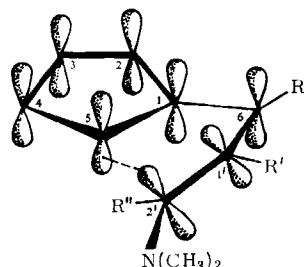


Verb.	UV in n-Hexan	NMR (τ) [c]
Fp [°C]	λ_{max} [nm] (log ϵ)	
(6a) 107–108 75%	315 (4.44) 323 (4.45)	5.54 (m, H-1); 6.30 (qd, H-2, $J_{2,2} \approx 17$ Hz, $J_{1,2} \approx 7.5$ Hz); 7.04 (qd, H-2, $J_{1,2} \approx 2.7$ Hz); 3.71 (qd, H-4, $J_{4,5} \approx 4.5$ Hz, $J_{4,6} \approx 1.2$ Hz); 3.24 (qd, 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.

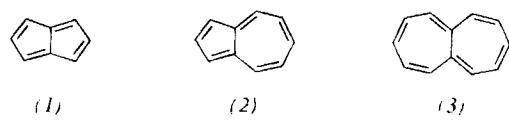
[8] W. R. Roth, Tetrahedron Lett. 1964, 1009.

[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-



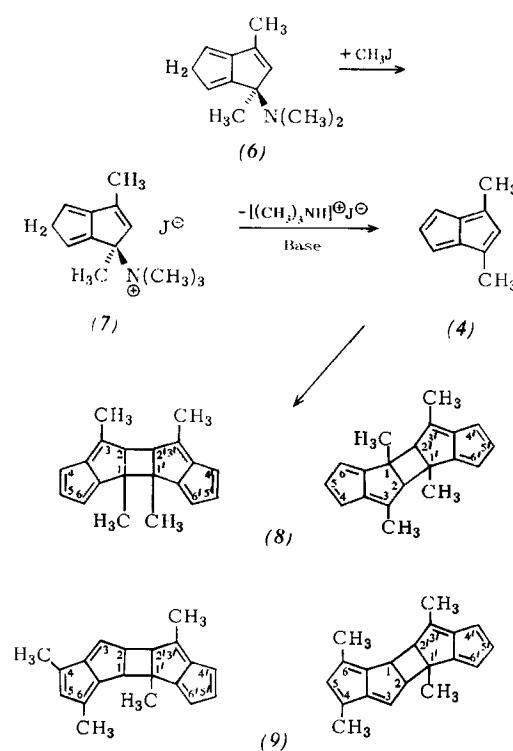
[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Chem. R. Dönges, Dr. E. Goedecke und Dr. R. Kaiser
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

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

zehntelanger Bemühungen allen Syntheseversuchen^[3]. Den drei Verbindungen ist ein durch eine zentrale σ -Bindung gestörtes peripheres π -Elektronensystem gemeinsam, das im Falle des dem Naphthalin isomeren Azulens (2) mit 10 π -Elektronen „aromatischen“ Charakter zeigt, während sich das Heptalen (3) mit 12 π -Elektronen als Cyclopolyolefin erwies. Quantenchemische Berechnungen des Pentalen (1), dem als 8- π -Elektronensystem nach der Hückel-Regel keine „aromatischen“ Eigenschaften zukommen sollten, führten auch in neuerer Zeit zu widersprüchlichen Resultaten^[4]. Da die wenigen bisher bekannt gewordenen benzoanellierten oder hochsubstituierten Pentalene keine Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Grundkörpers erlauben, ist zur experimentellen Überprüfung der theoretischen Voraussagen eine Synthese von (1) oder dessen einfachen Alkyl-Derivaten von Interesse.

Ausgehend von 1,2- und 1,5-Dihydropentalen-Derivaten, für die wir eine einfache Darstellungsmethode beschrieben^[5-7], konnten wir jetzt das Pentalen (1), das 1,3-Dimethylpentalen (4) und das 2-Methylpentalen (5) direkt oder durch die Bildung ihrer Dimerisierungsprodukte nachweisen.

Durch Umsetzung des 1,3-Dimethyl-1-dimethylamino-1,5-dihydropentalens (6)^[6,7] mit Methyljodid in Äther bei -25°C gewinnt man das Methojodid (7) (Ausb. 92%, Zers.-P. $> 75^{\circ}\text{C}$). Dieses erleidet bei 25°C in Äthanol in



Gegenwart von Basen eine 1,4-Eliminierung zum 1,3-Dimethylpentalen (4)^[8], dessen Existenz als kurzlebige Zwischenstufe durch die unter den Reaktionsbedingungen rasche Bildung von Dimerisierungsprodukten der Strukturen (8) und (9) wahrscheinlich gemacht wird^[6]. Von den jeweils vier bezüglich des Cyclobutanrings möglichen Stereoisomeren der Strukturen (8) und (9) konnten drei von (8) [(8a), (8b) und (8c)] und zwei von (9) [(9a) und (9b)] isoliert werden (Tabelle 1).

