

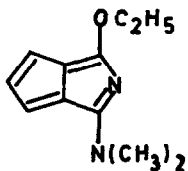
EINE EINFACHE SYNTHESE DES
1.3-BIS(DIMETHYLAMINO)-2-AZAPENTALENS

Hans-Joachim Gais und Klaus Hafner

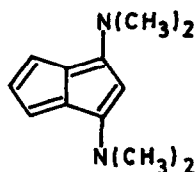
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Germany)

(Received in Germany 21 December 1973; received in UK for publication 22 January 1974)

Kürzlich berichteten wir über eine mehrstufige Synthese des 1-Äthoxy-3-dimethylamino-2-azapentalens (1), dem als ersten isolierbaren Derivat des heterocyclischen 8π -Elektronensystems Interesse zukommt (1). Ebenso wie im Falle des 1.3-Bis(dimethylamino)pentalens (2) (2) bewirken auch bei 1 die elektro-



1

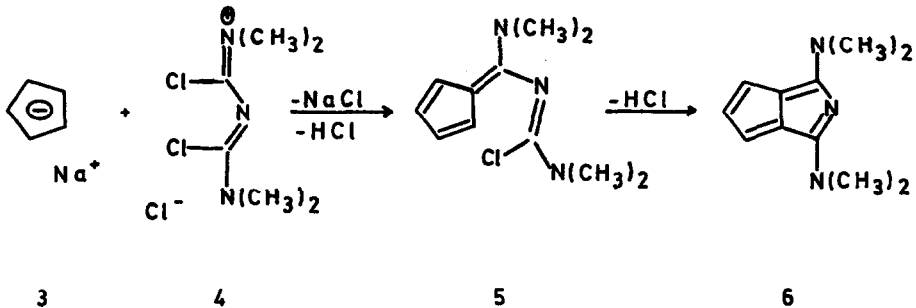


2

nenspendenden Substituenten in 1- und 3-Stellung eine Stabilisierung des Bicyclus. Für eine detaillierte Untersuchung des neuen Ringsystems war eine einfachere und ergiebigere Darstellung wünschenswert.

Eine solche fanden wir in der Umsetzung von Natrium-cyclopentadienid (3) mit dem aus N.N-Dimethyl-cyanamid und N-Dichlormethylen-N.N-dimethyl-ammonium-

chlorid leicht zugänglichen N.N.N'.N'-Tetramethyl-1.3-dichlor-2-azatrimethincyanin (4) (3) in Tetrahydrofuran. Dabei vereinigen sich die beiden Komponenten



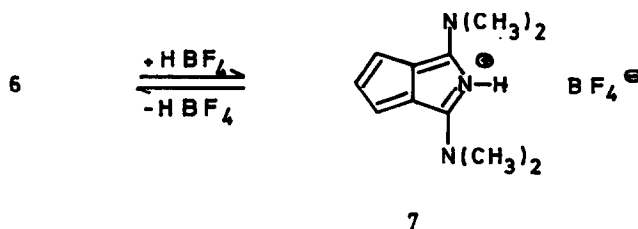
ten in einer "Eintopfreaktion" bereits bei -20°C - vermutlich unter intermediärer Bildung des Fulvens 5 - unmittelbar zum 1.3-Bis(dimethylamino)-2-azapentalen (6), das als rote Rhomben (Schmp. $220 - 222^\circ\text{C}$ u. Zers. (aus Benzol)) in einer Ausbeute von 81 % aus der Reaktionsmischung ausfällt (4).

6 ist thermisch überraschend beständig und lässt sich z.B. bei 10^{-4} Torr und 150°C unzerstört sublimieren.

Das die Konstitution von 6 beweisende $100\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) gleicht hinsichtlich der chemischen Verschiebungen der 5-Ringprotonen-Signale dem des 1-Äthoxy-3-dimethylamino-2-azapentalens (1) und zeigt für die Ringprotonen ein A_2B -System bei $\tau = 3.90$ (m, $J_{\text{AB}} = 3.3\text{ Hz}$, H-4, H-6) und $\tau = 4.05$ (m, $J_{\text{AB}} = 3.3\text{ Hz}$, H-5) sowie für die zwei Dimethylamino-Gruppen zwei scharfe Singulets bei $\tau = 6.70$ und 6.76 . Das $25.2\text{ MHz-}^{13}\text{C-PFT-NMR}$ -Spektrum von 6 (in CDCl_3) weist für das Ringsystem vier Signale in dem für $\text{sp}^2\text{-C-Atome}$ typischen Bereich (114.92 (C-4, C-6), 117.90 (C-5), 121.87 (C-3a, C-6a), 169.98 (C-1, C-3) ppm; $\delta_{\text{c}}(\text{TMS})=0$) und für die zwei Dimethylamino-Gruppen zwei Absorptionen bei 38.26 und 39.62 ppm ($\delta_{\text{c}}(\text{TMS})=0$) auf. Das Elektronenspektrum von 6 (in n-Hexan) ($\lambda_{\text{max}} = 221\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.35$), 296 (4.38), 306 (4.37), 384 (4.12), 534 (2.76)) gleicht dem des 1.3-Bis(dimethylamino)pentalens (2), jedoch ist

