

# Thermische Cycloadditionen von 1,2-Dihydropentalen

Herbert Meier\*, Alfred Pauli und Heinz Kolshorn

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

Eingegangen am 27. Juni 1988

**Keywords:** Cycloadditions / 1,2-Dihydropentalene

1,2-Dihydropentalen (**1**) ist ein gekreuzt konjugiertes  $6\pi$ -Elektronensystem, das in thermischen Cycloadditionen als  $2\pi$ -,  $4\pi$ - oder  $6\pi$ -Komponente fungieren kann. Es werden die Additionen an Tetraphenylcyclopentadienon (**1+2**→**3**), *N*-Phenylmaleinimid (**1+4**→**5**) und Tropon (**1+6**→**8** bzw. **10**) beschrieben. Auf der Basis von MNDO-Rechnungen werden Peri-, Regio- und Stereoselektivität anhand von primären und sekundären Orbitalwechselwirkungen diskutiert.

## Thermal Cycloadditions of 1,2-Dihydropentalene

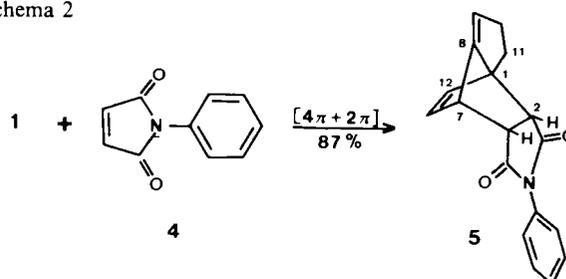
1,2-Dihydropentalene (**1**) is a cross-conjugated  $6\pi$ -electron system, that can act in thermal cycloaddition processes as a  $2\pi$ ,  $4\pi$ , or  $6\pi$  component. The addition reactions with tetraphenylcyclopentadienone (**1+2**→**3**), *N*-phenylmaleimide (**1+4**→**5**) and tropone (**1+6**→**8** and **10**, respectively) are described. On the basis of MNDO calculations peri-, regio-, and stereoselectivity are discussed by regarding primary and secondary orbital interactions.

Von den sechs isomeren Dihydropentalenen<sup>1)</sup> ist 1,2-Dihydropentalen (**1**) am energieärmsten<sup>1,2)</sup>; gleichzeitig bietet sein Pentafulven-Teilstück drei unterschiedliche Möglichkeiten für thermische Cycloadditionen: **1** kann als suprafaciale  $2\pi$ -,  $4\pi$ - oder  $6\pi$ -Komponente fungieren. Vor kurzem haben wir über eine einfache Synthese von **1** und über seine nicht-konzertierte  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition mit Tetracyanethylen berichtet<sup>1–3)</sup>. Dabei reagiert selektiv die C-4=C-5-Doppelbindung von **1**. Dieselbe Beobachtung macht man bei der thermisch erlaubten  $[2\pi + 4\pi]$ -Cycloaddition mit Tetraphenylcyclopentadienon (**2**). **1** besitzt im Cyclopentadien-Ring durch die negative Partialladung eine relativ große Elektronendichte. Außer dem ziemlich hoch liegenden HOMO bei  $-8.85$  eV verfügt es aber auch über ein tiefliegendes LUMO bei  $-0.48$  eV<sup>4)</sup>, so daß prinzipiell elektronenarme und elektronenreiche Cycloadditionspartner in Frage kommen. Die reaktiven Zentren C-4 und C-5 zeichnen sich nicht nur durch geringe sterische Behinderung, sondern auch durch große Orbitalkoeffizienten aus. Das gilt insbesondere für das HOMO (vgl. Abb. 1), so daß bei der Grenzorbitaltheorie der  $[2\pi + 4\pi]$ -Cycloaddition die Wechselwirkung HOMO (1,2-DHP)–LUMO (Dien) entscheidend ist<sup>5–7)</sup>. Mit **2** als elektronenarmem Dien mit tiefliegendem LUMO erhält man das *endo*-Addukt **3** (Schema 1). 6,6-Dimethyl- und 6,6-Diphenylpentafulven reagieren mit 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon analog<sup>8)</sup>. Zur Aufklärung von Konstitution und Stereochemie von **3** wurden

umfangreiche Kernresonanzuntersuchungen durchgeführt (homonukleare Doppelresonanz, INDO-R-Differenzspektroskopie, Deuterium-Markierung<sup>9,10)</sup>.

