

Isomerisierung der Dihydropentalene und Umsetzung mit Tetracyanethylen

Alfred Pauli, Heinz Kolshorn und Herbert Meier*

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

Eingegangen am 27. März 1987

Zwischen den sechs isomeren Dihydropentalenen **1**–**6** existieren eine Reihe von H-Verschiebungen (Schema 1), die in Gasphasen-pyrolysen untersucht werden. Der thermodynamisch kontrollierte irreversible Ausgang aus den Gleichgewichten von **1**–**6** führt über 1-Vinylfulven (**14**) zu Styrol (**15**). Präparativ nützlich ist besonders die katalytische Isomerisierung zwischen 1,5-DHP (**4**) und 1,2-DHP (**1**) bei Raumtemperatur. Die Umsetzung der Dihydropentalene mit Tetracyanethylen liefert bei **1** das [2+2]-Addukt **24**, bei **3** und **5** die [4+2]-Addukte **25** bzw. **26** und bei **4** das doppelte [4+2]-Addukt **22**. **2** und **6** lassen sich unter Blitzpyrolyse-Bedingungen mit TCNE nicht absangen.

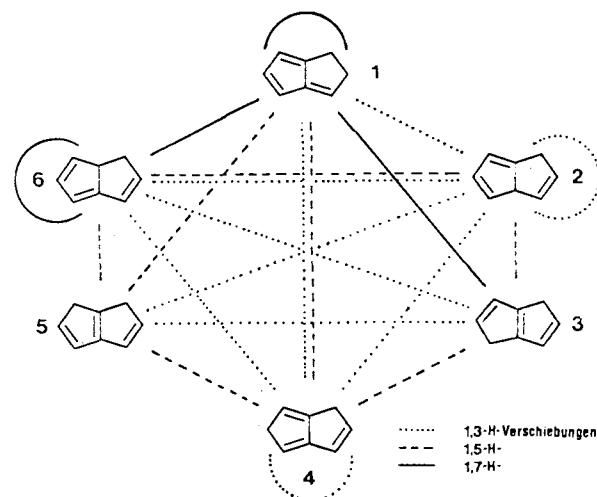
In der voranstehenden Arbeit¹⁾ wurde bereits die Isomerisierung der Dihydropentalene (DHP) mehrfach angesprochen. Man hat es dabei mit einer sowohl energetisch wie geometrisch eng begrenzten Region der C₈H₈-Energiehyperfläche zu tun, auf der die Querverbindungen durch die in Schema 1 eingezeichneten H-Verschiebungen gegeben sind. Aus den 1,3-, 1,5- und 1,7-H-Verschiebungen ragen diejenigen 1,5-H-Verschiebungen heraus, die einen cyclischen Übergangszustand besitzen, also thermisch erlaubte, suprafacial ablaufende pericyclische 1,5-H-Verschiebungen repräsentieren. Es ist bekannt, daß solche Prozesse am Cyclopentadien-System mit niedrigen Aktivierungsschwellen ablaufen²⁾. Im Schema 1 sind das die gestrichelt gezeichneten Isomerisierungswege 2 ⇌ 3 ⇌ 4 ⇌ 5 ⇌ 6 ⇌ 2. Bei diesem Cyclus wandert ein H-Atom schrittweise um einen der beiden Fünfringe herum. Ausgeschlossen bleibt dabei nur die Bildung von 1,2-DHP (1). Alle zu 1 führenden Reaktionskanäle sollten über energiereichere Sattelpunkte der Hyperfläche ablaufen. Bei Blitzpyrolysen mit hoher thermischer Anregung muß man selbstverständlich auch mit solchen Prozessen rechnen. Die Klassifizierung in 1,*n*-H-Verschiebungen mit *n* = 3, 5, 7 ist dabei nur formal zu verstehen; d.h. diese Wege sollen auch diradikalische Prozesse einschließen, die hier oft wahrscheinlicher sind als etwa konzertierte antarafaciale H-Verschiebungen.

Man kennt verschiedene synthetische „Eingänge“ in das Schema 1: Eliminierungs-, Substitutions- und Umlagerungsreaktionen. Bei der letzten Kategorie spielt das mesomeriestabilisierte Diradikal 7 eine wichtige Rolle. Es steht in direktem genetischem Zusammenhang mit Cyclooctatetraen, Semibullvalen und Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octa-3,7-dien^{3–8}. Eine für Radikale naheliegende 1,2-H-Verschiebung führt zu 1,3a-DHP (7 → 2). Bei den Eingängen über Carbene bzw. Carbenoide^{9–12} hat man im Vergleich zu den Hochtemperatur-Pyrolysen niedrigere Anregungsenergien, was der Bil-

Isomerization of Dihydropentalenes and Reaction with Tetracyanoethylene

The six isomeric dihydropentalenes **1**–**6** are connected by various H-shifts (Scheme 1), which are investigated in gas phase pyrolyses. Thermodynamic control leads irreversibly from the equilibria between **1**–**6** to styrene (**15**) via 1-vinylfulvene (**14**). The catalytic isomerization 1,5-DHP (**4**) \rightleftharpoons 1,2-DHP (**1**) at room temperature is of special preparative interest. Reaction of the dihydropentalenes with tetracyanoethylene yields the [2+2] adduct **24** of **1**, the [4+2] adducts **25** and **26** of **3** and **5**, respectively, and the double [4+2] adduct **22** of **4**. **2** and **6** cannot be trapped with TCNE under flash pyrolysis conditions.

