupplungsreaktion: Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Lithiumcyclononatetraenid **2** [5] mit AgBF_4 in THF bei -50°C wird Silber abgeschieden und Bis(1,3,5,7-cyclononatetraenyl) **3** mit 95-100% Ausbeute gebildet [6]. Anstelle von AgBF_4 lassen sich auch andere Ag^{I} - oder Cu^{II} -Salze verwenden, doch sinkt die Ausbeute an **3** auf 60-90% ab [6].

* Eingegangen am 10. Februar 1983. 40 Mitt. über Fulvene, Fulvalene; 39. Mitt.: [1].

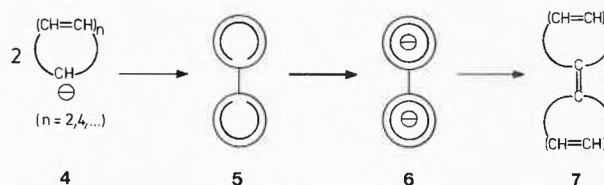
** Teil der Dissertation.

*** Korrespondenzautor: Prof. M. Neuenschwander.

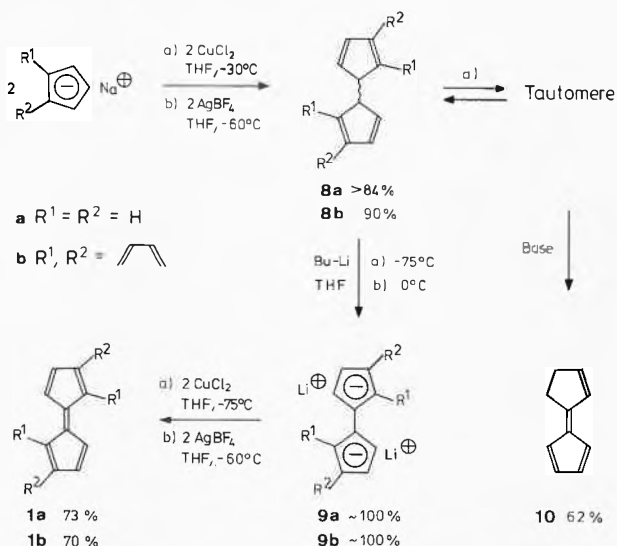
¹ Ausser einer oxidativen Kupplung ist auch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von Cyclopentadienid mit intermediär gebildetem 5-Iod-Cyclopentadien denkbar.



Syntheseplan :



Dieser Befund eröffnet neue Möglichkeiten für eine allgemeine Synthese von Fulvalenen aus Hückel-Anionen **4**: Oxidative Kupplung mittels Ag^+ oder Cu^{2+} sollte das Dihydrofulvalen **5** ergeben, nachfolgende Deprotonierung und erneute Oxidation könnte zum Fulvalen **7** führen. Als attraktive Syntheseeziele bieten sich neben Pentafulvalen **1a** Dibenzo-penta-

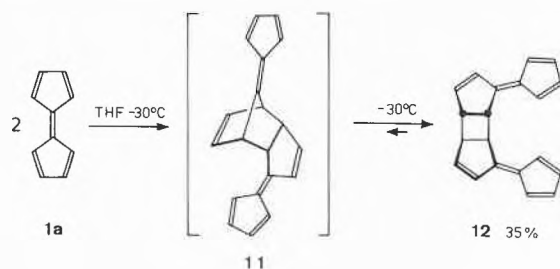


fulvalen **1b** sowie die unbekannten Verbindungen Nonapentafulvalen und Nonafulvalen² an.

Dieser Plan wurde zunächst am Beispiel des recht stabilen 1,2-3',4'-Dibenzo-pentafulvalens **1b** [7] verifiziert: Natrium-indenid kann mittels Ag^I- oder Cu^{II}-Salzen in THF leicht gekuppelt werden³. Die Deprotonierung mittels Butyllithium erfolgt quantitativ, und der erneute Umsatz des Dilithiums Salzes **9b** mit AgBF₄ in THF ergibt rote Blättchen von **1b**.

