

Das 2-Azapentalenylanion.

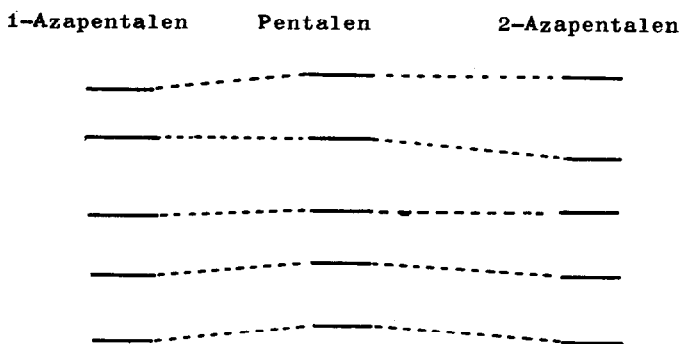
Heinrich Volz und Burkhard Meßner

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 29 July 1969; received in UK for publication 2 September 1969)

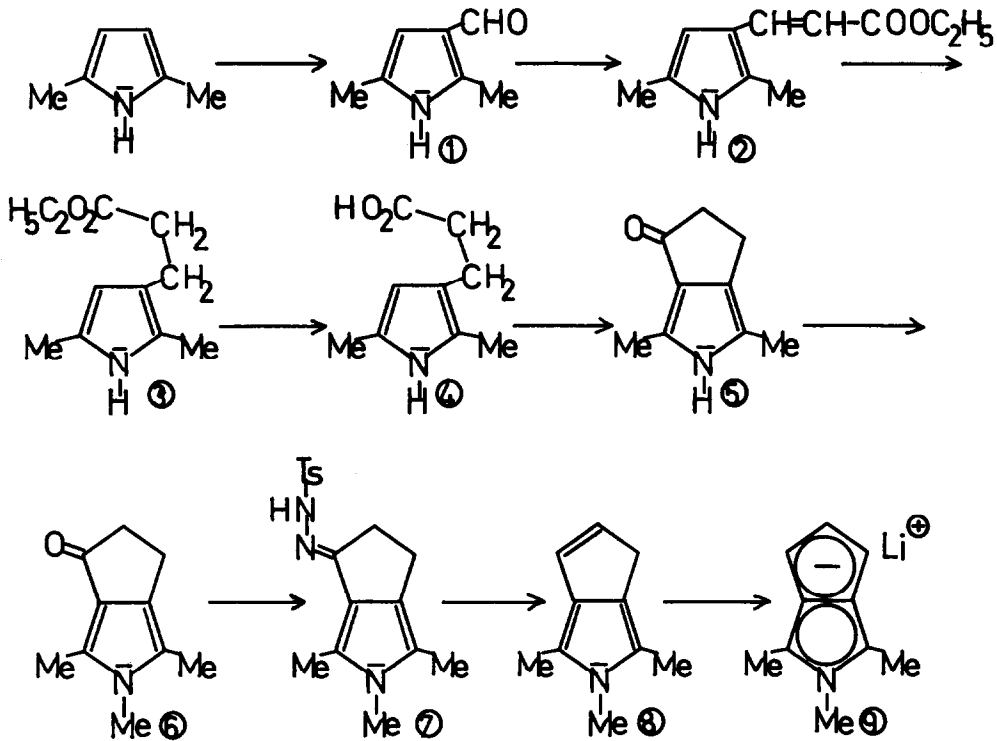
Nach den Voraussagen der MO-Theorie hat das Pentalenmolekül mit 8 π -Elektronen eine offene Molekularschale. Eine abgeschlossene Molekularschale erhält man durch Einfüllen weiterer 2 π -Elektronen, wie im Falle des Pentalendianions¹⁾. Eine weitere Möglichkeit, um zu Pentalenderivaten mit 10 π -Elektronen zu kommen, ist der Ersatz von 2 oder 4 C-Atomen im Pentalen durch Heteroatome mit einsamen Elektronenpaaren²⁾. Wird nur ein C-Atom im Pentalenmolekül durch ein solches Heteroatom ersetzt, so besitzt das entsprechende Pentalen-anion 10 π -Elektronen und hat somit eine abgeschlossene Molekularschale³⁾. Abb.1 zeigt in einer störungstheoretischen Betrachtung wie sich die fünf untersten Energieniveaus des Pentalens ändern, wenn man in 1- oder 2-Stellung das C-Atom durch ein Stickstoffatom ersetzt.