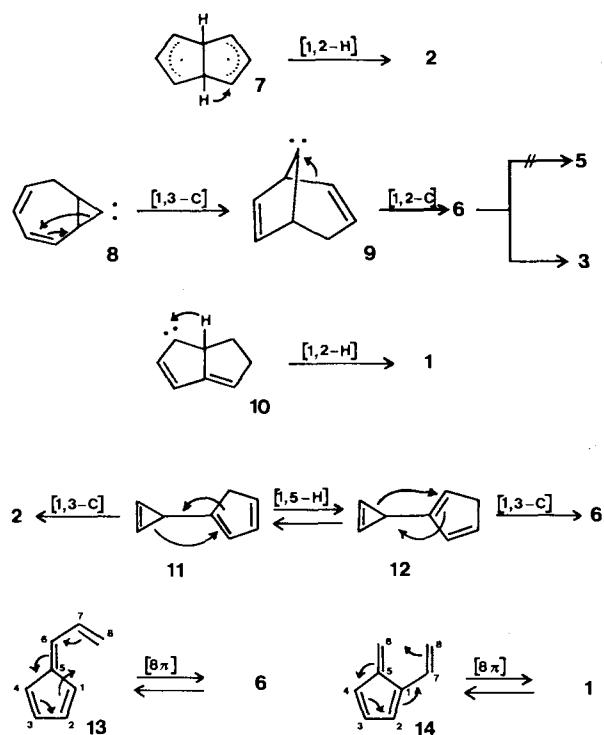
Schema 1



dung und Lebensdauer von **2** und **6** zugute kommen kann – arbeitet man dabei jedoch im basischen Medium, so sind Isomerisierungen durch Deprotonierung/Protonierung möglich. Der dabei beschrittene Weg kann vom thermischen Isomerisierungsweg abweichen. Als Beispiel sei die Sequenz **8** → **9** → **6** → **3** angeführt⁹⁾. Ein Eingang auf der „thermodynamischen Seite“ des Isomerisierungsschemas 1 wird von Hopf durch die Umlagerung des Carbens **10** in **1** angegeben¹³⁾. Als unmittelbare Vorstufen kommen außer kurzlebigen (diradikalischen) Spezies auch abgesättigte Moleküle in Betracht, wie z.B. die Cyclopropenylcyclopentadiene **11** bzw. **12**, die nach Art der Vinylcyclopropen-Cyclopentadien-Umlagerung **2** und **6** bilden können¹⁴⁾. Von besonderem Interesse sind die Valenzisomerisierungen der Vinylfulvene. Während der [8π]-Prozeß von 6-Vinylfulven (**13**) zu **6** bekannt ist¹⁵⁾, wird in dieser Arbeit über das

1-Vinylfulven (**14**) und seinen genetischen Zusammenhang mit **1** berichtet.

Schema 2



Zur Untersuchung der thermischen Isomerisierungsprozesse im Schema 1 sind wir zunächst von 1,2-DHP (**1**) ausgegangen. Abb. 1 zeigt die Produktverteilung bei der Flüssypyrolyse (0.7 mbar, 500–800°C).

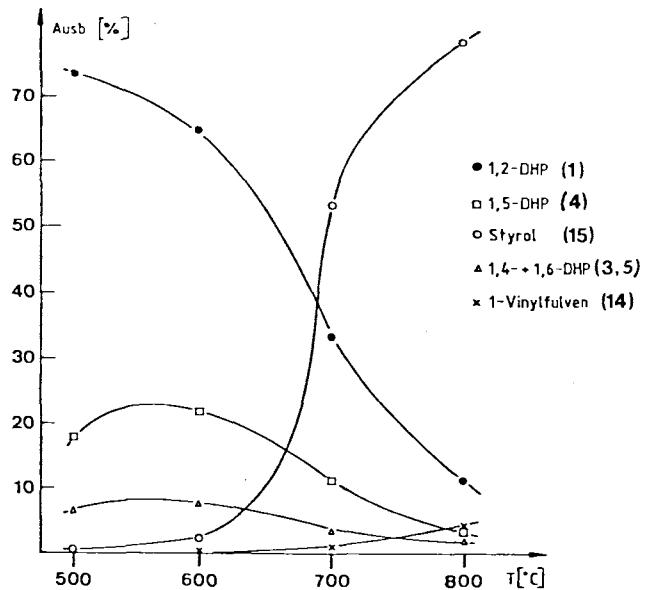


Abb. 1. Prozentuale Produktverteilung der C₈H₈-Isomeren bei der Flüssypyrolyse von 1,2-Dihydropentalen (**1**) im Temperaturintervall von 500–800°C

Es fällt auf, daß mit steigender Temperatur die Styrolbildung stetig zunimmt, wobei der entscheidende Anstieg bei ca. 650°C einsetzt. Styrol (**15**) ist die energieärmste C₈H₈-Verbindung, das sog. Stabilomere. Es bildet sich vornehmlich bei thermodynamischer Kontrolle. Der irreversible „Ausgang“ aus dem Schema 1 vollzieht sich durch den Isomerisierungsweg **1** → **14** → **15**. Mit Hilfe der MNDO-Rechnung¹⁶⁾ ergibt sich das in Abb. 2 wiedergegebene Energieprofil.

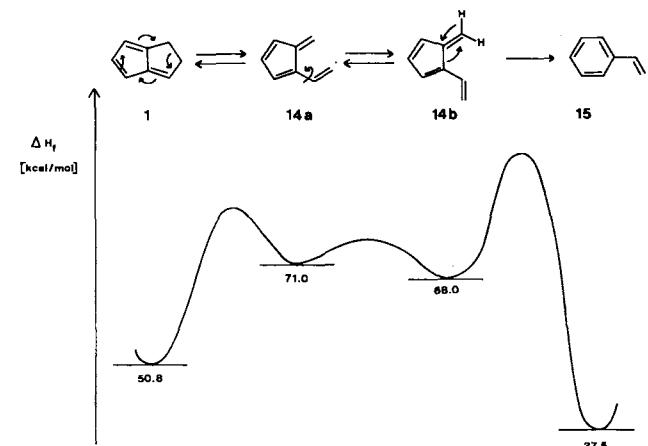


Abb. 2. Bildungsenthalpien von **1**, **14a**, **14b** und **15** (berechnet nach MNDO-Methode¹⁶⁾) und schematisches Energieprofil der Isomerisierung **1** → **15**

Es gelang uns dabei, die langgesuchte Zwischenstufe **14** ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch zu identifizieren. Das 1-Vinylfulven **14a, b**, ein „Secopentalen“, ist eine Verbindung, die bei Raumtemperatur nur in Lösung untersucht werden kann, da beim Abziehen des Lösungsmittels eine spontane Polymerisation einsetzt. Die bei Gasphasen-Pyrolyse-Bedingungen maßgebliche Rückreaktion **14a** → **1** wird in Lösung nicht beobachtet.