Bei der Photolyse^[9] des Dimeren (8a) mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 nm bei -196°C in einer

Methylcyclohexan/2-Methylbutan-Matrix (1:4) beobachtet man eine Abnahme der Extinktionen der Maxima von (8a) bei gleichzeitiger Bildung eines neuen Maximums bei 336 nm (Abbildung 1).

Beim Erwärmen der Matrix auf 20°C erweist sich diese durch drei isosbestische Punkte charakterisierte photochemische Umwandlung als thermisch weitgehend reversibel. Die Absorptionen des aus (8a) resultierenden Produkts stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den für die Absorption von (1) quantenchemisch ermittelten Werten^[4d] und entsprechen den Angaben von deMayo et al. für das 1-Methylpentalen^[10]. Danach dürfte es sich bei

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Produkte (8), (9), (12) und (14).

Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	UV λ_{\max} (nm) (log ε) in n-Hexan	NMR (τ, J Hz) in CCl_4 [a]
(8a)	32	110–112	267 (4.38) 379 (3.14)	8.43 (CH_3 -1/s), 6.91 (H-2/m), 8.00 (CH_3 -3/s), 4.16 (H-4/dd), 3.45 (H-5/dd), 4.31 (H-6/m) $J_{4,5} = 5.5$, $J_{4,6} = 0.5$, $J_{5,6} = 2$
(8b)	1.6	80 (Zers.)	261, 389	8.65 (CH_3 -1/s), 6.53 (H-2/m), 7.95 (CH_3 -3/s), 4.26 (H-4/dd), 3.50 (H-5/m), 4.59 (H-6/m) $J_{4,5} = 5.5$, $J_{4,6} = 0.5$, $J_{5,6} = 2$
(8c)	4	180 (Zers.)	259 (4.31) 267 (4.38) 284 (4.08) 404 (3.23)	9.03 (CH_3 -1/s), 7.30 (H-2/m), 7.81 (CH_3 -3/s), 3.98 (H-4/dd), 3.30 (H-5/dd), 4.20 (H-6/m) $J_{4,5} = 5$, $J_{4,6} = 0.5$, $J_{5,6} = 2$
(9a)	4.5	150 (Zers.)	256 (4.22) 262 (4.24) 279 (4.05) 408 (3.21)	7.17 (m), 6.61 (m), 6.92 (m) (H-1, H-2, H-2'), 9.05 (CH_3 -1/s), 3.58 (H-3/d), 7.83 (CH_3 -3/s), 7.99 (CH_3 -4/d), 4.00 (H-4/dd), 3.80 (H-5/m), 3.32 (H-5/dd), 8.10 (CH_3 -6/s), 4.25 (H-6/m) $J_{2,3} = 3$, $J_{4,5} = 0.5$, $J_{4,5'} = 5$, $J_{4',6} = 0.5$, $J_{5',6} = 2$
(9b)	6			6.80 (m), 6.67 (m), 6.50 (m) (H-1, H-2, H-2'), 8.52 (CH_3 -1/s), 3.95–4.00 (H-3, H-5/m), 7.99 (CH_3 -3/s), 8.13 (CH_3 -4/d), 4.16 (H-4/dd), 3.48 (H-5/dd), 8.23 (CH_3 -6/s), 4.49 (H-6/d) $J_{4,5} = 5$, $J_{4',6} = 1$, $J_{5',6} = 2$
(12a)	22	103–104 (Zers.)	254 (4.16) 387 (3.02)	6.25–6.43 (H-1/dm), 5.69–5.99 (H-2/dm), 3.71 (H-3/m), 4.11 (H-4/dd), 3.33 (H-5/dd), 4.35 (H-6/m) $J_{4,5} = 5$, $J_{4,6} = 0.8$, $J_{5,6} = 1.8$
(12b)	10	84 (Zers.)	254 (4.21) 259 (4.22) 275 (4.07) 400 (3.17)	7.05 (H-1/dm), 6.39 (H-2/dm), 3.26 (H-3/m), 3.92 (H-4/dd), 3.23 (H-5/dd), 4.01 (H-6/m) $J_{4,5} = 5.1$, $J_{4,6} = 0.7$, $J_{5,6} = 1.8$
(14a)	26	106–107 (Zers.)	257 (4.20) 272 (4.11) 382 (2.90)	6.35–6.53 (H-1/m), 5.84–6.04 (H-2/m), 3.97 (H-3/m), 4.43 (H-4/m), 8.00 (CH_3 -5/s), 4.52 (H-6/m)
(14b)	12	140 (Zers.)	258 (4.25) 263 (4.28) 276 (4.15) 392 (3.06)	7.00–7.13 (H-1/m), 6.38–6.56 (H-2/m), 3.48 (H-3/m), 4.22 (H-4/m), 7.88 (CH_3 -5/s), 4.15 (H-6/m)

