

Ein einfacher Weg zu 1,2,3,4-Tetramethylfulven und zu 1-funktionalisierten 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienen

P. Jutzi,* T. Heidemann, B. Neumann, H. G. Stammler

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1, Germany

Received 9 March 1992

A Simple Route to 1,2,3,4-Tetramethylfulvene and to 1-Functionalized 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienes

5-Bromo-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-1,3-diene, which is available in good yield from 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-1,3-diene, reacts with potassium *tert*-butoxide in the presence of catalytic amounts of 18-crown-6 under dehydrobromination to give 1,2,3,4-tetramethylfulvene (1,2,3,4-methyl-5-methylenecyclopenta-1,3-diene, **1**) in high yield. Compound **1** can be used to prepare various 1-functionalized 2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene systems. For example, reaction of lithium dimethylamide, allylmagnesium chloride, potassium indenide or 1,3-dithian-2-ylolithium with **1** leads, after hydrolysis, to the corresponding substituted cyclopentadiene systems **3–6** in high yield.

Funktionalisierte Tetramethylcyclopentadien(TCp)-Systeme zeichnen sich durch ihr großes Synthesepotential aus und sind deshalb vor allem für den Bereich der Metallorganischen Chemie wichtige Reagentien.

Über die Dien-Einheit des TCp-Fragmentes oder nach Deprotonierung über die Cyclopentadienyl-Einheit können Metalle über π -Wechselwirkungen gebunden werden.

Der σ -gebundene Rest kann verschiedenartig genutzt werden. Beispielsweise können über Donorfunktionen in der Seitenkette intra- oder intermolekulare zusätzliche Koordinationen an Lewis-acide Zentren erreicht werden^{1–4}. Darüberhinaus erlaubt die Funktionalität weitere chemische Reaktionen, die unabhängig vom Metallzentrum ablaufen können⁵.

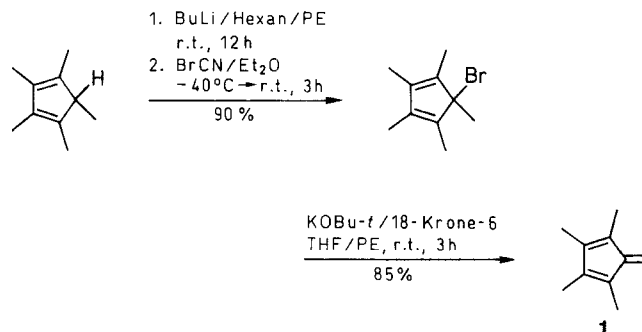
Zur Synthese funktionalisierter TCp-Systeme sind bisher verschiedene Synthesewege bekannt geworden, welche aber alle nur begrenzt anwendbar sind^{1–8}.

Wir beschreiben hier einen neuen, einfachen Syntheseweg, bei welchem vom 1,2,3,4-Tetramethylfulven **1** als Substrat ausgegangen wird.

Nach Mintz und Pando ist **1** aus 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon in einer Drei-Stufen-Reaktion zugänglich⁹. Desweiteren wird von Davies und Luszyk die Synthese von **1** durch Photolyse von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien (Cp*H) beschrieben^{10,11}. Beide Reaktionen sind nach unseren Erfahrungen nicht für den präparativen Maßstab geeignet.

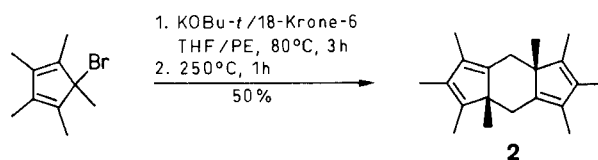
Gut zugänglich ist **1** dagegen aus 5-Bromo-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-1,3-dien (Cp*Br), welches in 90%iger Ausbeute aus Cp*H hergestellt werden kann¹². Umsetzung von Cp*Br mit Kalium-*tert*-butanolat in Anwesenheit katalytischer Mengen 18-Krone-6 führt in 85%iger Ausbeute zu nahezu reinem, thermolabilem **1** (Schema 1). Analysenreines **1** kann durch Kristallisation aus Hexan erhalten werden.

Setzt man bei obiger Reaktion statt katalytischer Mengen stöchiometrische Mengen 18-Krone-6 ein, so reagiert das sich intermediär bildende **1** weiter zu einem nicht analysierbaren Polymerengemisch. Wird dieses Polymerengemisch im Vakuum bis auf etwa 250 °C erwärmt, so erhält



Schema 1

man neben dem eingesetzten Kronenether noch 1,4,5,6,7,10,11,12-Octamethyltricyclo[7.3.0.0^{3,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen (**2**) (Schema 2). Nach Abtrennung des Kronenethers durch Bildung des Acetonitril-Komplexes¹³ kann **2** nach Umkristallisation aus Hexan in 50%-iger Ausbeute isoliert werden. Für **2** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor¹⁴ (Abbildung).