An den vermutlich diradikalisch ablaufenden [6π + 2σ]-Prozeß schließt sich eine Ringerweiterung vom Typ Fulven → Benzol¹⁷⁾ an. Unter Blitz-Vakuum-Thermolyse-Bedingungen läßt sich **14** bis zu einer relativen Ausbeute von 70% anreichern (Tab. 1). Offensichtlich bedarf es für die Umlagerung **14** → **15** einer höheren oder mehrmaligen thermischen Anregung.

Tab. 1. Prozentuale Produktverteilung der gebildeten C₈H₈-Isomeren bei der Blitz-Vakuum-Pyrolyse von 1,2-Dihydropentalen (**1**) bei 10⁻² mbar

Temp. [°C]	Thermolyseprodukte (%)				
	14	15	4	3 und 5	
700	68	6	20	6	
740	69	5	21	5	
800	58	10	28	4	
1000	15	75	7	3	
1200	17	74	8	1	

Der Anteil an den Dihydropentalen-Isomeren **3** – **5** wird besonders hoch bei kinetischer Kontrolle, also jeweils im unteren Temperaturbereich bei der Flüssypyrolyse und bei der

Blitzpyrolyse. Das Maximum wird bei ca. 600 bzw. 800°C durchlaufen (vgl. Abb. 1 und Tab. 1). Es dominiert stets das 1,5-DHP (4). Für die Isomeren 3 und 5 erhält man im Kapillar-GC (SE 52/25 m, isotherm 20°C) nur einen Peak; ¹H-NMR-spektroskopisch stellt man jedoch fest, daß das Verhältnis 3:5 immer ziemlich genau 2:1 beträgt.

Geht man bei der Pyrolyse von 1,5-DHP (4) aus, dann beobachtet man ganz analog das Auftreten von 1, 3 und 5 und die bei rund 600°C einsetzende Styrolbildung¹⁸⁾. Bei 650°C/2 mbar beträgt das Verhältnis 1:3:5 = 60:28:12. Der Anteil an 3 und 5 ist etwas höher als bei der Thermolyse von 1. Das steht in gutem Einklang mit den in Schema 1 eingezeichneten pericyclischen 1,5-H-Verschiebungen 4 → 3 und 4 → 5. Von 1 aus existieren solche Prozesse, wie eingangs schon erwähnt, nicht. Wegen der irreversiblen Styrolbildung ist eine rein thermische Äquilibrierung 1 ⇌ 4 schwierig.

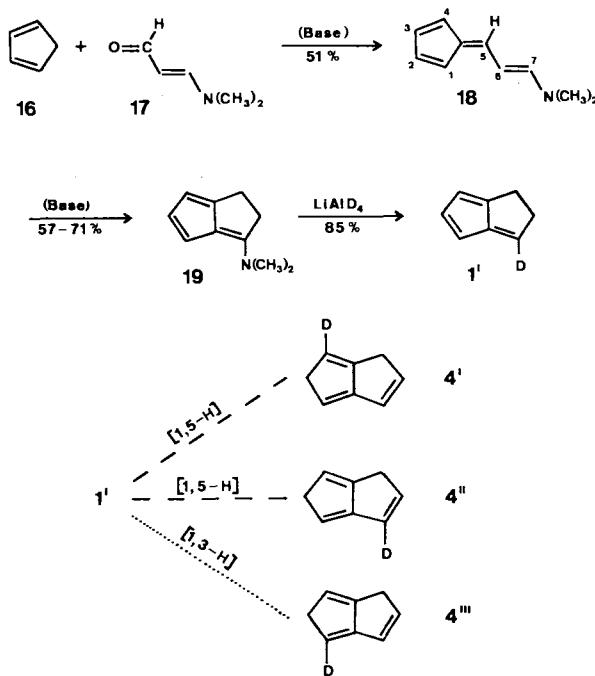
Das Gleichgewicht läßt sich jedoch katalytisch an basischem Al₂O₃ einstellen. Dadurch ist eine sehr einfache Synthese von 1,2-DHP (1) aus Cyclooctatetraen möglich¹⁹⁾.



84 : 16

Das Verhältnis entspricht einem ΔG_{298}° -Wert von 1 kcal/mol zu Gunsten von 1,2-DHP (1). Bei den berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f° ¹⁾ liegt 1,5-DHP (4) um 1.1 kcal/mol unter 1. Das ist jedoch kein Widerspruch, da erstens die Entropie ΔS° berücksichtigt werden muß, und zweitens bei so kleinen Enthalpieunterschieden $\Delta\Delta H^{\circ}$ der Fehler der semiempirischen Quantenmechanik ins Gewicht fällt.

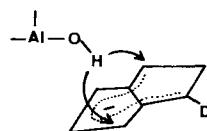
Schema 3



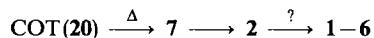
Die Frage, nach welchem Mechanismus sich die katalytische Isomerisierung vollzieht, wurde mittels eines Deuterierungsexperiments untersucht. 3-Deutero-1,2-dihydro-

pentalen (1') läßt sich gezielt mit der Hafner-Synthese²⁰⁾ von 1,2-DHP gewinnen, wenn man die Abspaltung der Dimethylaminogruppe 19 → 1' mit LiAlD₄ vornimmt.

Bei den direkten Reaktionswegen 1 ⇌ 4 kommen nach Schema 1 zwei 1,5-H-Verschiebungen (---) und eine 1,3-H-Verschiebung (···) in Betracht. Die Deuterium-Markierung erlaubt eine eindeutige Entscheidung; von den drei Isotopomeren 4', 4'' und 4''' im Schema 3 wird ausschließlich 4' gefunden. Aus dem Schema 1 geht hervor, daß zusätzlich eine ganze Reihe von zwei- oder mehrstufigen Prozessen für die Äquilibrierung von 1' und 4' erwogen werden müssen. Ein einheitlicher Ablauf ist für 1 → 2 → 4'' und für 1 → 6 → 4'' zu entnehmen. Die Beteiligung der symmetrischen Spezies 3 oder 5 müßte zu Gemischen von 4' und 4'' bzw. 4'' und 4''' führen; 4'' und damit zwei- oder mehrstufige Prozesse sind jedoch innerhalb der Nachweisgrenze auszuschließen. Natürlich sagt das Markierungsexperiment nichts über den genauen Mechanismus der katalytischen Umwandlung 1' ⇌ 4' aus. Der Begriff 1,5-H-Verschiebung ist auch hier nur formal zu verstehen. Naheliegend ist eine katalytische Deprotonierung/Protonierung:



Bei den thermischen oder katalytischen Isomerisierungen von 1 und 4 können keinerlei Hinweise auf die Bildung von 1,3a-DHP (2) und 1,6a-DHP (6) gewonnen werden. Diese beiden Isomeren liegen energetisch so ungünstig¹⁾, daß ihre Beteiligung an Gleichgewichten ohnehin spektroskopisch nicht erfassbar ist. Möglicherweise ist jedoch auch ihre Lebensdauer unter Blitzpyrolyse-Bedingungen sehr gering. Zur Untersuchung dieser Fragestellung haben wir einen „Eingang“ in das Isomerisierungsschema 1 über 2 gewählt. Wie in der voranstehenden Arbeit ausgeführt¹⁾, bietet sich dazu die Thermolyse von Cyclooctatetraen (20) mit einer anschließenden Abfangreaktion an.