Auch für Diels-Alder-Reaktionen, bei denen **1** als Dien reagiert, empfiehlt es sich, elektronenarme Dienophile mit niedrig liegendem LUMO einzusetzen. Die HOMO (1,2-DHP)–LUMO (Dienophil)-kontrollierte Reaktion findet in **1** an den Zentren C-4 und C-6a statt, die im HOMO die größten Orbitalkoeffizienten besitzen. Als Beispiel wurde die Cycloaddition mit *N*-Phenylmaleinimid (**4**) untersucht (Schema 2). Die Aufklärung der Konstitution und Stereochemie des *endo*-Addukts **5** erfolgte mit hetero- und homonuklearer Doppelresonanz und NOE-Experimenten. Einstrahlung in 2-H bewirkt z. B. einen positiven Kern-Overhauser-Effekt bei dem *syn*-ständigen Proton an C-11, was die *endo*-Konfiguration beweist.

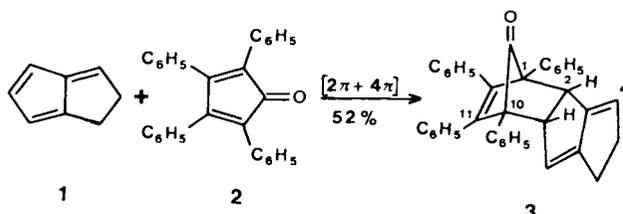
Schema 2



Am interessantesten ist das Verhalten von 1,2-Dihydropentalen (**1**) als  $6\pi$ -Komponente. Als Reaktionsbeispiel haben wir die Umsetzung von **1** mit Cycloheptatrienon (**6**) untersucht, das im Primärschritt als  $4\pi$ -Komponente agiert. In Abb. 1 sind die berechneten Grenzorbitale von **1** und **6** wiedergegeben.

Betrachtet man nur HOMO und LUMO von **1** und **6** und dabei ausschließlich die primären Orbitalwechselwirkungen an den reaktiven Zentren, dann sollte eine *peri*-selektive Cycloaddition mit **1** als  $4\pi$ - und **6** als  $6\pi$ -Kom-

Schema 1



ponente die größte Wahrscheinlichkeit haben. Bezieht man weitere Orbitale ein<sup>12,13</sup>) und berücksichtigt zusätzlich sekundäre Orbitalwechselwirkungen, dann verändert sich das Bild: Die [6+4]-Cycloaddition mit **1** als 6 $\pi$ -Komponente gewinnt an Wahrscheinlichkeit. Allein mit dem dritten Term der Klopman-Salem-Gleichung<sup>6,7)</sup>, der Orbitalkoeffizienten, Resonanzintegrale und die energetische Aufspaltung der in Wechselwirkung tretenden Orbitale beinhaltet, läßt sich bezüglich der Periselectivität jedoch keine definitive Entscheidung treffen, da die Stabilisierungsenergien für die beiden Varianten der [6+4]-Cycloaddition ähnliche Werte annehmen. Sowohl **1** als auch **6** sind Moleküle mit einem

permanenten Dipolmoment<sup>14,15)</sup>, das bei der Bildung des Übergangszustands nicht vernachlässigt werden darf; der Ladungsterm in der Klopman-Salem-Gleichung<sup>6,7)</sup> könnte somit die ausschlaggebende Rolle spielen.

Wesentlich einfacher als die Periselectivität sind nach den Orbitalen aus Abb. 1 die Regioselectivität und die Stereoselectivität zu beurteilen. Grundsätzlich existieren die vier in Schema 3 angegebenen Möglichkeiten A–D.

