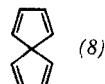


dungen (6) und (5) $450/730 = 0.62$ ^[4]. Demnach geht die Spiroaufspaltung bei Ersatz des tetraedrischen C-Atoms (Spiroatom in den Spiroverbindungen) durch ein Si-Atom auf etwa 60% zurück.

Die Spiroaufspaltungen zweier verschiedener zur Spirokonjugation befähigter MOs sollten sich bei gleichem tetraedrischem Atom wie die Quadrate der $2p_{\pi}$ -AO-Koeffizienten an den dem tetraedrischen Atom benachbarten Atomen verhalten. Das gemessene Verhältnis der Spiroaufspaltungen in den Verbindungen (3) und (5) (also der Kohlenstoffreihe) ist $300/730 = 0.41$. Das analoge Verhältnis in der Siliciumreihe beträgt in guter Übereinstimmung $180/450 = 0.40$. Das anhand von MINDO/2^[6]-Koeffizienten abgeschätzte Verhältnis ist $(0.34)^2/(0.47)^2 = 0.52$.



Mit diesen Resultaten erwarten wir für das gerade erst synthetisierte Spiro[4.4]nonatetraen (8)^[7] eine HOMO-Spiroaufspaltung von $[(0.56)^2/(0.34)^2] \cdot 0.3 \text{ eV} = 0.8 \text{ eV}$ oder $[(0.56)^2/(0.47)^2] \cdot 0.7 \text{ eV} = 1.0 \text{ eV}$, also etwa $0.9 \pm 0.1 \text{ eV}$ ^[8].

Eingegangen am 26. Januar 1973 [Z 795b]

[1] 25. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: H. Schmidt u. A. Schweig, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

[2] H. E. Simmons u. T. Fukunaga, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura u. T. G. Zeiss, *ibid.* 89, 5215 (1967).

[3] M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6193 (1971).

[4] U. Weidner u. A. Schweig, *Angew. Chem.* 84, 551 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 537 (1972); A. Schweig, U. Weidner, J. G. Berger u. W. Grahn, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 557.

[5] J. H. D. Eland u. C. J. Danby, *Z. Naturforsch.* 23a, 355 (1968); J. H. D. Eland, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* 9, 214 (1972).

[6] M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1969.

[7] M. F. Semmelhack, J. S. Foos u. S. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8638 (1972).

[8] Die unter Berücksichtigung aller Valenzelektronen nach MINDO/2 berechnete Aufspaltung beträgt 0.74 eV.

[9] Die He-I(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem PS-18-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England) aufgenommen.

[10] Über Untersuchungen zur Zuordnung der hier nicht diskutierten höheren PE-Banden wird an anderer Stelle berichtet.

Eine einfache Synthese von 1,5-Dihydropentalenen^[**]

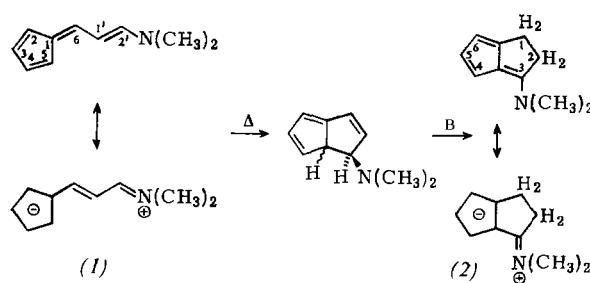
Von Reinhard Kaiser und Klaus Hafner^[*]