Schema 2

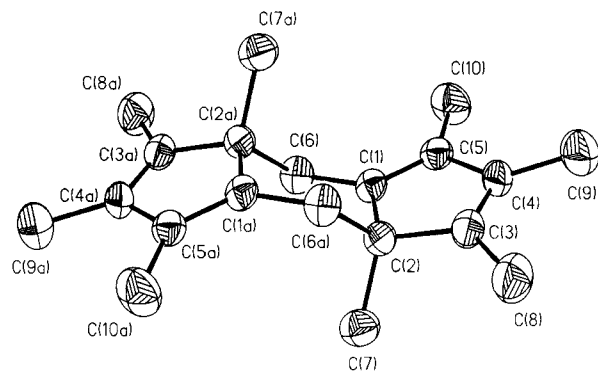
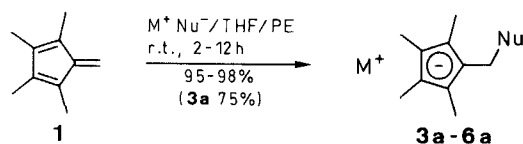


Abbildung. Röntgenstrukturanalyse von **2**

Umsetzung von **1** mit einer Reihe von Nukleophilen (M^+Nu^-) führt praktisch quantitativ zu den entsprechend substituierten, salzartigen TCp-Derivaten ($NuCH_2TCp^-M^+$) **3a–6a** (Schema 3).

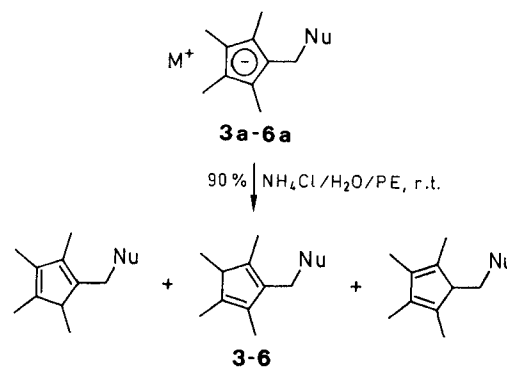


Produkt	M ⁺ Nu ⁻
3 a	K ⁺
4 a	Li ⁺
5 a	LiNMe ₂
6 a	ClMg

Schema 3

Diese Derivate können entweder direkt mit geeigneten Substraten weiter umgesetzt (z. B. mit MX_n zu Metallfragment-TCpCH₂Nu-Komplexen) oder durch Hydrolyse in die entsprechend funktionalisierten TCp-Systeme überführt werden, welche nach Destillation analysenrein in sehr guter Ausbeute als statistisches Gemisch der drei möglichen Isomere anfallen (Schema 4).

Sämtliche Arbeiten wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Ar durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. – Schmelzpunkte: Büchi 510. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (300 MHz), ext. TMS. – ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75 MHz), ext. TMS. – Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μA Emission); es sind nur die charakteristischen Fragmente angegeben. – CHN-Analysen: Per-



Produkt	Nu
3	
4	
5	NMe ₂
6	

Schema 4

kin-Elmer-240-Elementaranalysator des Mikroanalytischen Labors der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

1,2,3,4-Tetramethyl-5-methylcyclopenta-1,3-dien (1): Cp*H (27.2 g, 200 mmol) in Petrolether (PE) (600 mL) wurde bei r. t. tropfenweise mit der äquimolaren Menge einer 1.60 M-Lösung von BuLi in Hexan versetzt und 12 h gerührt. Die Suspension wurde auf –40°C abgekühlt. Nach Zutropfen einer Lösung aus BrCN (21.2 g, 200 mmol) in Et₂O (50 mL) wurde langsam auf r. t. erwärmt. Das