$\pi_3$  (HOMO) und  $\pi_2$  (NHOMO) von **1** haben an den reaktiven Zentren C-3 und C-4 die umgekehrte lokale Symmetrie wie  $\pi_5^*$  (LUMO) und  $\pi_6^*$  (NLUMO) von **6** an C-2 und C-5. Damit bleiben im wesentlichen die Wechselwirkungen zwischen  $\pi_5^*$  (LUMO) und  $\pi_6^*$  (NLUMO) von **1** und  $\pi_4$  (HOMO) und  $\pi_3$  (NHOMO)<sup>16)</sup> von **6**.

Schema 4

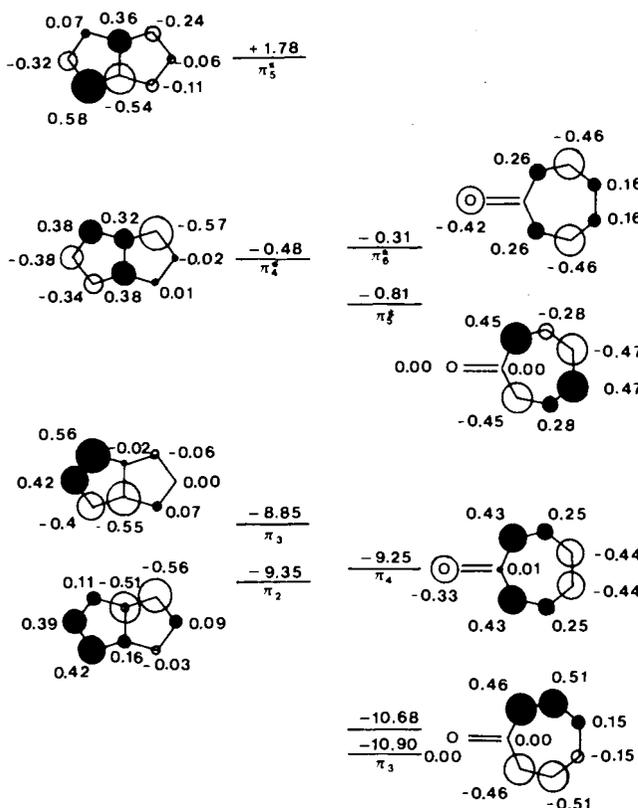
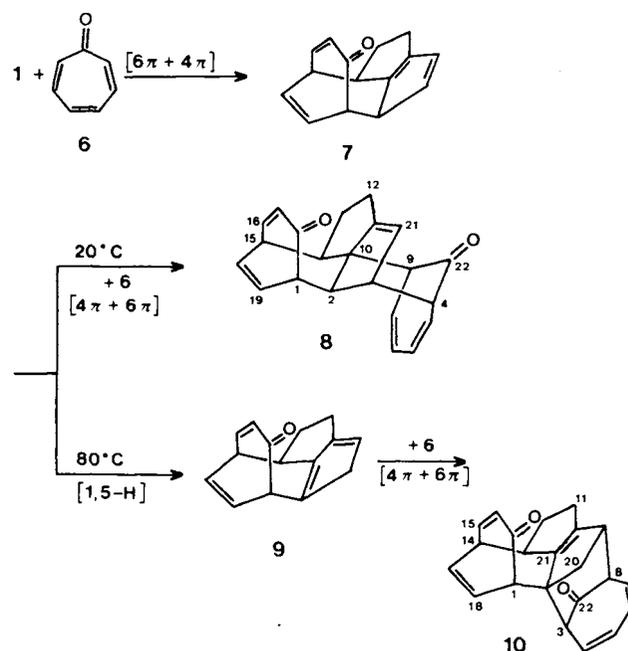
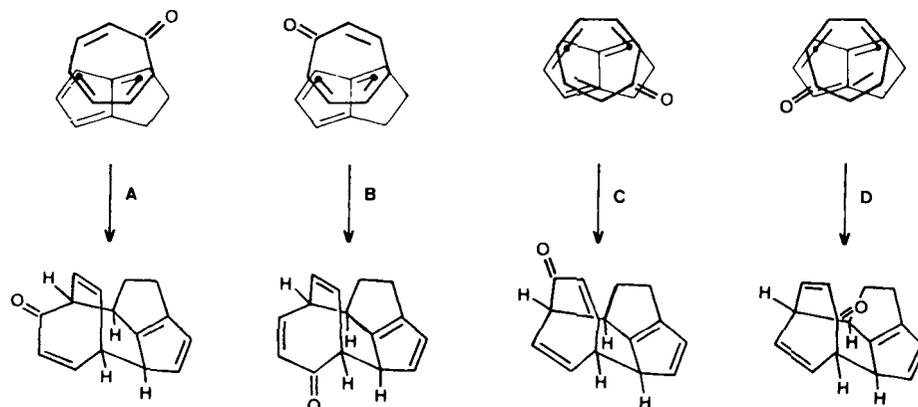