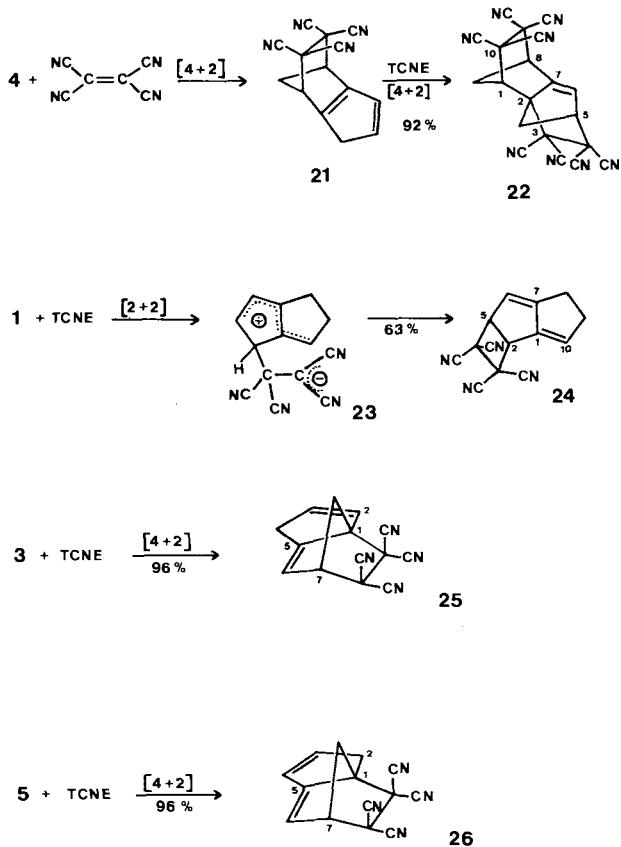


Als Abfangreagenz haben wir Tetracyanethylen (TCNE) gewählt. Mit 1,5-DHP (4) reagiert es in einer Domino-Diels-Alder-Reaktion, bei der in der ersten [4+2]-Cycloaddition ein neues Cyclopentadien-System (21) entsteht, das sich mit einem zweiten TCNE umsetzt. Der bevorzugte Angriff erfolgt so, daß sich die Cyangruppen aus dem Weg gehen. Es entsteht ein sterisch einheitliches Bisaddukt 22. Bei den übrigen Dihydropentalenen sind nur Monoaddukte zu erwarten.

HOMO und LUMO von TCNE liegen beide energetisch sehr tief, so daß man grundsätzlich mit normalen Diels-Alder-Reaktionen rechnen muß²¹⁾. Ein Blick auf die HOMO-Energien der Dihydropentalene¹⁾ zeigt, daß für die HOMO (DHP)–LUMO (TCNE)-Wechselwirkung die Energieaufspaltung in der Reihe 3, 5, 4, 1 zunimmt. Der

daraus resultierende Trend für die Reaktivitätsabstufung wird auch durch die HOMO-Koeffizienten¹⁾ nicht wesentlich verändert. Tatsächlich beobachtet man bei **3** und **5** schon bei 0°C nahezu quantitative [4+2]-Cycloadditionen (Schema 4).

Schema 4



Überraschend ist das Verhalten von 1,2-DHP (**1**). Es reagiert bei Raumtemperatur ebenfalls spontan mit TCNE. Dabei entsteht jedoch ein [2+2]-Addukt. Die abweichende Periselektivität von **1** lässt sich über eine dipolare Zwischenstufe **23** erklären, bei der positive wie negative Ladung mesomeriestabilisiert sind. Die Reaktivität von **1** erinnert an die [2+2]-Cycloadditionen von TCNE mit elektronenreichen Alkenen²²⁾. Bei **1** handelt es sich um ein Fulven-System, das im Cyclopentadien-Ring eine hohe Elektronendichte besitzt²³⁾. Der große Orbitalkoeffizient von C-4 im HOMO¹⁾ erklärt die primäre C-C-Verknüpfung. Auch aus sterischen Gründen ist die C-4=C-5-Doppelbindung die günstigste 2π-Komponente in **1**. Die Dihydropentalen-Isomeren **2** und **6** können bei der COT-Pyrolyse mit TCNE nicht abgefangen werden. Offensichtlich entsteht 1,3a-DHP (**2**) mit soviel Überschußenergie, daß sich sofort eine Isomerisierung anschließt. Der Weg **2** → **3** entspricht, wie oben schon erwähnt, einer suprafacitalen 1,5-H-Verschiebung mit niedriger thermischer Aktivierung.

Die Beteiligung von **6** könnte prinzipiell einen zweiten Produktkanal für die Styrolbildung eröffnen: **6** → **13** → **15**. Mit der Einführung von unabhängig synthetisiertem 6-Vi-

nylfulven (**13**)²⁴⁾ könnten wir das jedoch ausschließen. **13** isomerisiert zwar unter thermodynamischer Kontrolle zu Styrol (**15**), es wird aber wieder der Weg über **1** und **14** beschritten²⁵⁾.

