

Das 1-Azapentalenylanion[§].

Heinrich Volz, Ulrich Zirngibl und Burkhard Meßner

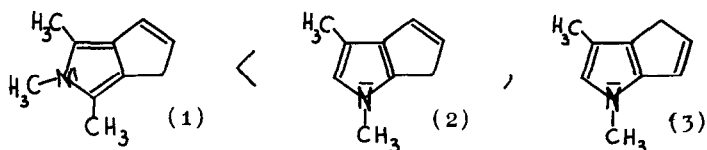
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 24 July 1970; received in UK for publication 30 July 1970)

Azapentalenyanionen in denen das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs am Aufbau des π -Elektronensystems beteiligt ist, besitzen wie das Pentalendianion¹⁾ mit 10 π -Elektronen eine abgeschlossene Molekularschale und haben demnach aromatischen Charakter. Vor kurzem haben wir bereits über die Synthese des 1,2,3-Trimethyl-2-azapentalenylanions (4) berichtet²⁾. Inzwischen ist uns nun auch die Synthese des 1,3-Dimethyl-1-azapentalenylanions (11) gelungen.

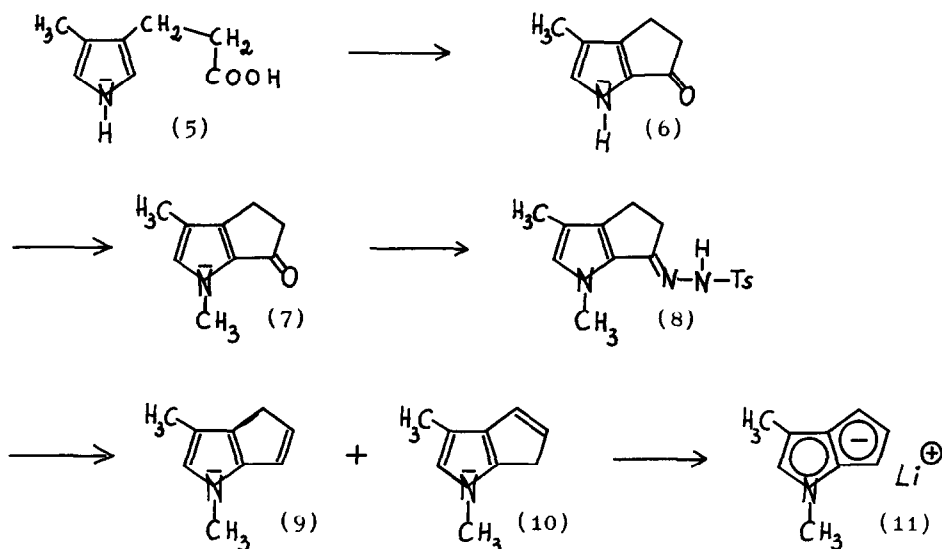


Das 1-Azapentalenylanion hat nach unseren MO-Berechnungen eine günstigere Gesamt- π -Elektronenenergie als das 2-Azapentalenylanion. In Übereinstimmung damit zeigt ein Vergleich der berechneten Atomlokalisierungsenergien, daß dem Olefin (1) eine geringere CH-Acidität zukommen sollte als den Olefinen (2) und (3).



Ausgehend vom Knorr'schen Pyrrol haben wir zunächst in 7 bereits in der Literatur beschriebenen Reaktionsschritten die Opsopyrrolcarbonsäure (5) hergestellt. In 5 weiteren Syntheseschritten gelangten wir dann von der Opsopyrrolcarbonsäure zum 1,3-Dimethyl-1-azapentalenylanion (11) - Schema 1.

Schema 1 :



Die Cyclisierung der Opsopyrrolcarbonsäure (5) mit Polyphosphorsäure bei 120°C führt in 75 %iger Ausbeute zu dem Keton (6)*

(F_p 210–211°C; $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 280 nm ($\epsilon = 17800$); $\nu_{\text{NH}}^{\text{HBr}}$ 3150 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1640 cm^{-1} ; NMR DMSO/TMSi - δ : 2.00(3H,S), 2.70(4H,S), 3.38(1H,S), 7.09(1H,D, $J=2$ Hz)).