Abb. 1. Nach der MNDO-Methode<sup>11)</sup> berechnete Orbitale von 1,2-Dihydropentalen (**1**) und Cycloheptatrienon (**6**)

In allen vier Fällen stimmen die Phasenbeziehungen an den reaktiven Zentren. Eine Unterscheidung zwischen den Wegen A–D ist durch die sekundären Orbitalwechselwirkungen möglich. Bei A und B sind die – wie Modellbe-

Schema 3



trachtungen und auch schon Schema 3 zeigen — aus räumlichen Gründen sehr gering, nicht so bei C und D, wo insbesondere zwischen C-7 von **6** und C-6a von **1** eine enge räumliche Nachbarschaft gegeben ist. Diese Positionen zeichnen sich bei allen vier betrachteten Orbitalen durch große Orbitalkoeffizienten aus; nur bei D stimmt jedoch das Vorzeichen der Wellenfunktionen, wodurch die Stabilisierungsenergie für den Übergangszustand erheblich vergrößert wird. Die Berücksichtigung weiterer Orbitale (HOMO, LUMO) ändert daran nichts. Die Alternative bei der Regioselektivität (A/C oder B/D) und die Alternative bei der Stereoselektivität (B oder D) werden also zugunsten von D entschieden. Das steht im Einklang mit dem Experiment, nach dem ausschließlich der Weg D beschritten wird (Schema 4). Dieses Verhalten von **1** erinnert an die von Houk und Mitarbeitern<sup>17)</sup> studierte Umsetzung von Pen-

tafulvenen mit Tropon. Von der beschriebenen [6+4]-Cycloaddition abweichende Primärschritte, die durch eine nachfolgende pericyclische Reaktion **7** ergeben, sind danach wenig plausibel<sup>17)</sup>.

**7** enthält einen Cyclopentadienring und kann mit **6** erneut eine [4+6]-Cycloaddition eingehen, wobei dann **6** zwangsläufig die 6 $\pi$ -Komponente darstellt. Bei Raumtemperatur isoliert man in 68proz. Ausbeute das Addukt **8**. Erwärmt man auf 80 °C, dann geht **7** zunächst eine thermisch erlaubte, suprafaciale 1,5-H-Verschiebung zu **9** ein, bevor mit **6** das zu **8** isomere 1:2-Addukt **10** gebildet wird. Eine thermische Isomerisierung **8**→**10** kann ausgeschlossen werden.