Herrn Professor B. Eistert zum 70. Geburtstag gewidmet

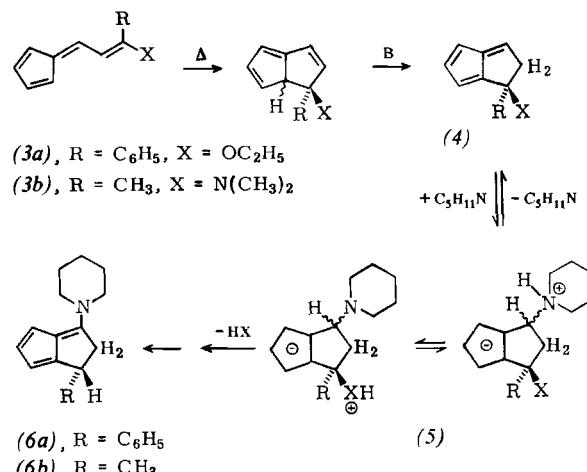
Dihydropentalene haben als Vorstufen für eine Synthese des Pentalens und dessen Derivaten Bedeutung^[1]. Kürzlich berichteten wir über eine einfache Synthese von 1,2'-Dihydropentalenen (2) durch Thermolyse von 6-(2-Dimethylaminovinyl)fulvenen (1) in Gegenwart von Basen^[2]. Die Reaktion ergänzt das von uns früher gefundene allgemeine Prinzip zur Darstellung bi- und polycyclisch konjugierter π -Elektronensysteme^[3].

[*] Dr. R. Kaiser und Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

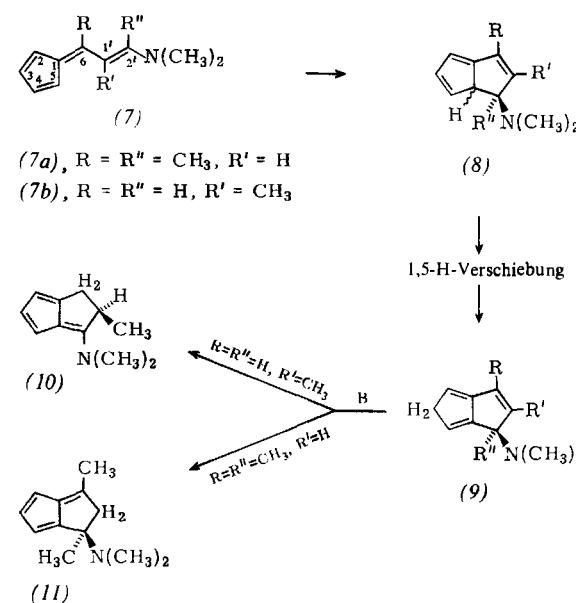
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Bei der Übertragung dieser Ringschlußreaktion auf in der Seitenkette alkylierte oder arylierte Derivate von (1) wurde beobachtet, daß die Cyclisierung und deren Folgereaktionen in starkem Maße von Art, Zahl und Stellung der Substituenten abhängig sind. Während in 6-Stellung alkylierte oder arylierte Fulvene vom Typ (1) die gewünschten 3-Dimethylamino-1-alkyl- bzw. -aryl-1,2-dihydropentalene liefern^[4], lassen sich aus endständig alkylierten oder arylierten 6-(2'-Dimethylamino- bzw. Äthoxy-vinyl)fulvenen (3)^[5] in siedendem Piperidin nicht die erwarteten 1-Alkyl- bzw. -Aryl-1-dimethylamino- bzw. -äthoxy-1,2-dihydropentalene (4), sondern nur die gegenüber (4) energieärme-



ren resonanzstabilisierten 3-Piperidino-1-alkyl- bzw. -aryl-1,2-dihydropentalene (6) isolieren. Diese dürften in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion durch nucleo-