Abb.1



In dieser Mitteilung berichten wir über Darstellung und Eigenschaften des 2-Azapentalenylanions⁴⁾. Ausgehend von 2,5-Dimethylpyrrol konnten wir in einer 9-stufigen Synthese das 1,2,3-Tri-methyl-2-azapentalenylanion herstellen - Schema 1.

Schema 1 :



Umsetzung von 2,5-Dimethylpyrrol mit DMF/ POCl_3 ergibt in 60 %iger Ausbeute Aldehyd (1)* (F_p 143.5-144.5°C, $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 251 u. 295 m/ μ , $\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$ 1630 cm^{-1} , NMR Pyr./TMSi- δ : 2.19(3H,S), 2.48(3H,S), 6.5(1H,D, J=1Hz), 10.2(1H,S)). Aldehyd (1) reagiert mit Malonsäuremonoäthylester

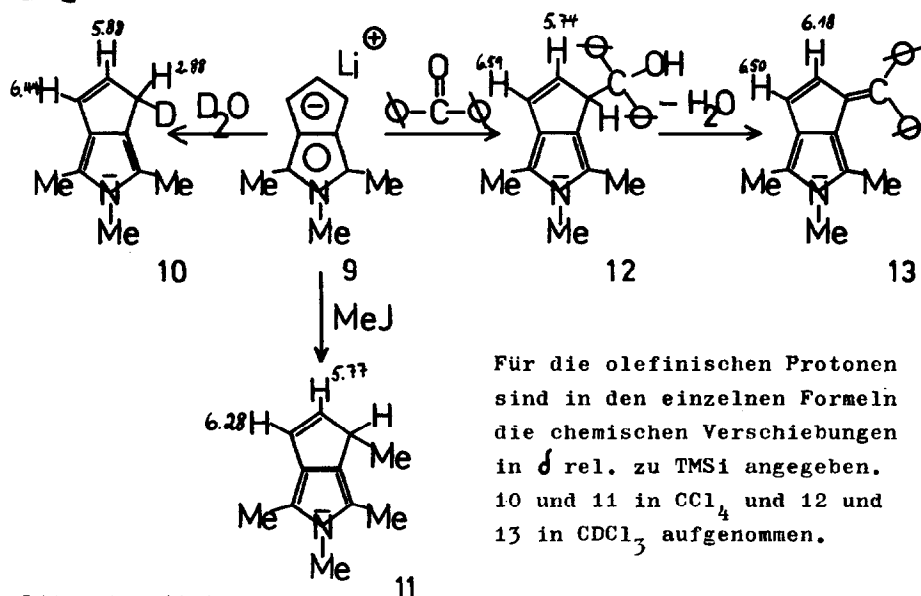
in 85 %iger Ausbeute zu (2)* (F_p 116-118°C, $\lambda_{\max}^{\text{CH}_2\text{OH}}$ 325 m/ μ , $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4}$ 1705 cm^{-1} , NMR $\text{CCl}_4/\text{TMSi}-\delta$: 1.30(3H, T, J=7Hz), 2.16(3H, S), 2.22(3H, S), 4.18(2H, Q, J=7Hz), 5.83(1H, D, J=15.5Hz), 5.88(1H, M), 7.48(1H, D, J=15.5Hz)).