Außer den hier betrachteten Isomerisierungen beobachtet man bei Gasphasen-Pyrolysen in der C₈H₈-Reihe noch Fragmentierungen, insbesondere die Bildung von Benzol: C₈H₈ → C₆H₆ + C₂H₂. Wenn man die Zahl der Wandstöße in der Pyrolysezone gering hält, spielen diese Prozesse auch bei höheren Temperaturen nur eine untergeordnete Rolle.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In KBr, Beckman Acculab 4, Perkin-Elmer 221 und 281B. — ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: In CDCl₃ bzw. CD₃COCD₃, Geräte WH 90 und AM 400 der Firma Bruker. — Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, MAT 711 und CH7A der Firma Varian. — 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. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

Synthese der Ausgangsverbindungen: **1**^{1,19)}, **4**^{1,19)}, **13**²⁴⁾. NMR-Daten **1**¹⁾, **4**¹⁾. 6-Vinylfulven (**13**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.53 (dq, ²J_{8,8} = 1.5 Hz²⁶⁾, ³J_{7,8(cis)} = 10.0 Hz, ⁴J_{6,8} = 0.6 Hz, 1H, 8-H), 5.63 (dq, ²J_{8,8} = 1.5 Hz, ³J_{7,8(trans)} = 16.8 Hz, ⁴J_{6,8} = 0.9 Hz, 1H, 8-H), 6.21 (dt, ³J_{3,4} = 5.1 Hz, ⁴J_{2,4} = ⁵J_{1,4} = 1.7 Hz, 1H, 4-H), 6.48 (dt, ³J_{1,2} = 5.1 Hz, ⁴J_{1,3} = ⁵J_{1,4} = 1.7 Hz, 1H, 1-H), 6.53 (m, 2H, 2,3-H), 6.76 (dm, ³J_{6,7} = 11.5 Hz, 1H, 6-H), 6.95 (ddd, ³J_{7,8(trans)} = 16.8 Hz, ³J_{7,8(cis)} = 10.0 Hz, ³J_{6,7} = 11.5 Hz, 1H, 7-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 118.5 (C-8), 124.9/125.5/132.2/133.5/134.2/137.1 (C-1,2,3,4,6,7), 146.3 (C-5).

Das Einatmen von 6-Vinylfulven oder von Dihydropentalenen sollte tunlichst vermieden werden, da diese leicht flüchtigen Verbindungen physiologisch nicht unbedenklich sind.

Flußpyrolysen

Die Thermolyse werden bei 500, 600, 700 und 800°C, wie für Cyclooctatetraen beschrieben¹⁾, ohne Quarzfüllkörper durchgeführt. Die Produktverteilung wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Dieses Verfahren ist genauer als die Kapillargaschromatographie (SE 52, 25 m, isotherm 20°C), da auch auf der Kapillarsäule noch Isomerisierungen möglich sind: Die Produktverteilung geht aus Abb. 1 hervor.

Blitz-Vakuum-Pyrolyse von 1,2-Dihydropentalen (1**)**: 312 mg (3.0 mmol) **1** werden innerhalb von 5–7 h bei 10⁻² mbar Eigen-druck durch die Pyrolyseapparatur geschickt. Die beheizte Zone ist 30 cm lang und hat einen Querschnitt von 20 mm. Die Temperatur wird dabei auf 700, 740, 800, 1000, 1200 ± 10°C eingestellt. Der Inhalt der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle wird ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert (Tab. 1). Zur Gewinnung von **14** arbeitet man am besten bei 700–740°C. Die auf den Umsatz von 32–35% bezogene Ausbeute von **14** beträgt 68–69%. Wegen der großen Empfindlichkeit wird die Verbindung ohne weitere Reinigung spektroskopisch untersucht.

1-Vinylfulven (14**)**: ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.)²⁷⁾: δ = 5.12 (dd, ²J_{8,8} = 1.5 Hz, ³J_{7,8(cis)} = 11.0 Hz, 1H, 8-H), 5.50 (dd, ²J_{8,8} = 1.5 Hz, ³J_{7,8(trans)} = 17.5 Hz, 1H, 8-H), 5.89 (m, 1H, 6-H), 6.06 (m, 1H, 6-H), 6.19 (m, 1H, 4-H), 6.45 (m, 1H, 3-H), 6.55 (ddd, ³J_{7,8(trans)} =

17.5 Hz, $^3J_{7,8(cis)} = 11.0$ Hz, $^5J_{7,6} = 1.0$ Hz, 1H, 7-H), 6.59 (m, 1H, 2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -50°C): $\delta = 113.8$ (C-8), 122.3 (C-6), 125.3 (C-4), 127.8 (C-2), 129.4 (C-7), 133.0 (C-3), 133.2 (C-1), 150.0 (C-5). — MS (Ion Trap): m/z (%) = 104 (100, M^{+*}), 78 (18, M — $\text{C}_2\text{H}_2^{+*}$) 51 (31, C_4H_5^+).

3-Deuterio-1,2-dihydropentalen (1')²⁸: Eine Mischung von 35.0 g (0.53 mol) frisch destilliertem, monomerem Cyclopentadien (16) und 49.6 g (0.505 mol) 3-(Dimethylamino)-2-propenal (17)^{30,31} wird in 50 ml wasserfreiem Ethanol bei -10°C bis 0°C unter Stickstoffatmosphäre und Röhren mit einer ebenfalls unter Stickstoff hergestellten Natriummethylet-Lösung aus 13.0 g (0.565 mol) Natrium und 200 ml wasserfreiem Ethanol versetzt. Nach eintägigem Stehenlassen bei Raumtemp. nutzt man den entstandenen kristallinen Niederschlag ab, wäscht ihn mit 120 ml Petrolether ($60-90^\circ\text{C}$) und kocht ihn mit 300 ml Petrolether ($60-90^\circ\text{C}$)/100 ml Ethanol und 12 g Aktivkohle aus. Man filtriert heiß und führt die Kristallisation nach der Bildung der ersten Keime bei -20°C durch. Der Filterrückstand wird nochmals mit ca. 100 ml Petrolether ($60-90^\circ\text{C}$)/Ethanol (3:1) ausgekocht und wie oben behandelt. Die vereinigten Niederschläge werden aus Petrolether ($60-90^\circ\text{C}$)/Ethanol (3:1) umkristallisiert. Die Ausbeute an (E)-6-[2-(Dimethylamino)-ethenyl]fulven (18) beträgt bei diesem Vorgehen 38 g (51%). Schmp. 72°C (Lit.²⁹ Schmp. 71–73°C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)²⁷: $\delta = 2.96$ (s, 6H, CH_3), 5.71 (t, $^3J_{6,7(trans)} = 3^3J_{5,6(s-trans)} = 12.3$ Hz, 1H, 6-H), 6.25 (ddd, $^3J_{4,3} = 4.7$ Hz, $^4J_{4,2} = 1.5$ Hz, $^5J_{4,1} = 2.0$ Hz, 1Hz, 4-H), 6.34 (ddd, $^3J_{3,4} = 4.7$ Hz, $^3J_{3,2} = 2.2$ Hz, $^3J_{3,1} = 1.4$ Hz, 1H, 3-H), 6.46 (m, $^3J_{2,1} = 4.9$ Hz, $^3J_{2,3} = 2.2$ Hz, $^4J_{2,4} = 1.5$ Hz, $^5J_{2,5} = 1.4$ Hz, 1H, 2-H), 6.60 (m, $^3J_{1,2} = 4.9$ Hz, $^4J_{1,3} = 1.4$ Hz, $^5J_{1,4} = 2.0$ Hz, 1H, 1-H), 6.75 (d, $^3J_{6,7} = 12.3$ Hz, 1H, 7-H), 6.93 (d, $^3J_{5,6} = 12.3$ Hz, 1H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)³²: $\delta = 40.7$ (CH_3 , bei 22.6 MHz geringfügig verbreitetes Signal, bei 100 MHz starke Verbreiterung infolge des relativ langsamem Austauschs der Methylgruppen und der bei der höheren Meßfrequenz höheren Koaleszenztemperatur), 98.0 (C-6), 115.8 (C-1), 123.7 (C-4), 124.7 (C-3), 127.5 (C-2), 134.0 (C-4a), 143.4 (C-5), 152.0 (C-7).