[a] TMS als interner Standard.

der photochemischen Umwandlung des dimeren 1,3-Dimethylpentalen (8a) um eine [2+2]-Cycloreversion unter Bildung des 1,3-Dimethylpentalen (4) handeln.

Für die Darstellung des Pentalens (1) wurde das 1-Piperidino-1,2-dihydropentalen (10)^[11] [gelbes, thermolabiles Öl; $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 257$ (3.98), 260 (3.97), 264 (3.94), 275 (3.65), 340 nm (3.08) in n-Hexan; NMR-Spektrum (in CCl_4): Mul-

Dimeren (8a) durchgeführt wurden, weisen wiederum auf eine Spaltung der Dimeren hin.

In Analogie zur Darstellung der Dimeren des 1,3-Dimethyl-pentalens (4) konnten aus 1-Dimethylamino-2-methyl-1,5-dihydropentalen (13)^[17] zwei Dimere (14) (oder deren

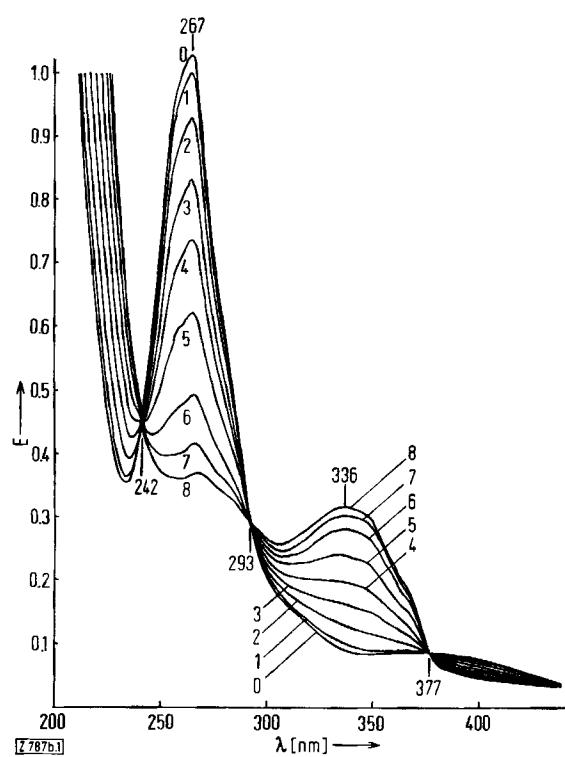
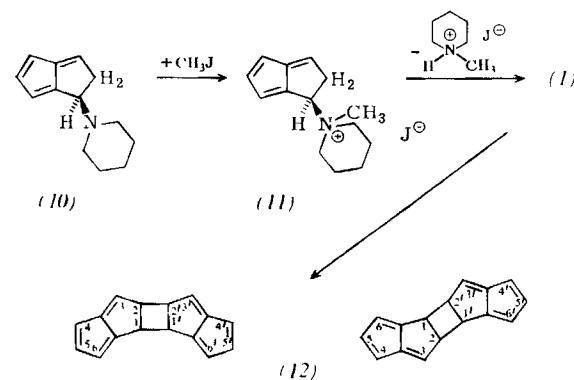
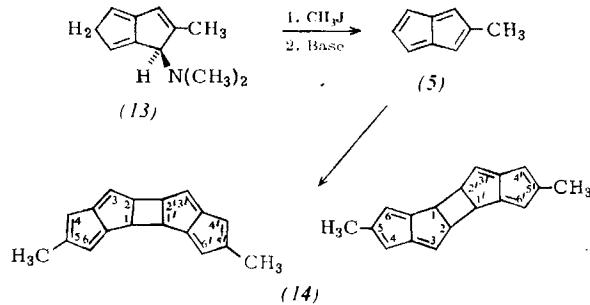