Aus (2) erhält man durch katalytische Hydrierung (Pd/C) in 83 %iger Ausbeute (3)* (K_{pO_2} 123-124°C, $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4}$ 1725 cm^{-1} , NMR $\text{CCl}_4/\text{TMSi}-\delta$: 1.20(3H, T, J=7Hz), 2.08(6H, S), 2.42(2H, D, J=4.1Hz), 2.51(2H, D, J=4.1Hz), 4.05(2H, Q, J=7Hz), 5.43(1H)). Der Ester (3) wurde mit wässr. KOH bei 100°C zur Säure (4)* verseift - Ausbeute 96 % (F_p 104-106°C, NMR Pyr./TMSi- δ : 2.23(6H, S), 2.85(2H, D, J=4Hz), 2.97(2H, D, J=4Hz), 5.91(1H)). Cyclisierung der Säure (4) mit Polyphosphorsäure bei 150°C führt in 59 %iger Ausbeute zu (5)* (F_p 242.5-243.5°C, $\lambda_{\max}^{\text{CH}_2\text{OH}}$ 251.5 u. 307 m/ μ , $\nu_{\text{NH}}^{\text{KBr}}$ 3170 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$ 1660 cm^{-1} , NMR Pyridin/TMSi- δ : 2.16(3H, S), 2.47(3H, S), 2.79(4H, M), 4.65(1H, M)). Umsetzung des Ketons (5) mit CH_3J in Aceton/KOH liefert in 90 %iger Ausbeute die N-Methylverbindung (6)* (F_p 121.5-122.5°C, $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4}$ 1690 cm^{-1} , NMR $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TMSi}-\delta$: 2.13(3H, S), 2.34(3H, S), 2.69(4H, S), 3.39(3H, S)). Das Keton (6) reagiert mit Tosylhydrazin in 80 %iger Ausbeute zum Tosylhydrazon (7)* (F_p 215°C, NMR $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TMSi}-\delta$: 2.08(3H, S), 2.28(3H, S), 2.40(3H, S), 2.75(4H, M), 3.35(3H, S), 7.30(2H, D, J=8.5Hz), 7.87(2H, D, J=8.5Hz)). Einwirkung von Butyllithium auf das Tosylhydrazon (7)⁵⁾ und anschließende hydrolytische Aufarbeitung liefert das Olefin (8) in 60 %iger Ausbeute (F_p 30-31°C, NMR $\text{CCl}_4/\text{TMSi}-\delta$: 2.13(3H, S), 2.20(3H, S), 2.92(2H, M), 3.33(3H, S), 5.89(1H, 2T, J=5.4Hz, J'=2.13Hz), 6.42(1H, 2T, J=5.5Hz, J'=2.13Hz)). Das Olefin (8) wurde in THF bei -10°C mit 1.1 - 1.5 Äqu. Butyllithium (in Hexan) zusammengegeben, das Reaktionsgemisch 10 Min. bei dieser Temperatur gehalten und dann im Verlaufe von 10 Min. auf 0°C anwärmen lassen. Anschließend wurde die Lösung wieder auf -10°C abgekühlt und bei dieser Temperatur das NMR-Spektrum gemessen (NMR von (9) in THF/TMS- δ : 4.94(2H, D, J=3.2Hz),

6,22(1H,T,J=3.2Hz)).

Das NMR-Spektrum des Anions(9) lehrt, daß die negative Ladung delokalisiert sein muß, und es sich bei (9) nicht um eine kovalente lithiorganische Verbindung handeln kann.

Die zur Charakterisierung des Anions(9) ausgeführten Reaktionen zeigt Schema 2:



Für die olefinischen Protonen sind in den einzelnen Formeln die chemischen Verschiebungen in δ rel. zu TMSi angegeben. 10 und 11 in CCl_4 und 12 und 13 in CDCl_3 aufgenommen.

Literaturzitate

- 1) T.J.Katz, M.Rosenberger u. R.K.O'Hara, J.A.C.S. **86**, 249 (1964)
 - 2) R.Carboni, J.C.Kauer, J.E.Castle u. H.E.Simmons, J.A.C.S. **89**, 2618 (1967)
Siehe dort weitere Literaturangaben.
 - 3) W.H.Okamura u. T.J.Katz, Tetrahedron **23**, 2941 (1967)
T.S.Cantrell u. B.L.Harrison, Tetrahedron Letters **1967**, 4477
T.S.Cantrell u. B.L.Harrison, Tetrahedron Letters **1969**, 1299
 - 4) Mit der Synthese des 1-Azapentalensystems sind wir zur Zeit beschäftigt.
 - 5) G.Kaufman, F.Cook u. H.Shechter, J.A.C.S. **89**, 5736 (1967)
R.H.Shapiro u. M.J.Heath, J.A.C.S. **89**, 5734 (1967)
- *) Für diese Verbindungen wurden die zu erwartenden Analysenwerte erhalten.