

# Dihydropentalene

Herbert Meier\*, Alfred Pauli, Heinz Kolshorn und Peter Kochhan

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 27. März 1987

Mit Hilfe der MNDO-Methode wurden die Bildungsenthalpien und die Grenzorbitale der sechs strukturisomeren Dihydropentalene 1–6 berechnet (Abb. 1, 2). Ein leichter präparativer Zugang zu den energieärmeren Systemen 1–4 ist durch Thermolyse von Cyclooctatetraen (8) möglich, die unter verschiedenen Bedingungen und bei verschiedener Aufarbeitung durchgeführt wird. 1–4 wurden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

## Dihydropentalenes

Applying the MNDO method the enthalpies of formation and the frontier orbitals of the six isomeric dihydropentalenes 1–6 have been calculated (Fig. 1, 2). An easy preparative access for the energy lower systems 1–4 is provided by the thermolysis of cyclooctatetraene (8) performed under different conditions and by different workup. 1–4 were characterized by  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy.

Die Dihydropentalene gehören zur Reihe der  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Kohlenwasserstoffe. Es lassen sich sechs Konstitutionsisomere 1–6 formulieren, die nach ihrer Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  in drei Paare zerfallen. Die niedrigsten  $\Delta H_f$ -Werte haben 1,5- und 1,2-Dihydropentalen (1 und 2). Vier bis fünf kcal/mol höher liegen 1,4- und 1,6-Dihydropentalen (3 und 4). Während die Systeme 1–4 praktisch eben sind, besitzen 1,6a- und 1,3a-Dihydropentalen (5 und 6) jeweils ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom als Brückenkopf, was einen nicht-ebenen Bau und einen um weitere vier bis fünf kcal/mol höheren Energieinhalt bedingt. Abb. 1 gibt die mit Hilfe der MNDO-Methode<sup>1)</sup> berechneten Bildungsenthalpien wieder.