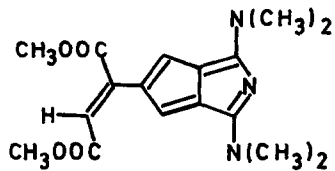
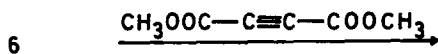
die längstwellige Absorptionsbande gegenüber diesem um 129 nm hypsochrom verschoben. Ein Vergleich des Elektronenspektrums des 1-Äthoxy-3-dimethylamino-2-azapentalens (1) mit dem von 6 lehrt, dass ebenso wie bei Azulenen (5) der Ersatz einer Alkoxy-Gruppe in einer Position niedriger Ladungsdichte durch eine Dialkylamino-Gruppe mit einer starken hypsochromen Verschiebung (ca. 60 nm) der Lichtabsorption im visuellen Gebiet verbunden ist. In polaren Lösungsmitteln zeigt 6 eine deutliche negative Solvatochromie (λ_{\max} (in CH_2Cl_2): 489 nm ($\log \epsilon = 2.73$); λ_{\max} (in Dioxan): 504 nm ($\log \epsilon = 2.74$)).

Gleich dem 1-Äthoxy-3-dimethylamino-2-azapentalen (1) zeichnet sich 6 durch eine starke Basizität aus und ist in 10^{-3}N Essigsäure löslich. Mit Protonensäuren lässt sich 6 in reversibler Reaktion vollständig in die konjugate Säure



7 überführen (Tetrafluoroborat: rotbraune Blättchen, Zers. 255°C (aus Acetonitril); 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = 0.05$ (breit, NH), A_2B -System mit $\tau_{\text{A}} = 3.34$ (d, $J_{\text{AB}} = 3.5$ Hz, H-4, H-6), $\tau_{\text{B}} = 3.70$ (t, $J_{\text{AB}} = 3.5$ Hz, H-5) 6.54 (s, N- CH_3), 6.57 (s, N- CH_3); UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 251$ nm (sh) ($\log \epsilon = 3.96$), 282 (4.16), 292 (sh) (4.06), 378 (4.12), 474 (3.59)).

Im Gegensatz zum 1.3-Bis(dimethylamino)pentalen (2) geht 6 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester keine 2+2-Cycloaddition (6) ein, sondern reagiert mit diesem in einer Michael-Addition unter Bildung des 1.3-Bis(dimethylamino)-2-azapentalen-5-yl-fumarsäuredimethylesters (8), der als orangefarbene Rhomben (Schmp. $248 - 249^\circ\text{C}$ (aus Benzol)) in einer Ausbeute von 72 % isoliert wird (60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3): Singuletts bei $\tau = 3.73$ (H-4, H-6), 4.13 (H-2'), 6.11 (OCH_3), 6.33 (OCH_3), 6.71 (N- CH_3), 6.77 (N- CH_3); UV-Spektrum



8

(in Dioxan): $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.76$), 304 (4.39), 313 (4.35), 372 (4.63), 488 (3.08); IR-Spektrum (in KBr): $\nu_{\text{C=O}} = 1736, 1694 \text{ cm}^{-1}$).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

LITERATUR

1. K. Hafner u. F. Schmidt, Angew. Chem. **85**, 450 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. **12**, 418 (1973).
2. K. Hafner, K.F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. **79**, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 451 (1967).
3. Z. Janousek u. H.G. Viehe, Angew. Chem. **85**, 90 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. **12**, 74 (1973).
4. Alle beschriebenen Verbindungen lieferten korrekte Analysen-Daten.
5. R. Reid, W.H. Stafford u. J.P. Ward, J. Chem. Soc. **1958**, 1109; R. Müller, Dissertation, Univ. Marburg **1963**.
6. K. Hafner, Pure Appl. Chem. **28**, 153 (1971).