Zur Strukturklärung von **8** und **10** wurden zahlreiche homo- und heteronukleare Doppelresonanzen und NOE-Experimente durchgeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

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

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **8** (bez. auf TMS als int. Standard)

	$\delta$ -Werte, Signalmultiplizitäten in CDCl <sub>3</sub>	Signalmultiplizitäten in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	Kopplungskonstanten (Beträge in Hz)
1-H	3.13	ddd	3 <sub>J</sub> (19) = 8.0, 3 <sub>J</sub> (2) = 5.0, 4 <sub>J</sub> (20) = 4 <sub>J</sub> (17) = 1.5
2-H	2.98	d	3 <sub>J</sub> (1) = 5.0, 3 <sub>J</sub> (3) < 1.0
3-H	3.28	t	3 <sub>J</sub> (4) = 3.5, 3 <sub>J</sub> (21) = 3.0, 3 <sub>J</sub> (2) < 1.0
4-H	3.32	dt	3 <sub>J</sub> (5) = 7.5, 3 <sub>J</sub> (3) = 3.5, 4 <sub>J</sub> (9) = 3.5
5-H	5.70	dd	3 <sub>J</sub> (6) = 11.5, 3 <sub>J</sub> (4) = 7.5
6-H	6.09	dd	3 <sub>J</sub> (5) = 11.5, 3 <sub>J</sub> (7) = 7.5
7-H	6.02	dd	3 <sub>J</sub> (8) = 11.0, 3 <sub>J</sub> (6) = 7.5
8-H	5.65	dd	3 <sub>J</sub> (7) = 11.0, 3 <sub>J</sub> (9) = 7.5
9-H	3.03	dd	3 <sub>J</sub> (8) = 7.5, 4 <sub>J</sub> (4) = 3.5
10	—	—	—
11	—	—	—
12-H	2.21/2.21	m/m	3 <sub>J</sub> (13) = 10.0, 4 <sub>J</sub> (21) = 2.5
13-H	2.03/2.53	m/m	2 <sub>J</sub> = 14.0, 3 <sub>J</sub> (12) = 10.0, 3 <sub>J</sub> (14) = 8.0
14-H	2.03	m	3 <sub>J</sub> (15) = 5.5, 3 <sub>J</sub> (13) = 8.0
15-H	3.17	ddd	3 <sub>J</sub> (16) = 9.0, 3 <sub>J</sub> (20) = 8.0, 3 <sub>J</sub> (14) + 5.5, 4 <sub>J</sub> (17) = 1.5
16-H	6.89	dd	3 <sub>J</sub> (17) = 12.0, 3 <sub>J</sub> (15) = 9.0
17-H	5.89	dd	3 <sub>J</sub> (16) = 12.0, 4 <sub>J</sub> (1) = 4 <sub>J</sub> (15) = 1.5
18	—	—	—
19-H	5.98	ddd	3 <sub>J</sub> (20) = 10.0, 3 <sub>J</sub> (1) = 8.0
20-H	6.16	ddd	3 <sub>J</sub> (19) = 10.0, 3 <sub>J</sub> (15) = 8.0, 4 <sub>J</sub> (1) = 1.5
21-H	5.09	m	3 <sub>J</sub> (3) = 3.0, 4 <sub>J</sub> (12) = 2.5
22	—	—	—

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **10** (CDCl<sub>3</sub>, bez. auf TMS als int. Standard)

	$\delta$ -Werte und Signal-Multiplizitäten	Kopplungskonstanten (Beträge in Hz)
1-H	3.15	dd
2-H	—	—
3-H	3.33	ddd
4-H	5.66	m
5-H	6.10 <sup>a)</sup>	m
6-H	6.04 <sup>a)</sup>	m
7-H	5.67	dd
8-H	3.17	ddd
9-H	2.89	dd
10-H	—	—
11-H	2.05/2.19	m/m
12-H	1.66/2.19	dq/m
13-H	2.81	m
14-H	3.26	ddd
15-H	6.56	dd
16-H	6.01	dd
17-H	—	—
18-H	5.88	ddd
19-H	6.37	dd
20-H	1.39/2.07	ddt/d
21-H	—	—
22-H	—	—

<sup>a)</sup> Evtl. vertauschen.