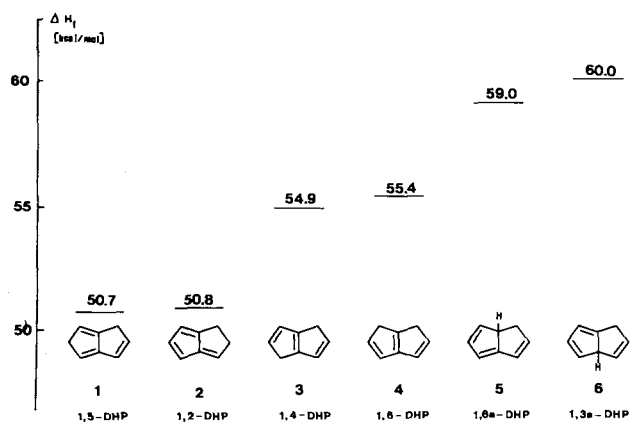


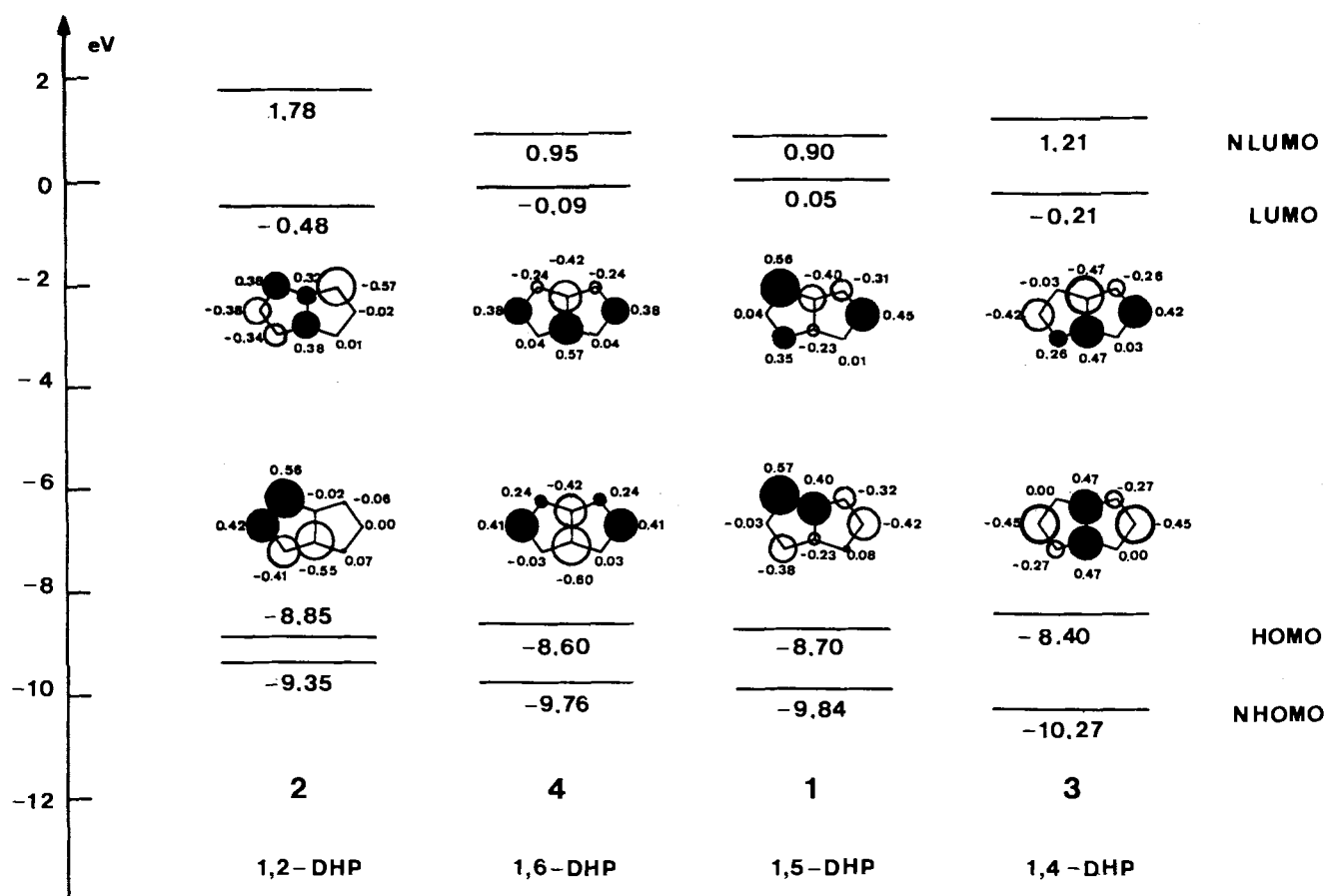
Abb. 1. Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  der isomeren Dihydropentalene 1–6, berechnet nach der MNDO-Methode<sup>1)</sup>

Die kinetische Stabilität der Dihydropentalene 1–6 spiegelt die Abstufung in der thermodynamischen Stabilität wider. 1,5-DHP (1) wurde erstmals von Katz<sup>2,3)</sup>, 1,2-DHP (2) von Hafner<sup>4)</sup> in reiner Form erhalten. Bei 1,4-DHP (3) und 1,6-DHP (4) und auch bei 1,6a-DHP (5) gelang der Nachweis durch Abfangreaktionen<sup>5–11)</sup>. Über 1,3a-DHP (6) ist praktisch nichts bekannt. Während für die kurze Lebens-

dauer von 5 und 6 Isomerisierungsprozesse entscheidend sind, kommen bei der Zersetzung von 3 und 4 bei Raumtemperatur vor allem Oligomerisierungen in Betracht. Da es sich um Cyclopentadien-Systeme handelt, muß man mit [4+2]-Cycloadditionen rechnen. Aus den Ergebnissen der MNDO-Rechnung seien dazu hier noch die Grenzorbitale von 1–4 abgebildet (Abb. 2).

Man erkennt, daß die HOMO-LUMO-Aufspaltung bei 1,4-DHP (3) am kleinsten ist. Die Reaktivität bei der Dimerisierung im Sinn einer neutralen Diels-Alder-Reaktion sollte daher bei 3 besonders hoch sein, abgeschwächt bei 4 und am geringsten bei 1. Infolge seines Fulvencharakters nimmt 2 eine Sonderstellung ein. Die Dimerisierung ist als erster Schritt der Oligomerisierung zu betrachten.