Eine Lösung von 10.0 g (68 mmol) 18 in 100 ml frisch destilliertem Piperidin wird 1.5–2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand in Ether mit Aktivkohle behandelt, filtriert und aus Ether umkristallisiert. Der Filterrückstand kann noch einmal mit Ether extrahiert werden, um einen zweiten Produktanteil zu gewinnen. Die Ausb. an 3-(Dimethylamino)-1,2-dihydropentalen (19) beträgt 5.7–7.1 g (57–71%). Schmp. 121–122°C (gelbe Nadeln) (Lit.²⁰ Schmp. 121–122°C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.91$ (td, $^3J_{1,2} = 4.8$ Hz, $^4J_{1,6} = 1.1$ Hz, 2H, 1-H), 3.13 (t, $^3J_{2,1} = 4.8$ Hz, 2H, 2-H), 3.20 (s, 3H, CH_3), 3.32 (s, 3H, CH_3), 5.91 (dd, $^3J_{6,5} = 2.4$ Hz, $^4J_{6,1} = 1.1$ Hz, 1H, 6-H), 6.21 (d, $^3J_{4,5} = 4.4$ Hz, 1H, 4-H), 6.68 (dd, $^3J_{5,4} = 4.4$ Hz, $^3J_{5,6} = 2.4$ Hz, 1H, 5-H)³³. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.9$ (C-1), 38.7 (C-2), 41.1 (CH₃), 41.5 (CH₃), 106.3 (C-6), 107.3 (C-4), 122.4 (C-3a), 129.4 (C-5), 147.5 (C-6a), 163.6 (C-3).

Zu einer Lösung von 1.0 mg (6.8 mmol) 19 in 250 ml wasserfreiem Ether wird unter Röhren bei 0°C eine Suspension von 0.84 g (20 mmol) LiAlD₄ in 25 ml Ether gegeben. Nach ca. 45 min wird vorsichtig hydrolysiert. Die klare, intensive gelbe Lösung wird dekantiert und das Lösungsmittel bei -25°C abgezogen. Der ölige Rückstand wird in n-Pantan aufgenommen und an einer Säule (50 × 2 cm) mit basischem Al₂O₃ (Aktivitätsstufe III) mit n-Pantan chromatographiert. Die erste Fraktion enthält die (bei überschüssigem LiAlD₄) entstehenden Dideuteriotetrahydropentalene³⁴. Die nachfolgende intensiv gelbe Fraktion wird mit n-Pantan/Ether (10:1) eluiert. Man isoliert 600 mg (85%) 3-Deuterio-1,2-dihydropentalen (1'). Sdp. 15°C/0.01 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.65$ (m, 2H, 1-H), 3.09 (m, 2H, 2-H), 5.92 (m, 1H, 6-H), 6.18 (m, 1H, 4-

H), 6.87 (m, 1H, 5-H), — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.0$ (C-1), 40.7 (C-2), 111.8 (C-4), 114.3 (C-6), 142.3 (C-5), 143.3 (t, $^1J = 25$ Hz, C-3), 151.6 (C-6a), 153.2 (C-3a).

Katalytische Isomerisierung 1' \rightleftharpoons 4'

Die Gleichgewichtseinstellung an Al₂O₃ wird wie für die nichtdeuterierten Verbindungen durchgeführt¹⁹. Das Verteilungsverhältnis von 84% 1' und 16% 4' wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

6-Deuterio-1,5-dihydropentalen (4'): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.07$ (m, 2H, 1-H), 3.33 (m, 2H, 5-H), 5.83 (m, 1H, 4-H), 6.56 („s“, 2H, 2-H und 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.2$ (C-1), 47.6 (C-5), 114.8 (C-4), 120.0 (t, $^1J = 25$ Hz, C-6), 126.8 (C-3), 142.2 (C-2), 155.0 (C-3a), 150.0 (C-6a).

Die chemischen Verschiebungen von 4' sind bei der Gleichgewichtszusammensetzung gegenüber reinem 4¹¹ infolge des intermolekularen Anisotropieeffektes teilweise erheblich verschoben. Hinzu kommt der Isotopeneffekt durch die Deuterierung.

Cycloadditionen mit Tetracyanethylen (TCNE)

Zu einer konzentrierten bis gesättigten Lösung von 256 mg (2.0 mmol) TCNE in Chloroform oder Essigsäure-ethylester tropft man bei Raumtemp. unter Röhren eine Lösung von 104 mg (1.0 mmol) 1,5-DHP (4) bzw. 208 mg (2.0 mmol) 1,2-DHP (1) in 10 ml n-Pantan. (Im Fall von 1 kann man beim Zutropfen der intensiv gelben Lösung direkt auf das Verschwinden der gelben Farbe titrieren.) Man lässt noch einige Stunden weiterröhren, zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, nimmt den Rückstand in wenig Essigsäure-ethylester oder Aceton auf und versetzt die Lösung mit n-Pantan, bis eine leichte Trübung auftritt. Dann lässt man das Addukt im Kühlschrank über Nacht auskristallisieren. (Einen weiteren Anteil gewinnt man durch Einengen der Mutterlauge.)