Umsetzung von 1,2-Dihydropentalen (**1**) mit Tetraphenylcyclopentadienon (**2**): Die Lösung von 0.380 g (3.5 mmol) **1** und 1.405 g (7.0 mmol) **2** in 20 ml wasserfreiem THF wird unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 4 d ist die Reaktion beendet. Man entfernt das Solvens im Rotationsverdampfer, löst den Rückstand in möglichst wenig Petrolether (50–80 °C)/Toluol (1:3) und chromatographiert ihn mit diesem Lösungsmittelgemisch an einer Kieselgelsäule (80 × 3.5 cm). Es lassen sich 0.890 g (52%) *1,10,11,12-Tetraphenyltetracyclo[8.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>]trideca-3,7,11-trien-13-on* (**3**) isolieren. Farblose Kristalle, Schmp. 198 °C (Zers.). — IR (CDCl<sub>3</sub>): 3055 cm<sup>-1</sup>, 2915, 1765, 1600, 1495, 1440, 1075, 1030, 1005, 815. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.48 (m, 2H, <sup>2</sup>J = -18.0 Hz, 6-H), 2.80 (m, 2H, <sup>2</sup>J = -19.6 Hz, 5-H), 3.98 (dq, 1H, <sup>3</sup>J<sub>2,9} = 7.6 Hz, 2-H), 4.58 (bd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>8,9} = 3.2 Hz, 9-H), 5.56 (bs, 1H, 4-H), 5.58 (bs, 1H, 8-H), 6.70 (m, 4H, arom. H), 6.92 (m, 6H, arom. H), 7.39 (m, 10H, arom. H). An Fernkopplungen beobachtet man vor allem die homoallylischen Kopplungen <sup>5</sup>J<sub>2,5} = <sup>5</sup>J<sub>6,9} = 2.2 Hz. Zur eindeutigen Signalzuordnung wurde neben homonuklearen Doppelresonanzen und INDOR-Experimenten in CDCl<sub>3</sub> und in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> noch eine gezielte Deuterierung in 4-Position durchgeführt<sup>9)</sup>. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.7 (C-6), 37.2 (C-5), 40.9 (C-9), 58.4 (C-2), 66.4/66.6 (C-1, 10), 116.6 (C-8), 124.1 (C-4), 126.4/126.5/127.0/127.0/127.1/127.1/127.2/127.2/128.1/128.1/128.1/129.7/130.2/130.2/130.6/130.7 (aromat. CH), 135.0/135.2/135.2/135.5 (quart. arom. C), 141.0/142.2 (C-11, 12), 154.4/164.2 (C-3, 7), 201.4 (C-13). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 488 (3, M<sup>+</sup>), 460 (3, [M - CO]<sup>+</sup>), 384 (34, [M - C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>), 383 (100, [M - CO - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 356 (17, [M - C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> - CO]<sup>+</sup>), 178 (46, [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>), 104 (20, [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>).</sub></sub></sub></sub>

C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>O (488.6) Ber. C 91.0 H 5.8 O 3.3  
Gef. C 91.2 H 5.2 O 3.6

Umsetzung von **1** mit *N*-Phenylmaleinimid (**4**): 0.570 g (5.5 mmol) **1** und 1.000 g (6.0 mmol) **4** werden bei Raumtemp. in 50 ml Benzol ca. 7 d gerührt. Man entfernt das Benzol im Rotationsverdampfer