Als synthetischen Eingang in die Reihe der Dihydropentalene ist es naheliegend, einen der vielfältigen Isomerisierungsprozesse auf der  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Energiehyperfläche zu wählen. In der Literatur finden sich dazu mehrere Beispiele. Bei Pyrolysen und Schockwellenversuchen wurden Dihydropentalene aus Cuban<sup>12,13)</sup>, Semibullvalen<sup>14,15)</sup>, 6-Vinylfulven<sup>16)</sup>, 1,2-Diethinylcyclobutan<sup>17,18)</sup> und Tetracyclo-[3.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,6</sup>]oct-7-en<sup>7,10)</sup> erhalten. Vor kurzem haben wir über die thermische Isomerisierung des hochgespannten 1,6-Cyclooctadien-3-ins (7) zu 2 berichtet<sup>19)</sup>. Diese Prozesse beanspruchen großes mechanistisches Interesse – für synthetische Zwecke sollte man jedoch eine einfacher zugängliche  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Ausgangsverbindung einsetzen. Wir haben daher die Thermolyse von Cyclooctatetraen (8)<sup>10,12,14,15,20,21)</sup> aufgegriffen und auf ihre präparative Brauchbarkeit untersucht. Reihenversuche haben ergeben, daß im Temperaturintervall von 500–700°C im unteren Grenzbereich der Umsatz mit ca. 40% zu gering ist. Im oberen Grenzbereich steigt er auf über 98%, aber der Anteil an gebildetem Benzol und Styrol ist mit 50% zu hoch. Optimale Bedingungen hat man bei 550–600°C, wo die Ausbeute an Dihydropentalenen um die 90% beträgt. Man findet laut GC- und NMR-Analyse die Isomeren 1–4; die relative Zusammensetzung ist aus der Tab. 1 zu entnehmen.

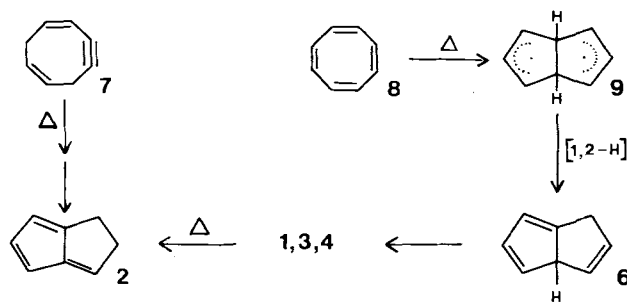
Abb. 2. Koeffizienten und Energien der Grenzorbitale von 1–4, berechnet nach der MNDO-Methode<sup>1)</sup>Tab. 1. Prozentuale Zusammensetzung der Dihydropentalen-Fraktion bei den Gasphasenpyrolysen von Cyclooctatetraen (8) und 1,6-Cyclooctadien-3-in (7) (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Bestimmungen bei 400 MHz)

Ausgangsubstanz	Reaktionsbedingungen	Produktverteilung 1 : 2 : 3 : 4
8	500°C, 0,7 mbar	56: 4:26:14
8	550°C, 0,7 mbar	63: 5:22:10
8	600°C, 0,7 mbar	64: 6:20:10
8	700°C, 0,7 mbar	53:20:19:8
8	590°C, 1,0 mbar, Quarzfüllkörper	55: 3:29:13
7 <sup>19)</sup>		— 100 — —

Die vier ersten Reihen der Tab. 1 zeigen, daß im untersuchten Temperaturintervall die relative Ausbeute an 1,5-DHP (1) durch ein Maximum läuft; der Anteil an 1,2-DHP (2) nimmt in der Nähe von 700°C zu, und die Anteile an 1,4-DHP (3) und 1,6-DHP (4) nehmen oberhalb von 500°C ab. Die Verwendung von groben Quarzfüllkörpern in der Pyrolysezone und der gestiegene Inertgasdruck (Stickstoff) erhöhen die Anzahl der Stöße. Dabei ist davon auszugehen, daß die Moleküle beim Aufprall auf Quarzteile Energie aufnehmen, während sie bei Stößen mit Inertgasmolekülen eher abgekühlt werden! Die Gesamtausbeute an Dihydropentalenen liegt unter diesen Bedingungen wieder bei ca. 90%,

aber der Anteil an 3 und 4 ist deutlich höher. Geht man von 1,6-Cyclooctadien-3-in (7) aus, dann führt die Isomerisierung bei der Blitzpyrolyse ausschließlich zu 2<sup>19)</sup>.