Tetracyclo[6.2.1.1^{2,5}.0^{2,7}]dodec-6-en-3,4,4,9,9,10,10-octacarbonitril (22): Ausb. 330 mg (92%), Zersetzung beginnt oberhalb von 210°C. — IR (KBr): 3000 cm^{-1} , 2250, 1470, 1450, 1280, 1215, 1010, 900, 670. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3)²⁷: $\delta = 2.41$ (ddd, 1H, 12-H), 2.83 (td, 1H, 11-H), 3.03 (dd, 1H, 12-H), 3.85 (dt, 1H, 11-H), 4.70 (m, 1H, 8-H), 4.73 (m, 1H, 1-H), 4.75 (td, 1H, 5-H), 6.98 (dm, 1H, 6-H); $^2J_{11,11'} = 15.0$ Hz, $^2J_{12,12'} = 12.0$ Hz, $^3J_{5,6} = 3.5$ Hz, $^3J_{5,12} = 3^3J_{5,12'} = 1.8$ Hz, $^3J_{1,11} = 3^3J_{8,11} = 1.8$ Hz, $^4J_{6,12} = 1.0$ Hz, $^4J_{6,8} = 0.7$ Hz, $^4J_{1,8} = 0.7$ Hz, $^6J_{5,11} = 0.5$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3SOCD_3): $\delta = 41.3$ (C-11), 47.1/47.5/48.9/49.7 (C-3,4,9,10), 49.6 (C-12), 51.07/51.11 (C-1,8), 58.2 (C-5), 70.0 (C-2), 111.0/111.2/111.5/111.6/111.9/112.1/112.6/112.7 (acht CN-Gruppen), 132.2 (C-6), 151.2 (C-7). — FD-MS: $m/z = 360$ (M^{+*}).

$\text{C}_{20}\text{H}_{8}\text{N}_8$ (360.3) Ber. C 66.7 H 2.2 N 31.1
Gef. C 66.9 H 2.1 N 30.2

Tricyclo[5.3.0.0^{2,5}]deca-1(10),6-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril (24): Ausb. 293 mg (63%), Zers.-P. 140°C. — IR (KBr): 2920 cm^{-1} , 2250, 1610, 1415, 1435, 1300, 1250, 995, 980, 905, 895, 795. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3)²⁷: $\delta = 2.61$ (m, 2H, 8-H), 3.00 (m, 2H, 9-H), 4.56 (dq, 1H, 2-H), 4.81 (dm, 1H, 5-H), 5.54 („s“, 1H, 6-H), 6.14 („s“, 1H, 10-H); $^2J_{2,5} = 7.0$ Hz, $^3J_{9,10} = 2.5$ Hz, $^3J_{5,6} = 2.0$ Hz, $^4J_{2,10} = 2.0$ Hz, $^5J_{2,9} = 2.0$ Hz, $^5J_{5,8} = 2.0$ Hz, $^5J_{5,10} = 1.0$ Hz, $^5J_{6,9} = 1.0$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3)³²: $\delta = 23.4$ (C-8), 39.0 (C-9), 41.5/42.7 (C-3,4), 43.7 (C-2), 60.9 (C-5), 110.8/111.2/112.8/112.9 (vier CN-Gruppen), 113.8 (C-6), 131.9 (C-10), 150.6 (C-1), 167.5 (C-7).

Abfangreaktion mit TCNE

Die Thermolyse von Cyclooctatetraen wird, wie beschrieben¹, bei 550°C/0.7 mbar durchgeführt. In die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle bringt man TCNE, gelöst in Essigsäure ein: 1.28 g (10 mmol) auf 860 mg (≈ 8.27 mmol) Pyrolysat. An der Glaswand

haftendes Pyrolysat wird mit auf -30°C gekühltem Chloroform heruntergespült. Man läßt die klare Lösung mehrere Tage im Kühl-schrank bei -10°C stehen und saugt die gebildeten Kristalle ab. Es handelt sich um das Bisaddukt **22**. Der in der Mutterlauge noch vorhandene Rest von **22** kann durch Einengen oder bei der anschließenden Säulenchromatographie erhalten werden. Dazu löst man den Rückstand aus der Mutterlauge in Petrolether ($50-80^{\circ}\text{C}$)/ Essigsäure-ethylester (1:3) und chromatographiert an Kieselgel (120 \times 3 cm). Mit diesem Lösungsmittelgemisch werden die Addukte in der Reihenfolge **22**, **25**, **26** eluiert, wobei **25** und **26** sehr ähnlich laufen, so daß Mischfraktionen nicht zu vermeiden sind. Insgesamt isoliert man 1.55 g **22**, 340 mg **25** und 160 mg **26**. Auf die Zusammensetzung des Pyrolysats bezogen (90% Umsatz, 4:3:5 = 63:22:10)¹⁾ entspricht das den Ausbeuten 92% **22** und jeweils 96% **25** und **26**. Der geringe Anteil von **1** ($\leq 5\%$)¹⁾ im Pyrolysat macht sich in der Abspaltung nicht bemerkbar. Genauso werden keine Addukte von **2** und **6** erhalten.