Tabelle. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 3–6

Produkt	Ausbeute (%)	bp (°C)/mbar	Summenformel ^a	¹ H NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, ³ J _{HH} (Hz)	¹³ C NMR (CDCl ₃ /TMS) δ	MS (70 eV) m/z (%)
3	65	98–101/0.04	C ₁₉ H ₂₂ (250.4)	1.01, 1.08 (2d, 3H, J = 7.6, CH ₃), 1.69–1.90 (m, 9H, CH ₃), 2.55–3.00 (m, 1H, CH), 3.29–3.62 (m, 4H, CH ₂), 5.94, 6.09 (2t, 1H, J = 2, CH=), 7.15–7.48 (m, 4H, H _{arom})	11.0, 11.1, 11.5, 11.7, 11.8, 12.3, 14.1, 14.4 (CH ₃), 24.2, 25.1, 26.4, 37.5, 37.8 (CH ₂), 49.9, 51.6, 54.8 (CH–), 118.8, 119.0, 123.6, 124.5, 125.9, 128.6 (CH=), 133.9, 135.2, 135.9, 136.4, 138.2, 138.9, 139.9, 142.8, 143.7, 144.6, 144.7, 145.5, 145.6 (C=)	250 (M ⁺ , 12), 235 (5), 129 (15), 120 (100)
4	80	110/0.05	C ₁₄ H ₂₂ S ₂ (254.4)	0.98 (d, 3H, J = 7.7, CH ₃), 1.70–1.85 (m, 9H, CH ₃), 1.85–2.15 (m, 2H, CH ₂), 2.50–2.88 (m, 7H, CH ₂ S, CH ₂ TCp, CH), 4.05–4.15 (m, 1H, CHS ₂)	11.0, 11.1, 11.2, 11.5, 11.6, 11.7, 12.2, 13.9, 14.1 (CH ₃), 25.7, 30.5, 30.4, 31.7, 31.9 (CH ₂), 44.3, 47.6, 48.5, 49.5, 51.5, 53.8 (CH), 132.7, 133.8, 135.2, 136.9, 138.1, 138.5, 139.6, 142.0 (C=)	254 (M ⁺ , 10), 147 (4), 135 (45), 119 (100)
5	85	58/3	C ₁₂ H ₂₁ N (179.3)	0.99, 1.01 (2d, 3H, J = 7.7, CH ₃), 1.74–1.85 (m, 9H, CH ₃), 2.15, 2.16 (2s, 6H, NMe ₂), 2.41–3.13 (m, 2H, CH ₂), 2.48–2.78 (m, 1H, CH)	10.9, 11.1, 11.2, 11.5, 11.7, 12.3, 14.2 (CH ₃), 45.4, 46.2 (NMe ₂), 49.2, 51.7, 55.8 (CH), 54.5, 55.0, 59.5 (CH ₂), 133.6, 133.9, 135.2, 135.8, 138.0, 138.2, 139.2, 140.3, 142.2 (C=)	179 (M ⁺ , 6), 134 (52), 119 (100), 58 (27), 45 (38)
6 ^b	85	57–60/6 (Lit ⁵ : 100/0.001)				

^a Die Mikroanalysen der erhaltenen Produkte stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein (C ± 0.5, H ± 0.1, N ± 0.1; Ausnahme: 5 H – 0.61).

^b Spektroskopische Daten von 6 bereits veröffentlicht⁵, außer ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 11.0, 11.6, 11.8, 14.0, 14.3 (CH₃), 25.4, 25.9, 27.1, 27.8, 34.0, 34.7 (CH₂), 49.4, 51.5, 55.7 (CH–), 113.8, 114.3 (CH₂=), 138.7, 138.9, 139.5 (CH=), 133.5, 134.0, 134.8, 135.0, 135.7, 138.2, 138.7, 140.1, 141.7 (C=).

ausgefällene LiCN wurde abfiltriert und die gelbe Lösung auf 300 mL eingeeengt.

Nach Zugabe von KOBu-*t* (22.4 g, 200 mmol) wurde mit einer Lösung aus 18-Krone-6 (2.64 g, 10 mmol) in THF (10 mL) versetzt und 3 h bei r. t. gerührt. Das ausgefallene KBr wurde durch Zugabe von H₂O (100 mL) aufgelöst. Nach Phasentrennung wurde noch mit H₂O (2 × 50 mL) gewaschen; die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit Petrolether (1 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO₄), die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum (10⁻³ mbar) umkondensiert. Man erhielt **1** als thermolabile, rote Flüssigkeit. Ausbeute: 20.1 g (85%). Analysenreines Produkt konnte durch Kristallisation aus Hexan erhalten werden; mp ≈ -20°C.

C₁₀H₁₄ ber. C 89.49 H 10.51
(134.2) gef. 89.10 9.97

¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.84, 1.90 (2 s, 12H, CH₃), 5.47 (s, 2H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR(CDCl₃): δ = 9.2, 11.1 (CH₃), 110.6 (CH₂=), 123.6, 138.9, 154.5 (C=).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 134 (M⁺, 70), 119 (M⁺ - CH₃, 100).