Schema 1



Aus der Tatsache, daß bei 7→2 keine Spur der übrigen Dihydropentalen-Isomeren nachzuweisen ist, kann man auf einen getrennten Isomerisierungsweg schließen. Bei thermodynamischer Kontrolle müßte zumindest 1 gefunden werden<sup>22)</sup>. Die Isomerisierung von Cyclooctatetraen (8) führt durch transannuläre 1,5-Verknüpfung zunächst zu dem mesomerstabilisierten Diradikal 9, dem eine zentrale Bedeutung für verschiedene thermische Umlagerungen auf der C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Energiehyperfläche zukommt<sup>15)</sup>. Eine anschließende

1,2-H-Verschiebung liefert 1,3a-DHP (6), von dem aus 3, 1 und 4 durch iterierte 1,5-H-Verschiebungen zugänglich sind.

Für die Bildung von 1,2-DHP (2) aus 8 ist eine höhere Aktivierungsenergie notwendig<sup>23)</sup>.

Zur präparativen Herstellung von 1,5-DHP (1) pyrolysiert man am besten bei 600°C (Tab. 1). Die übrigen Reaktionsprodukte lassen sich durch Chromatographie an desaktiviertem Aluminiumoxid abtrennen. Im Gegensatz zu 1 können 3 und 4 nur in Lösung angereichert werden; ihre Empfindlichkeit geht auf die Neigung zur Oligomerisierung zurück. In Einklang mit der bei der Diskussion der HOMO-LUMO-Aufspaltung (Abb. 2) gegebenen Erwartung oligomerisiert 3 schneller als 4. Zur präparativen Gewinnung von 3 und 4 arbeitet man am vorteilhaftesten bei ca. 590°C/1.0 mbar unter Füllung der Pyrolysezone mit groben Quarzsplittern. Will man schließlich 1,2-DHP (2) haben, dann isomerisiert man 1 an Kieselgel oder basischem Aluminiumoxid<sup>24)</sup>. Dazu kann man direkt das bei 600°C/0.7 mbar bzw. 590°C/1.0 mbar/Quarzfüllkörper gewonnene Gemisch einsetzen. 3 und 4 „überleben“ das Stehenlassen in konzentrierter Lösung und die Säulenchromatographie nicht.

Zur spektroskopischen Charakterisierung der Dihydropentalene 1–4 wurden 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR- und 100-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen. Die im Experimententeil beschriebenen Signalzuordnungen wurden durch homo- und heteronucleare Doppelresonanzen und durch INDOR-Experimente abgesichert.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: In CDCl<sub>3</sub>, Gerät AM 400 der Firma Bruker (CHCl<sub>3</sub>- bzw. CDCl<sub>3</sub>-Signale als interne Fixpunkte der  $\delta$ -Skalen). – Gaschromatogramme: HRGC 5160 mit Integrator SP 4240 der Firma Carlo Erba, 25-m-Kapillarsäule SE 52 mit Stickstoff als Trägergas. – GC/MS-Messungen: MAT 700 Ion Trap der Firma Finnigan. – Die MNDO-Rechnungen wurden an IBM-AT-Rechnern durchgeführt<sup>25)</sup>.

### Thermolyse von Cyclooctatetraen (8)

Ca. 0.3 g ( $\approx 3$  mmol) frisch destilliertes COT (8) werden pro Stunde im Stickstoffstrom in die Pyrolyseapparatur eingeführt. Der Druck beträgt dabei 0.7 bzw. 1.0 mbar (Tab. 1). Die elektrisch beheizte Pyrolysezone hat eine Länge von 30 cm bei einem Durchmesser von 20 mm. Sie wird gegebenenfalls mit groben Quarzsplittern locker gefüllt und auf 500, 550, 590, 600 bzw. 700°C (jeweils  $\pm 5^\circ\text{C}$ ) eingestellt (vgl. Tab. 1). Das Pyrolysat wird in einer in flüssigen Stickstoff getauchten Kühlfalle ausgefroren und danach mit gekühltem Lösungsmittel (*n*-Pentan oder CDCl<sub>3</sub>) aufgenommen. Die Zusammensetzung läßt sich durch Kapillar-GC/Ion Trap überprüfen. Für die quantitative Bestimmung ist dieses Verfahren jedoch weniger empfehlenswert, da sich erstens 3 und 4 unter den von uns untersuchten Bedingungen nicht trennen lassen, und da zweitens auch in der Säule noch Isomerisierungen stattfinden können. So zeigen sich gewisse Abweichungen in den durch GC und den durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmten Produktverhältnissen.