und kristallisiert den festen Rückstand aus *n*-Pentan/Chloroform (25:1) um. Ausb. 1.325 g (87%) *4*-Phenyl-4-azatetracyclo-[5.4.2.0<sup>1,8</sup>.0<sup>2,6</sup>]trideca-8,12-dien-3,5-dion (**5**), Schmp. 144°C. — IR (KBr): 2920 cm<sup>-1</sup>, 1690, 1480, 1360, 1170, 750. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.15 (ddd, 1H, <sup>2</sup>J = -14.5 Hz, 11-H, *syn* zu Imid), 2.34 (ddd, 1H, 11-H), 2.74 (m, 2H, 10-H), 3.08 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>2,6</sub> = 7.5 Hz, 2-H), 3.60 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 4.5 Hz, 6-H), 3.83 (dt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>7,13</sub> = 1.5 Hz, 7-H), 4.79 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 2.0 Hz, 9-H), 6.34 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>7,12</sub> = 1.5 Hz, 12-, 13-H), 7.13 (m, 2H, *o*-H, Ph), 7.34 (m, 1H, *p*-H, Ph), 7.41 (m, 2H, *m*-H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.9 (C-11), 37.5 (C-10), 42.0 (C-6), 49.0 (C-2), 49.5 (C-7), 69.6 (C-1), 105.3 (C-9), 126.6 (C<sub>o</sub>, Ph), 128.5 (C<sub>p</sub>, Ph), 129.0 (C<sub>m</sub>, Ph), 132.1 (C<sub>i</sub>, Ph), 135.0/138.1 (C-12, 13), 158.9 (C-8), 175.6/175.8 (C-3, 5). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 277 (25, M<sup>+</sup>), 173 (12, [M - C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>), 104 (100, [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>), 91 (14, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH]<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (277.3) Ber. C 78.0 H 5.5 N 5.1 O 11.5  
Gef. C 77.8 H 5.6 N 5.1 O 11.8

#### Umsetzung von **1** mit Cycloheptatrienon (**6**)

a) *Bei Raumtemperatur*: 0.490 g (4.7 mmol) **1** in 100 ml *n*-Pentan werden bei Raumtemp. mit 1.060 g (10 mmol) **6**, gelöst in 100 ml trockenem Ether, versetzt. Nach ca. 30 d ist die Reaktion beendet. Man entfernt das Solvens im Rotationsverdampfer und kristallisiert den Rückstand aus *n*-Pentan/Chloroform (20:1) um. Ausb. 0.970 g (68%) Hexacyclo[13.3.2.1<sup>3,11</sup>.1<sup>4,9</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>10,14</sup>]docosa-5,7,11(21),16,19-pentaen-18,22-dion (**8**), farblose Kristalle; Schmp. 156°C. — IR (KBr): 3020 cm<sup>-1</sup>, 2930, 1690, 1635, 1180, 1165, 845, 720, 700. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.7 (C-12), 34.7 (C-13), 38.7/42.9/45.9/54.8/59.0/59.5/59.9 (C-1,2,3,4,9,14,15), 63.2 (C-10), 118.6 (C-21), 126.8/127.1/128.5/128.6 (C-5,6,7,8), 129.7 (C-19), 135.0/135.1 (C-17,20), 147.7 (C-16), 158.3 (C-11), 198.0 (C-18), 207.4 (C-22). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 316 (5, M<sup>+</sup>), 210 (34, [M - C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>), 104 (100, [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (316.4) Ber. C 83.5 H 6.4  
Gef. C 83.8 H 6.4

b) *In siedendem Benzol*: Die Lösung von 0.490 g (4.7 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Benzol wird unter Rückfluß erhitzt. Portionsweise gibt man ca. 1.06 g (10 mmol) **6** hinzu, bis nach DC-Kontrolle (Kieselgel/Toluol) alles **1** umgesetzt ist (Reaktionszeit rund 2 d). Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisiert den Rückstand aus *n*-Pentan/Chloroform (20:1) um. Ausb. 1.15 g (76%) Hexacyclo[12.3.2.1<sup>2,9</sup>.1<sup>2,13</sup>.1<sup>3,8</sup>.0<sup>10,21</sup>]docosa-4,6,10(21),15,18-pentaen-17,22-dion (**10**), farblose Kristalle; Schmp. 181°C (Zers.). — IR (KBr): 3020 cm<sup>-1</sup>, 2955, 2840, 1700, 1630, 1310, 1265, 1180, 1150, 860, 800, 690. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.8 (C-11), 32.7 (C-12), 40.4 (C-20), 41.5 (C-14), 43.7 (C-13), 45.7 (C-9), 54.9 (C-2), 55.0 (C-3), 56.6 (C-1), 57.4 (C-8), 125.1 (C-18), 125.6/126.7/