In analoger Weise ist das sehr reaktive Pentafulvalen **1a** zugänglich. Allerdings ist CuCl₂ als Kupplungs-Reagenz vorzuziehen und beim Aufarbeiten ist ein Absenken der Reaktionstemperaturen empfehlenswert. Im ersten Schritt sind Basenüberschüsse zu vermeiden, da sonst eine basenkatalysierte Tautomerisierung zum 3',4'-Dihydrofulvalen **10** eintreten kann. Unsere Arbeiten bestätigen die hohe Reaktivität des Grundkörpers **1a**. Immerhin kann die Verbindung bei tiefer Temperatur chromatographiert werden; die tiefroten Eluate liessen sich bisher bei -80°C auf ca. 0.4 M aufkonzentrieren⁴.

Bereits beim Auftauen auf -30°C setzen Polymerisationen ein. Ausserdem kann mit 35% Ausbeute ein Dimeres isoliert werden, das nach spektroskopischen Untersuchungen die Struktur eines formalen [2+2]-Cycloaddukts **12** besitzt. Somit dürfte sich Pentafulvalen **1a** ähnlich wie Pentafulven verhalten, dessen [4+2]-Dimeres sich bei 70°C mit dem formalen [2+2]-Dimeren ins Gleichgewicht setzt [9]⁵.



Das UV-Spektrum von **1a** stimmt gut mit den Literaturwerten [2] überein. Der Habitus des Spektrums ist demjenigen von Pentafulvenen überraschend ähnlich. Beim Übergang **10** → **1a** verschiebt sich jedoch die intensive kurzwellige Bande mit Feinstruktur um rund 25 nm hypsochrom nach 265/278/287/293/313 nm (Hexan), die langwellige strukturlose Bande dagegen um rund 30 nm bathochrom nach 416 nm. — Die hohen Konzentrationen der Lösungen von **1a** erlauben eine erstmalige Vermessung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Abb.1). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei

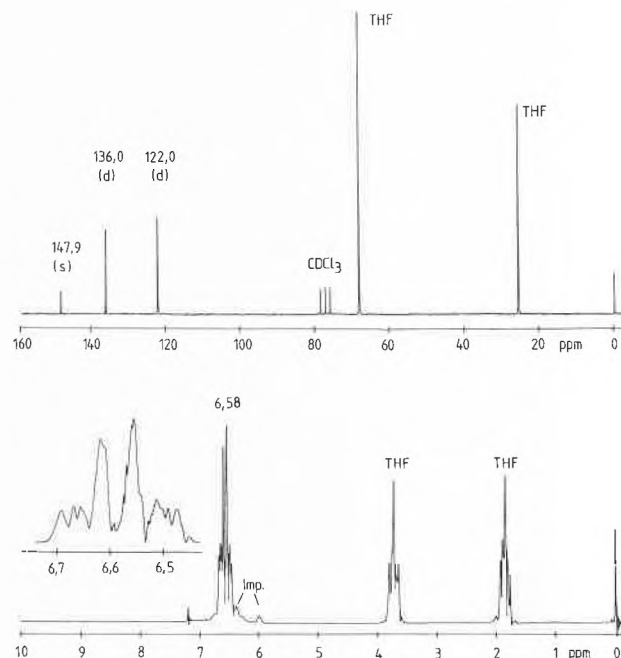


Abb. 1: NMR-Spektren von **1a**. Oben: ¹³C-NMR (CDCl₃, -50°C, 25 MHz); unten: ¹H-NMR (CDCl₃, -50°C, 80 MHz). THF = Tetrahydrofuran, Imp. = Verunreinigungen.