Zur präparativen Gewinnung von 1,5-DHP (1) pyrolysiert man bei 550–600°C/0.7 mbar oder bei 590°C/1.0 mbar/Quarzfüllkörper, nimmt in *n*-Pentan auf, läßt die Lösung zur Oligomerisierung

von 3 und 4 einige Stunden bei Raumtemp. stehen und trennt dann an einer Säule mit basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe III) den polymeren Anteil und die noch vorhandenen Verunreinigungen ( $\leq 16\%$ ) an COT/Styrol und dem langsamer laufenden, intensiv gelben 1,2-DHP (2) ab. Pro g Pyrolysat genügen ca. 50 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bei ganz hohen Reinheitsansprüchen muß die Chromatographie wiederholt werden. Die Ausbeute von 49–57% 1 im Rohpyrolysat sinkt dadurch zwar auf 30–40% ab, dennoch handelt es sich bei diesem Verfahren um eine sehr einfache und schnelle Methode zur Herstellung von 1.

**1,5-Dihydropentalen (1)**<sup>26)</sup>: Farblose, ölige Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.17 (m, 2H, 1-H, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 1.8 Hz<sup>27)</sup>, <sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> = 2.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>1,6</sub> = 1.8 Hz), 3.43 (m, 2H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 1.6 Hz), 5.94 (q, 1H, 4-H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 1.8 Hz), 6.04 (m, 1H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 1.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = <sup>4</sup>J<sub>1,6</sub> = 1.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>3,6</sub> = 1.0 Hz), 6.53 (m, 1H, 2-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 5.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 1.8 Hz), 6.57 (dtd, 1H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 5.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,3</sub> = 2.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>3,6</sub> = 1.0 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.3 (C-1), 47.7 (C-5), 114.7 (C-4), 119.8 (C-6), 127.0 (C-3), 141.7 (C-2), 150.1 (C-6a), 155.2 (C-3a).

Zur Herstellung von 2 isomerisiert man 1 oder einfacher das bei 500–600°C/0.7 mbar bzw. 590°C/1.0 mbar/Quarzfüllkörper aus COT gewonnene Gemisch an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>24)</sup>. Die Ausbeute beträgt je nach Reinheitsgrad 35–50%.

**1,2-Dihydropentalen (2)**<sup>26)</sup>: Farblose, ölige Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.65 (m, 2H, 1-H), 3.09 (m, 2H, 2-H), 5.92 (m, 1H, 6-H), 6.18 (dd, 1H, 4-H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 1.0 Hz), 6.81 (q, 1H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>4</sup>J<sub>3,6</sub> = 2.3 Hz), 6.87 (dm, 1H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 5.0 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.0 (C-1), 40.6 (C-2), 111.9 (C-4), 114.5 (C-6), 142.0 (C-3), 142.1 (C-5), 151.2 (C-6a), 153.9 (C-3a).

**1,4-Dihydropentalen (3) und 1,6-Dihydropentalen (4)**: Zur Gewinnung von 3 und 4 greift man am besten auf das Verfahren bei 590°C/1.0 mbar/Quarzfüllkörper zurück (Tab. 1). Da 3 und 4 auch in Lösung bei Raumtemp. sehr empfindlich sind, nimmt man den Kühlfalleninhalt nach der Pyrolyse bei  $-30^\circ\text{C}$  in *n*-Pentan oder CDCl<sub>3</sub> auf. Die absoluten Ausbeuten betragen 26% 3 und 12% 4. Die Halbwertszeit in ca. 10<sup>-1</sup> m Lösung erreicht unter diesen Bedingungen etwa 4 Wochen. 3 oligomerisiert etwas schneller als 4. Durch Lagerung bei 0–10°C unter <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Kontrolle und anschließender Flash-Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe III) kann man so das Verhältnis 3:4 zu Gunsten von 4 verändern. Alle Bemühungen, das aus der Pyrolyse stammende 1 zu entfernen, waren bisher nicht erfolgreich.