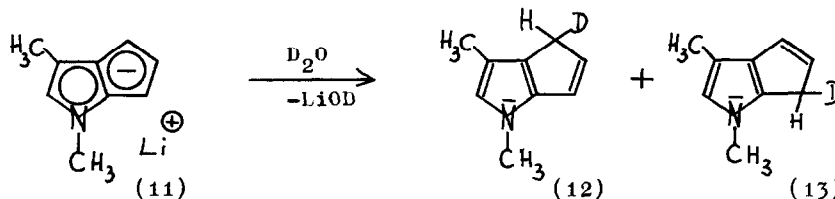
Umsetzung des Ketons (6) mit CH_3J und KOH in Acetonitril bei 50°C liefert in 96 %iger Ausbeute das N-Methylketon(7)* (F_p 83–84°C; $\nu_{\text{C=O}}$ 1685 cm^{-1} ; NMR CCl_4/TMSi - δ : 1.97(3H,S), 2.56(4H,S), 3.67(3H,S), 6.64(1H,S)).

Mit Tosylhydrazin reagiert das N-Methylketon (7) in 56 %iger Ausbeute zum Tosylhydrazon (8)* (F_p 181–182°C; NMR $\text{CDCl}_3/\text{TMSi}$ - δ : 1.92(3H,S), 2.38(3H,S), 2.52(2H,M), 2.83(2H,M), 3.6(3H,S), 6.44(1H,S), 7.25(2H,D, $J=8.5$ Hz), 7.9(2H,D, $J=8.5$ Hz)).

Das Tosylhydrazon (8) ergibt nach der Einwirkung von n-Butyllithium³⁾ und anschließender hydrolytischer Aufarbeitung in 87 %iger Ausbeute ein Gemisch der beiden Olefine (9) und (10). (NMR CS_2/TMSi - δ : 2.00(3H), 2.82(2H), 3.47(3H), 5.8(1H), 6.12(1H), 6.34(1H) - die angegebenen Chemischen Verschiebungen sind jeweils die gemittelten Werte der einzelnen Protonenarten des Isomerengemisches (9) und (10)).

Das Gemisch der beiden Olefine (9) und (10) reagiert mit n-Butyllithium in THF (Temperaturfolge bei der Reaktion: $-20^\circ, 0^\circ, -20^\circ$) zum 1,3-Dimethyl-1-azapentalenylanion (11) (NMR THF/TMS - δ : 5.02(1H, D, J=3.5 Hz), 5.15(1H, D, J=3.5 Hz), 5.65(1H, M), 6.07(1H, S)). Das NMR-Spektrum des 1-Azapentalenylanions (11) ist nur mit der Tatsache zu vereinbaren, daß die negative Ladung delokalisiert ist.

Hydrolyse des Anions (11) mit Deuteriumoxid liefert das Gemisch der deuterierten Olefine (12) und (13) (NMR CS_2/TMSi - δ : 2.00(3H), 2.80(1H), 3.47(3H), 5.78(1H), 6.09(1H), 6.47(1H) - die angegebenen Chemischen Verschiebungen sind jeweils die gemittelten Werte der einzelnen Protonenarten des Isomerengemisches (13) und (14)).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturzitate

§) 2. Mitteilung über Azapentalenderivate.

1) T.J.Katz, M.Rosenberger und R.K.O'Hara, J.A.C.S. **86**, 249 (1964)

2) H.Volz und B.Meßner, Tetrahedron Letters **1969**, 4111.

3) G.Kaufman, F.Cook und H.Shechter, J.A.C.S. **89**, 5736 (1967)

R.H.Shapiro und M.J.Heath, J.A.C.S. **89**, 5734 (1967)

*) Für diese Verbindungen wurden die zu erwartenden Analysenwerte erhalten.