80 MHz ein typisches AA'BB'-System mit Zentrum bei 6,58 ppm⁶. Im ¹³C-NMR-Spektrum absorbieren C-5/C-5' bei 147,9 ppm; C-1/C-1'/C-4/C-4' liegen sehr ähnlich (122,0 ppm) wie C-1/C-4 von 6,6-Dialkylfulvenen (ca. 120 ppm [10], während C-2/C-3/C-2'/C-3' das Signal bei 136,0 ppm erzeugen. Beim Übergang von den Vinylfulvenen **10**, **12** zum Fulvalen **1a** wird die Polarisierung der Fulvenmolekel aufgehoben und somit die Ladungsdichte der Ring-C-Atome reduziert. Aus Tabelle 1 geht hervor, dass beim Wechsel **10**, **12** → **1a** in der Tat alle Ring-C-Atome eine Tieffeld-Verschiebung erfahren, die in der Reihe C-5 > C-2/C-3 > C-1/C-4 abnimmt⁷.

Die oxidative Kupplung von Hückel-Anionen mittels Ag^I oder Cu^{II}-Salzen erlaubt somit die Synthese reaktiver Fulvalene mit hohen Ausbeuten und unter schonenden Bedingungen. Mit der Untersuchung weiterer Anwendungen sind wir zur Zeit beschäftigt.

² Mehrere Versuche zur quantitativen Deprotonierung von **3** zu Bis(cyclononatetraenid) [**3**] sind bisher gescheitert.

³ Dabei entsteht ein Diastereomerenmisch. Fast quantitative Ausbeuten ergibt die Kupplung von Indenyl-MgBr mit CuCl₂ in Dibutylether: [8].

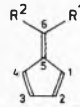
⁴ $\tau_{1/2}$ einer 0,3-M Lösung in THF bei -30°C ca. 2,5 Stunden.

⁵ Ein gesicherter experimenteller Beweis für diesen Analogieschluss steht noch aus.

⁶ Anmerkung bei der Korrektur: K. Hafner et al. [4] geben für **1a** eine ¹H-NMR-Absorption von $\delta = 6,47$ ppm (d₈-THF, -60°) an.

⁷ Pentafulvene mit Donorgruppen am exozyklischen C-Atom C(6) besitzen ein Dipolmoment μ von einigen D, wobei der Fünfring partiell negativ geladen ist. Für Pentafulven selbst ($\mu = 0,424$ D [11]) ist die Frage berechtigt, ob das kleine Dipolmoment überhaupt auf eine Polarisierung des π -Systems zurückzuführen sei [12]. Neue NMR-Arbeiten machen wahrscheinlich, dass das π -System von 6-Arylfulvenen sowie von 6,6-Dialkylfulvenen des Typs **13** in der Tat schwach polarisiert ist [13].

Tabelle 1: ^{13}C -NMR-Daten (25. MHz, CDCl_3 , δ -Werte, bez. auf TMS) von Pentafulvalen **1a**, der 6-Vinylfulvene **10** und **12**, sowie von 6,6-Pentamethylenfulven **13**.

	$\text{R}^1, \text{R}^2 =$				
		1a	10	12	13
C-1/C-4	122,0	120,8/120,1	122,6/120,1	121,1	
C-2/C-3	136,0	130,5/128,7	131,1/130,4	129,3	
C-5	147,9	135,8	137,0	138,0	
C-6	(C-5' = C-5)	160,1	159,5	162,5	

Arbeitsvorschrift

8a: Zu einer Aufschlammung von 5,5 mmol von frisch getrocknetem (100°C , 1 Torr, 1h) CuCl_2 in 30 ml wasserfreiem THF werden unter N_2 bei -30°C innerhalb von 40 min 5 mmol Natriumcyclopentadienid in THF (ca. 2M-Lösung) getropft. Dabei löst sich CuCl_2 allmählich auf und NaCl bzw. CuCl fallen aus. Nach 1h bei -30°C wird die Ausfällung der Salze durch Zugabe von 10 ml Pentan vervollständigt. Man lässt absetzen und chromatographiert die überstehende Lösung von **8a** bei -20°C mit Pentan/Ether 1:1 an 20 g Silicagel (desaktiviert mit Triethylamin). Die blassgelbe Zone, die nach DC und GC keine Nebenprodukte enthält, kann durch mehrfaches Einengen bei -20°C /1 Torr und Aufnehmen in CCl_4 oder C_2Cl_4 NMR-rein gewonnen werden. Ausbeute $> 84\%$. ^1H -NMR (C_2Cl_4 , -30°C , 60 MHz): 3,05 (s, 2H), 6,37 (s, 8H).