**1,4-Dihydropentalen (3)**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.05 (m, 4H, 1/4-H), 6.43 (dm, 2H, 2/5-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 5.0 Hz), 6.69 (dm, 2H, 3/6-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 5.0 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 35.8 (C-1,4), 129.6 (C-2,5), 133.5 (C-3,6), 152.8 (C-3a, 6a).

**1,6-Dihydropentalen (4)**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.09 (m, 4H, 1/6-H), 6.48 (dm, 2H, 2/5-H), 6.57 (dm, 2H, 3/4-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 5.3 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 37.3 (C-1,6), 127.6 (C-2,5), 135.5 (C-3,4), 150.8 (C-6a), 154.0 (C-3a).

### CAS-Registry-Nummern

1: 33284-11-6 / 2: 30294-54-3 / 3: 61771-84-4 / 4: 89654-25-1 / 5: 61771-83-3 / 6: 75759-55-6 / 8: 629-20-9

<sup>1)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907.

<sup>2)</sup> T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 865.

<sup>3)</sup> T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 249.

<sup>4)</sup> K. Hafner, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **82** (1970) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 892.

- <sup>5)</sup> P. J. van Vuuren, *Dissertation*, Cornell University, Ithaca, 1970; *Diss. Abstr.* **31B** (1971) 7201.
- <sup>6)</sup> M. S. Baird, C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2895.
- <sup>7)</sup> G. W. Klump, J. Stapersma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 670.
- <sup>8)</sup> U. H. Brinker, I. Fleischhauer, *Tetrahedron* **37** (1981) 4495.
- <sup>9)</sup> Vgl. U. H. Brinker, I. Fleischhauer, *Angew. Chem.* **92** (1980) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 304.
- <sup>10)</sup> J. Stapersma, I. D. C. Rood, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **38** (1982) 2201.
- <sup>11)</sup> U. H. Brinker, L. König, *Chem. Lett.* **1984**, 45.
- <sup>12)</sup> H. D. Martin, P. Pföhler, T. Urbanek, R. Walsh, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1415.
- <sup>13)</sup> H. D. Martin, T. Urbanek, P. Pföhler, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 964.
- <sup>14)</sup> D. Dudek, K. Glänzer, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 776, 788.
- <sup>15)</sup> H. D. Martin, T. Urbanek, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5532.
- <sup>16)</sup> J. J. Gajewski, C. J. Cavender, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1057.
- <sup>17)</sup> L. Eisenhuth, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5667.
- <sup>18)</sup> L. Eisenhuth, H. Hopf, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2635.
- <sup>19)</sup> N. Hanold, T. Molz, H. Meier, *Angew. Chem.* **94** (1982) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 917; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 2050.
- <sup>20)</sup> M. Jones jr., L. O. Schwab, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6549.
- <sup>21)</sup> L. T. Scott, M. Jones jr., *Chem. Rev.* **72** (1972) 181.
- <sup>22)</sup> Die Aufklärung des Reaktionsweges ist mit Hilfe einer Isotopenmarkierung möglich; Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>23)</sup> Zu den Isomerisierungen der Dihydropentalene vgl. A. Pauli, H. Kolshorn, H. Meier, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1611, nachstehend.
- <sup>24)</sup> Vgl. H. Meier, A. Pauli, P. Kochhan, *Synthesis* **1987**, 573.
- <sup>25)</sup> Trotz wesentlich längeren Rechenzeiten im Vergleich zu Großrechnern, bewährt sich dieses Vorgehen, weil wir gleichzeitig an mehreren Rechnern (ausgehend von unterschiedlichen Startgeometrien) kompetitiv Geometrieoptimierungen durchführen konnten.
- <sup>26)</sup> Identifizierung durch Vergleich mit authentischem Präparat.
- <sup>27)</sup> Angegeben sind die Beträge von Kopplungskonstanten, die größer als 1 Hz sind.

[100/87]