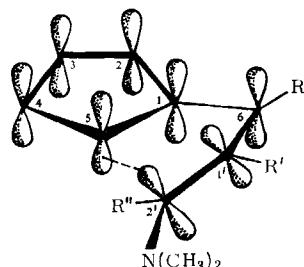


Verb.	UV in n-Hexan	NMR (τ) [c]
Fp [$^{\circ}$ C]	λ_{max} [nm] (log ϵ)	
(6a) 107–108 75%	315 (4.44) 323 (4.45)	5.54 (m, H-1); 6.30 (qd, H-2, $J_{2,2} \approx 17$ Hz, $J_{1,2} \approx 7.5$ Hz); 7.04 (qd, H-2, $J_{1,2} \approx 2.7$ Hz); 3.71 (qd, H-4, $J_{4,5} \approx 4.5$ Hz, $J_{4,6} \approx 1.2$ Hz); 3.24 (qd, H-5, $J_{5,6} \approx 2.7$ Hz); 4.11 (m, H-6); 2.69 (m, C ₆ H ₅ -1); 6.35 (m, N(CH ₂) ₂ -3); 8.29 (m, (CH ₂) ₃) [a]
(6b) 82–84 36%	315 (4.46) 321 (4.47)	7.69–6.07 (m, H-1, 2H-2, N(CH ₂) ₂ -3); 3.88 (qd, H-4, $J_{4,5} \approx 4.5$ Hz, $J_{4,6} \approx 1$ Hz); 3.36 (qd, H-5, $J_{5,6} \approx 2.5$ Hz); 4.14 (m, H-6); 8.72 (d, CH ₃ -1, J ≈ 6.6 Hz); 8.31 (m, (CH ₂) ₃) [a]
(9a) — 75%	214 220 227 260	4.32 (q, H-2, J ≈ 1.5 Hz); 4.04–4.19 (m, H-4, H-6); 6.68 (m, 2H-5); 8.68 (s, CH ₃ -1); 7.88 (s, N(CH ₃) ₂ -1); 8.09 (d, CH ₃ -3, J ≈ 1.5 Hz) [b]
(9b) — 79%	215 221 228 260	5.90 (m, H-1); 4.31 (m, H-3); 3.93 (q, H-4, $J_{4,5} \approx 1.5$ Hz); 6.61 (m, 2H-5); 3.76 (q, H-6, $J_{5,6} \approx 1.5$ Hz); 8.04 (m, CH ₃ -2); 7.78 (s, N(CH ₃) ₂ -1) [a]
(10) 74–75 60%	312 (4.39) 317 (4.39)	6.41–7.04 (m, H-1, H-2); 7.35–7.71 (m, H-1); 3.84 (qd, H-4, $J_{4,5} \approx 4.5$ Hz, $J_{4,6} \approx 0.8$ Hz); 3.33 (qd, H-5, $J_{5,6} \approx 2.3$ Hz); 4.01–4.20 (m, H-6); 8.65 (d, CH ₃ -2, J ≈ 7 Hz); 6.77 (s, N(CH ₃) ₂ -3) [a]
(11) — 33%	264 (4.14) 270 (4.12) 377 (2.84)	7.31 (d, H-2, $J_{2,2} \approx 20$ Hz); 6.80 (d, H-2); 3.90 (qd, H-4, $J_{4,5} \approx 5$ Hz, $J_{4,6} \approx 0.6$ Hz); 3.19–3.39 (m, H-5); 4.05 (m, H-6); 8.57 (s, CH ₃ -1); 7.80 (s, N(CH ₃) ₂ -1); 7.88 (t, CH ₃ -3, J ≈ 1.5 Hz) [a]

[a] In CDCl₃; [b] In CCl₄; [c] TMS als interner Standard.

philen Angriff des Piperidins am elektrophilen Zentrum^[6] der zunächst resultierenden Zwischenstufe (4) und anschließende Abspaltung von Dimethylamin bzw. Äthanol aus (5) gebildet werden.

Im Gegensatz dazu cyclisieren in 1'-Stellung alkylierte oder in 6- und 2'-Position dialkylierte 6-(2'-Dimethylaminovinyl)sulvene (7)^[51] bereits unterhalb 20°C und in Abwesenheit von Basen. Dabei werden jedoch nicht wie im Falle der Ringschlüssereaktion von (1) oder (3) 1,2-Dihydropentalen-Derivate gebildet, sondern thermisch wenig beständige 1,5-Dihydropentalene (9)^[71], die sich durch Basen (z. B. Piperidin) zu den thermodynamisch stabileren, fulvenoiden 1,2-Dihydropentalenen (10) oder (11) isomerisieren lassen. Bei der Bildung von (9) dürfte einer elektrocyclischen Reaktion von (7) zu (8) eine für Cyclopentadiene charakteristische doppelte 1,5-H-Verschiebung^[81] folgen. Modellberechnungen und UV-Spektren von (7) lehren, daß bei (7a) eine sterische Behinderung zwischen den Substituenten in 6- und 2'-Stellung und bei (7b) zwischen R' an C-1' und den H-Atomen in 2- oder 5-Stellung besteht. Diese wird durch eine Drehung des Enamin-Teilstücks aus der Ebene des Moleküls um die Bindung C(6)–C(1') vermindert. Im sterisch günstigsten Fall stehen die p_z-Orbi-