9a: Ein Teil der blassgelben Zone, enthaltend 1 mmol **8a**, wird mit Petrolether in ein trockenes 50 ml Zentrifugenglas mit NS 14,5, Zweihalsaufsatz, Septum und N_2 -Überleitung transferiert und mit Petrolether auf ca. 30 ml aufgefüllt. Bei -78°C werden innerhalb von 1h unter Rühren 2,2 mmol Butyllithium in Hexan durch das Septum zugetropft. Unter Braunrotfärbung der Lösung fällt ein weisser Niederschlag aus. Bei RT, wird unter N_2 zentrifugiert, der weisse Rückstand mehrmals in 10 ml Pentan aufgeschlammmt und zentrifugiert. Ausbeute (laut Titration): 100%. ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 80 MHz): AA'BB'-System mit Schwerpunkten bei 5,25 und 5,06 ppm.

1a: 1 mmol des noch feuchten Zentrifugationsrückstandes von **9a** wird in derselben Apparatur mit 20 ml wasserfreiem THF überschichtet und auf -78°C abgekühlt. Unter Rühren (Magnetrührer) werden bei -78°C in einem Guss 2 mmol trockenes CuCl_2 gegeben. Unter allmählicher Auflösung von **9a** und CuCl_2 färbt sich die Suspension zunächst tiefgrün, später dunkelrot, wobei erneut ein weisser Niederschlag ausfällt. Nach 1h Rühren bei -78°C wird bei -50°C über 20g Silicagel (desaktiviert mit Triethylamin) chromatographiert und mit Pentan eluiert. Das tiefrote Eluat wird bei -78°C aufgefangen und ist DC-rein. Ausbeute an **1a** (bestimmt durch Einengen sowie durch Eichung im NMR): 73%.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.621-0.80 und 2.402-0.82) sowie der CIBA-GEIGY AG, Basel, für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 G. Sabbioni, A. Otter, M. Neuenschwander: *Chimia* 37, (1983).
- 2 W. von E. Doering: Kekulé Symposium, Butterworth, London (1979).
- 3 K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa und H. Tappe: *Tetrahedron Lett.* 1975, 3507.
- 4 R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm und K. Hafner: *Tetrahedron Lett.* 1982, 5131.
- 5 T. Katz und P.J. Garratt: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2852 (1963).
- 6 W. Rutsch: Dissertation, Bern (1978).
- 7 Erste mehrstufige Synthese (Ausbeute 14,5%): A.G. Anastassiou, F.L. Selliff und G.W. Griffin: *J. Org. Chem.* 31, 2705 (1966).
- 8 E. Maréchal, J.-J. Basselier und P. Siegwalt: *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 1740.
- 9 B. Uebersax, M. Neuenschwander und H.P. Kellerhals: *Helv. Chim. Acta.* 65, 74 (1982).
- 10 R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56, 847 (1973).
- 11 P.A. Baron, R.D. Brown, F.R. Burden und J.E. Kent: *J. Mol. Spectrosc.* 43, 401 (1972).
- 12 P.A. Straub, D. Meuche und E. Heilbronner: *Helv. Chim. Acta* 49, 517 (1966).
- 13 A. Otter, H. Mühle, M. Neuenschwander und H.P. Kellerhals: *Helv. Chim. Acta* 62, 1626 (1979); M. Neuenschwander und P. Bönzli: unveröffentlichte Arbeiten.