Abb. 1. Photolyse des Dimeren (8a) (Kurve 0) zum 1,3-Dimethylpentalen (4) (Kurve 8). Die Absorptionskurven 1 bis 8 wurden nach 15 min., 1, 2, 4, 6, 10 und 25 h Bestrahlungsdauer aufgenommen.



triplets zentriert bei $\tau = 3.28$ (H-5), 3.44 (H-3), 4.00 (H-4, H-6), 6.01 (H-1), 6.97 (2H-2), 7.62 und 8.57 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$) mit Methyljodid in Äther bei -25°C in das Methojodid (11) (Ausb. 47%, Zers.-P. $> 100^\circ\text{C}$) übergeführt. Dieses unterliegt bereits bei 20°C in Äthanol in Gegenwart von Basen einem Hofmann-Abbau, wobei mit 22 bzw. 10% Ausbeute zwei Pentalen-Dimere der Strukturen (12) oder deren Stereoisomere (bezüglich des Cyclobutanrings) isoliert werden^[12] (Tabelle 1).

Die Ergebnisse der Photolysen der Dimeren (12a) und (12b), die unter denselben Bedingungen wie die des



Stereoisomere bezüglich des Cyclobutanrings) (Tabelle 1) des vermutlich intermediär auftretenden 2-Methylpentalens (5) isoliert werden. Weitere Versuche zur Identifizierung des Pentalens (1) und seiner Methyl-Derivate (4) und (5) werden zur Zeit durchgeführt.

Eingegangen am 27. Dezember 1972 [Z 787b]

[1] E. Heilbronner in D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 171.

[2] H. J. Dauben u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4659 (1961).

[3] E. D. Bergmann in D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 141; D. M. G. Lloyd: Carboyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Elsevier, Amsterdam 1966, S. 205; P. J. Garratt: Aromaticity. McGraw Hill, London 1972, S. 146.

[4] a) [3]; b) M. J. S. Dewar u. C. de Llano, J. Amer. Chem. Soc. 91, 789 (1969); c) B. A. Hess u. L. J. Schaad, ibid. 93, 305 (1971); d) N. C. Baird u. R. M. West, ibid. 93, 3072 (1971); e) T. Nakajima, Fortschr. Chem. Forsch. 32, 1 (1972).

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

[6] K. Hafner, Pure Appl. Chem. Supplement 2, 1 (1971).

[7] R. Kaiser u. K. Hafner, Angew. Chem. 85, 361 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 4 (1973).

[8] Das zu (6) isomere 1,3-Dimethyl-1-dimethylamino-1,2-dihydropentalen [7] sowie dessen Methojodid oder *N*-Oxid liefern bei der Thermolyse das 3-Methyl-1-methoxy-1,2-dihydropentalen [rotes, sauerstoffempfindliches Öl; $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 214$ (4.16), 221.5 (4.00), 237.5 (4.06), 244.5 (4.18), 253 (4.18), 263 (3.95), 273 (4.00), 285 (3.91), 406 (3.22) nm (in n-Hexan); NMR-Spektrum (CDCl_3): $\tau = 4.87$, 4.43 (m, 2H-9); 6.33 (m, 2H-2); 7.70 (m, CH_3 -3); 3.45–3.62 (m, H-4, H-6), 2.82–3.03 (m, H-5)].

[9] Wir danken Prof. G. Quinkert, Dipl.-Chem. K. Kaiser und Dipl.-Chem. K. Schmieder für Rat und Hilfe bei der Durchführung der Photolyse-Versuche.

[10] R. Bloch, R. A. Marty u. P. de Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3071 (1971); Bull. Soc. Chim. France 1972, 2031.

[11] (10) wird mit 65% Ausbeute durch Lithiumtetrahydridoaluminat-Reduktion des 1,3-Bis(piperidino)-1,2-dihydropentalens (hellgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 99^\circ\text{C}$) erhalten. Dieses lässt sich durch Kondensation von Natrium-cyclopentadienid mit 3-Äthoxy-3-dimethylamino-*N,N*-dimethylpropen-2-aldimon-tetrafluoroborat zum 6-(2-Äthoxy-2-dimethylamino-vinyl)fulven (rote Nadeln, $\text{Fp} = 54^\circ\text{C}$, Ausb. 70%) und Cyclisierung in siedendem Piperidin (Ausb. 46%) bereiten.

[12] Auf das primäre Entstehen des Pentalens (1) bei der Dimerenbildung weist auch die Isolierung des Dimeren (12a) bei der Dehydrierung von 1,2-Dihydropentalen [5] bei 480°C im Vakuum in Gegenwart eines Pd/C-Katalysators hin.