128.3/128.4 (C-4,5,6,7), 133.5 (C-16), 138.4 (C-19), 147.3 (C-15), 149.7 (C-10), 151.5 (C-21), 196.0 (C-17), 206.8 (C-22). Die Zuordnung beruht auf einer Reihe von heteronuklearen Doppelresonanzen und auf einer gezielten Deuterierung an C-13 durch Verwendung von in 3-Stellung deuteriertem 1,2-Dihydropentalen<sup>9)</sup>. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 316 (42, M<sup>+</sup>), 210 (98, [M - C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>), 193 (35), 182 (39), 165 (52), 153 (39), 141 (25), 130 (47), 115 (53), 107 (100), 104 (45, [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (316.4) Ber. C 83.5 H 6.4 O 10.1  
Gef. C 83.2 H 6.4 O 10.4

#### CAS-Registry-Nummern

1: 30294-54-3 / 2: 479-33-4 / 3: 116026-89-2 / 4: 941-69-5 / 5: 116026-90-5 / 6: 539-80-0 / 8: 116026-92-7 / 10: 116026-91-6

<sup>1)</sup> H. Meier, A. Pauli, H. Kolshorn, P. Kochhan, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1607.

<sup>2)</sup> A. Pauli, H. Kolshorn, H. Meier, *Chem. Ber.* **120**, (1987) 1611.

<sup>3)</sup> H. Meier, A. Pauli, P. Kochhan, *Synthesis* **1987**, 573.

<sup>4)</sup> HOMO- und LUMO-Energie sowie die Orbitalkoeffizienten wurden nach der MNDO-Methode berechnet; vgl. Lit.<sup>1)</sup> und die dort zitierten Arbeiten.

<sup>5)</sup> Eine quantitative Abschätzung mit Hilfe der Klopman-Salem-Gleichung<sup>6,7)</sup> zeigt, daß das selbst für die Wechselwirkung mit relativ elektronenreichen 1,3-Dienen gilt.

<sup>6)</sup> G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 223.

<sup>7)</sup> L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 534, 553.

<sup>8)</sup> K. N. Houk, L. J. Luskus, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3836.

<sup>9)</sup> In 3-Stellung deuteriertes 1,2-Dihydropentalen erhält man nach der Hafner-Synthese<sup>10)</sup> durch Abspaltung der Dimethylamino-gruppe in 3-(Dimethylamino)-1,2-dihydropentalen mit LiAlD<sub>4</sub><sup>2)</sup>. Im Addukt **3** ist dann 4-H durch Deuterium ersetzt.

<sup>10)</sup> K. Hafner, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **82** (1970) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 892.

<sup>11)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907; M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *ibid.* **100** (1978) 3607.

<sup>12)</sup> Vgl. die Rolle von NHOMO und NLUMO bei Cycloadditionen von Pentafulvenen<sup>13)</sup>.

<sup>13)</sup> M. N. Paddon-Row, K. Gell, R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1975.

<sup>14)</sup> Die MNDO-Rechnung ergibt für **1** 0.7 und für **6** 3.6 Debye. Der experimentelle Wert für **6** beträgt 4.3 Debye<sup>15)</sup>.

<sup>15)</sup> A. di Giacomo, C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4411; Y. Kerrita, S. Seto, T. Nozoe, K. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **26** (1953) 272; Y. G. Borodko, Y. R. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **134** (1960) 1272.

<sup>16)</sup> π<sub>3</sub> ist das zweithöchste besetzte Orbital in der Reaktionsebene. Das zwischen π<sub>3</sub> und π<sub>4</sub> gelegene n-Orbital ist ganz überwiegend am Sauerstoff lokalisiert.

<sup>17)</sup> K. N. Houk, L. J. Luskus, N. S. Bhacca, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2297.

[172/88]