1,4,5,6,7,10,11,12-Octamethyltricyclo[7.3.0.0^{3,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen (2):

18-Krone-6 (13.2 g, 50 mmol) in THF (50 mL) wurde zu einer Suspension aus KOBu-*t* (5.61 g, 50 mmol) in Petrolether (100 mL) getropft. Nach Zugabe von Cp*Br (10.1 g, 47 mmol) in Petrolether (50 mL) erhitzt man 3 h unter Rückfluß. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum bei 250°C umkondensiert. Der erhaltene Kristallbrei wurde in Hexan aufgenommen (30 mL) und mit MeCN (30 mL) versetzt. Nach Abfiltration der ausgefallenen Kristalle wurde die Mutterlauge eingeeengt und der Rückstand aus Hexan kristallisiert. Man erhielt **2** als farblose Kristalle. Ausbeute: 3.3 g (50%); mp 138°C.

C₂₀H₂₈ ber. C 89.49 H 10.51
(268.4) gef. 89.43 10.52

¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.70 (s, 6H, CH₃), 1.57 (d, 2H, ²J_{HH} = 12.7 Hz, CH_AH_M), 1.77, 1.79, 1.80 (3 s, 18H, CH₃), 2.45 (d, 2H, ²H_{HH} = 12.7 Hz, CH_AH_M).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 9.6, 10.8, 11.0, 18.9, (CH₃), 33.1 (CH₂), 56.6 (C-), 132.6, 132.9, 143.3, 143.7 (C=).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 268 (M⁺, 7), 134 (M⁺/2, 100), 119 (M⁺/2-CH₃, 30).

Kristallstrukturanalyse von 2¹⁴:

Kristalldaten: C₂₀H₂₈, M = 268.4; monoklin. Raumgruppe P2₁/n; a = 11.920(2), b = 8.641(3), c = 16.262(4) Å; β = 94.27(2)°; V = 1670.4(7) Å³; Z = 4; D_{ber.} = 1.067 g cm⁻³, μ = 0.055 mm⁻¹. Datensammlung: Kristallabmessungen 0.3 × 0.4 × 0.4 mm. Messung einer Viertelkugel im Bereich 1 < θ < 27.5°, MoK_α, Scanbreite (ω) 1.20°, Scangeschwindigkeit 4.99–29.30° min⁻¹, Wyckoff-Scan, 2477 unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrektur.

Strukturaufklärung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden [SHELXTL PLUS (VMS)] gelöst. Nicht gefundene Wasserstofflagen wurden berechnet. Die anisotrope Verfeinerung konvergierte bei R = 0.066, R_w = 0.051, w⁻¹ = σ²(F). Das größte Shift/Error-Verhältnis war 0.001. Restelektronendichte: 0.24 e/Å⁻³.

Funktionalisierte TCp-Systeme 3–6; Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Lithiumdimethylamid, Allylmagnesiumchlorid, Kalium Indenid, oder 1,3-Dithian-2-ylolithium (40 mmol, 1 Äquiv.) in THF (100 mL) wurde tropfenweise mit **1** (5.0 g, 38 mmol, 0.95 Äquiv.) versetzt. Man rührte bei r. t. bis zur Entfärbung der Lösung und hydrolysierte mit einer Lösung aus NH₄Cl (3.3 g, 40 mmol) in H₂O (50 mL). Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand in Petrolether (100 mL) aufgenommen. Nach Phasentrennung und Trocknung (MgSO₄) wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhielt **3–6** als hellgelbe Flüssigkeiten (Tabelle).

- (1) Buzinkai, J. F.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1447.
- (2) Szymoniak, J.; Besancon, J.; Dormond, A.; Moise, C. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1429.
- (3) Bensley, Jr., D. M.; Mintz, E. A.; Sussangkarn, S. J. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4417.
- (4) Okuda, J.; Zimmermann, K. H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, C1.
- (5) Ogasa, M.; Mallin, D. T.; Macomber, D. W.; Rausch, M. D.; Roger, R. D.; Rollins, A. N. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 41.
- (6) Mintz, E. A.; Pando, J. C.; Zervos, I. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2948.
- (7) Feitler, D.; Whitesides, G. M. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 466.
- (8) Threlkel, R. S.; Bercaw, J. E. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 1.
- (9) Pando, J. C.; Mintz, E. A. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6811.
- (10) Davies, A. G.; Luszytk, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 692.
- (11) Davies, A. G.; Luszytk, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 554.
- (12) Jutzi, P.; Schwartz, K. H.; Mix, A. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 837.
- (13) Johns, G.; Ransom, C. J.; Reese, C. B. *Synthesis* **1976**, 516.
- (14) Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe unter Angabe der Hinterlegungsnummer 56499, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.