tale von C-6 und C-1' in einem Winkel von 60 bis 90°. Dabei nähern sich die p_z-Orbitale von C-2' und C-5 so weit, daß sich eine elektrocyclische Reaktion – vermutlich ein konrotatorischer 8-π-Elektronenprozeß^[91] – bereits unterhalb 20°C vollzieht. Bei den Vinylfulvenen (1) und (3) ist diese für eine Cyclisierung günstige Voraussetzung nicht gegeben, sondern vielmehr die transoide Konformation des exocyclischen Restes begünstigt. Daher bedarf deren dafür erforderlichen Reaktionsbedingungen sind jedoch Cyclisierung einer höheren Aktivierungsenergie. Unter den dafür erforderlichen Reaktionsbedingungen sind jedoch weder die primären Cyclisierungsprodukte (8) (R=R'=H, R''=H oder Aryl) noch die aus diesen durch 1,5-H-Verschiebung zu erwartenden 1,5-Dihydropentalen-Derivate (9) (R=R'=H, R''=H oder Aryl) beständig. Bei der thermischen Cyclisierung in Gegenwart von Basen werden diese rasch in die beständigeren tautomeren resonanzstabilisierten, fulvenoiden 1,2-Dihydropentalene (2) oder (6) übergeführt.

Eingegangen am 27. Dezember 1972 [Z. 787a]

[1] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, Angew. Chem. 85, 362 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 4 (1973).

[2] R. Kaiser u. K. Hafner, Angew. Chem. 82, 877 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 892 (1970).

[3] K. Hafner, Vortrag, GDCh-Hauptversammlung 1965, Bonn; K. Hafner, Z. Chem. 8, 74 (1968); Chimia 25, 128 (1971); Pure Appl. Chem. 28, 153 (1971); Pure Appl. Chem. Supplement 2, 1 (1971). Dieses Syntheseprinzip wurde jüngst von Chr. Jutz und R. M. Wagner [Angew. Chem. 84, 299 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 315 (1972)] auch zur Darstellung benzoider Polycyclen angewandt.

[4] Vgl. [2]: bisher konnte experimentell nicht geklärt werden, ob es sich bei der Cyclisierung in siedendem Piperidin um eine elektrocyclische Reaktion oder um eine intramolekulare elektrophile Substitution des füngliedrigen Rings nach vorausgehendem Angriff der Base in 6-Stellung des fulvenoiden Systems handelt.

[5] Darstellung siehe R. Kaiser, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1972.

[6] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss u. C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963); K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, ibid. 678, 39 (1964); E. Sturm u. K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 749 (1964); K. Hafner, W. Bauer u. G. Schulz, Angew. Chem. 80, 800 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 806 (1968).

[7] Das unsubstituierte 1,5-Dihydropentalen bereiteten erstmal T. J. Katz u. M. Rosenberger, J. Amer. Chem. Soc. 86, 249 (1964), mit einer mehrstufigen Synthese.

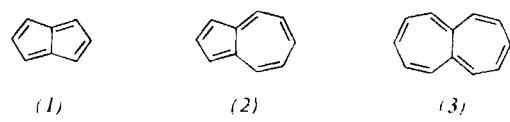
[8] W. R. Roth, Tetrahedron Lett. 1964, 1009.

[9] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); vgl. auch J. J. Gajewski u. C. J. Cavender, Tetrahedron Lett. 1971, 1057.

Zur Kenntnis des Pentalens, 2-Methylpentalens und 1,3-Dimethylpentalens^[**]

Von Klaus Hafner, Reinhard Dönges, Ernst Goedecke und Reinhard Kaiser^[*]

Von den drei nicht-alternierenden bicyclischen Kohlenwasserstoffen Pentalen (1), Azulen (2)^[11] und Heptalen (3)^[21] widerstand (1) im Gegensatz zu (2) und (3) trotz Jahr-



[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Chem. R. Dönges, Dr. E. Goedecke und Dr. R. Kaiser
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnissstiftung, Darmstadt, gefördert.