Tricyclo[5.2.1.0^{1,5}]deca-2,5-dien-8,8,9,9-tetracarbonitril (25): Zers.-P. 145°C . — IR (KBr): 2985 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{olef.}}$ —H-Valenzschw.), 2920 ($\text{C}_{\text{ges.}}$ —H-Valenzschw.), 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschw.), 1620 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschw.). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{COCD}_3$, 1:1)²⁷⁾: δ = 1.89 (dd, 1 H, 10-H), 2.08 (dd, 1 H, 10-H), 2.93 (m, 2 H, 4-H), 3.97 (m, 1 H, 7-H), 5.84 (m, 1 H, 2-H), 6.02 (m, 1 H, 6-H), 6.34 (dt, 1 H, 3-H); $^2J_{10,10'} = 11.0$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.0$ Hz, $^3J_{6,7} = 3.0$ Hz, $^3J_{3,4} = 2.3$ Hz, $^3J_{7,10} = 1.8$ bzw. 1.5 Hz, $^4J_{2,4} = 2.5$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.0$ Hz, $^5J_{2,6} = 1.0$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): δ = 32.8 (C-10), 48.1 (C-9), 48.1 (C-8), 52.6 (C-4), 60.8 (C-7), 81.5 (C-1), 112.4/113.17/113.21/114.1 (vier CN-Gruppen), 124.2/126.1/144.6 (C-2,3,6), 157.6 (C-5). — FD-MS: m/z = 232 (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4$ (232.2) Ber. C 72.4 H 3.5 N 24.1
Gef. C 72.2 H 3.2 N 24.5

Tricyclo[5.2.1.0^{1,5}]deca-3,5-dien-8,8,9,9-tetracarbonitril (26): Zers.-P. 145°C . — IR (KBr): 2985 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{olef.}}$ —H-Valenzschw.), 2920 ($\text{C}_{\text{ges.}}$ —H-Valenzschw.), 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschw.), 1610 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschw.). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{COCD}_3/\text{CDCl}_3$, 1:1)²⁷⁾: δ = 1.84 (dd, 1 H, 10-H), 2.03 (dm, 1 H, 10-H), 2.71 (m, 2 H, 2-H), 4.02 (m, 1 H, 7-H), 5.78 (dm, 1 H, 6-H), 6.15 (dt, 1 H, 3-H), 6.40 (dt, 1 H, 4-H); $^2J_{10,10'} = 11.5$ Hz, $^3J_{3,4} = 5.5$ Hz, $^3J_{6,7} = 3.0$ Hz, $^3J_{2,3} = 2.0$ Hz, $^3J_{7,10} = 1.5$ und 1.5 Hz, $^4J_{2,4} = 2.5$ Hz, $^5J_{3,10} = 1.0$ Hz. — FD-MS: m/z = 232 (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4$ (232.2) Ber. C 72.4 H 3.5 N 24.1
Gef. C 72.2 H 3.2 N 24.5

CAS-Registry-Nummern

1: 30294-54-3 / 1': 108593-23-3 / 2: 75759-55-6 / 3: 61771-84-4 / 4: 33284-11-6 / 4': 108593-24-4 / 5: 89654-25-1 / 6: 61771-83-3 / 13: 7301-19-1 / 14: 108593-21-1 / 16: 542-92-7 / 17: 692-32-0 / 18: 108593-22-2 / 19: 30294-52-1 / 22: 108593-25-5 / 24: 108593-26-6 / 25: 108593-27-7 / 26: 108593-28-8 / TCNE: 670-54-2

- ¹⁾ H. Meier, A. Pauli, H. Kolshorn, P. Kochhan, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1607, voranstehend.
- ²⁾ C. W. Spangler, *Chem. Rev.* **76** (1976) 187, und dort zitierte Arbeiten.
- ³⁾ H.-D. Martin, T. Urbanek, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5532.
- ⁴⁾ D. Dudek, K. Glänzer, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 776, 788.
- ⁵⁾ L. A. Paquette, R. K. Russel, R. E. Winegard jr., *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1713.
- ⁶⁾ J. Meinwald, D. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5877; J. Meinwald, H. Tsuruta, *ibid.* **91** (1969) 5877.
- ⁷⁾ H. E. Zimmermann, J. D. Robbins, J. Schantl, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5878.
- ⁸⁾ M. Jones jr., L. O. Schwab, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6549.
- ⁹⁾ M. S. Baird, C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2895.
- ¹⁰⁾ U. H. Brinker, I. Fleischhauer, *Tetrahedron* **37** (1981) 4495; *Angew. Chem.* **92** (1980) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 304.
- ¹¹⁾ U. H. Brinker, L. König, *Chem. Lett.* **1984**, 45.
- ¹²⁾ S. Murahashi, K. Okumura, T. Naota, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2466.
- ¹³⁾ L. Eisenhuth, H. Hopf, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2635; *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5667.
- ¹⁴⁾ J. Stapersma, I. D. C. Rood, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **38** (1982) 2201.
- ¹⁵⁾ J. J. Gajewski, C. J. Cavender, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1057.
- ¹⁶⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907.
- ¹⁷⁾ M. L. Heffernan, A. J. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 120.
- ¹⁸⁾ Vgl. Lit.⁴⁾ und Lit.¹⁴⁾.
- ¹⁹⁾ H. Meier, A. Pauli, P. Kochhan, *Synthesis* **1987**, 573.
- ²⁰⁾ K. Hafner, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **82** (1970) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 892.
- ²¹⁾ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.
- ²²⁾ J. K. Williams, D. W. Wiley, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2210.
- ²³⁾ Vgl. dazu auch A. Pauli, H. Meier, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1617, nachstehend.
- ²⁴⁾ M. Neuenschwander, D. Meuche, H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta* **46** (1963) 1760.
- ²⁵⁾ Vgl. dazu Lit.¹⁵⁾.
- ²⁶⁾ Bei den Kopplungskonstanten sind stets die Beträge angegeben.
- ²⁷⁾ Signalzuordnungen mit Hilfe von homonuclearer Doppelresonanz und INDOR-Experimenten.
- ²⁸⁾ Modifizierte Arbeitsvorschrift nach Lit.^{20,29)}.
- ²⁹⁾ R. Kaiser, *Dissertation* Techn. Hochschule Darmstadt, 1972.
- ³⁰⁾ F. Wille, F. Knörr, *Chem. Ber.* **85** (1952) 841.
- ³¹⁾ D. Bürgi, A. Sterchi, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 2195.
- ³²⁾ Signalzuordnung mit Hilfe von heteronuclearer Doppelresonanz.
- ³³⁾ Die temperaturabhängige Protonenresonanzmessung (90 MHz, CDBr_3 , 28–70°C) liefert eine Koaleszenztemperatur von 35°C für die beiden N-Methylgruppen. Daraus läßt sich ein ΔG^* -Wert von 16 kcal/mol für die Rotation um die C-7 $\cdots\text{N}$ -Bindung abschätzen.
- ³⁴⁾ Vgl. Lit.²³⁾.

[101/87]