

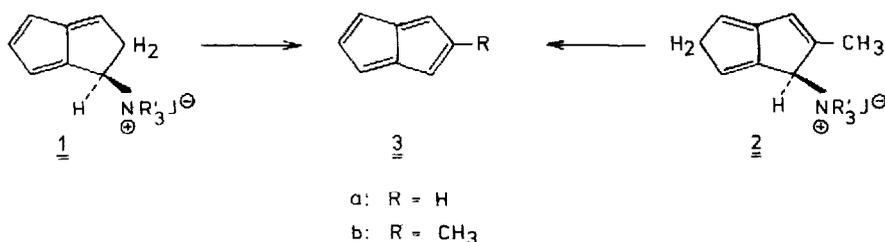
BILDUNG UND ISOMERISIERUNG DES DIMEREN PENTALENS

Reinhard Dönges, Klaus Hafner und Hans Jörg Lindner

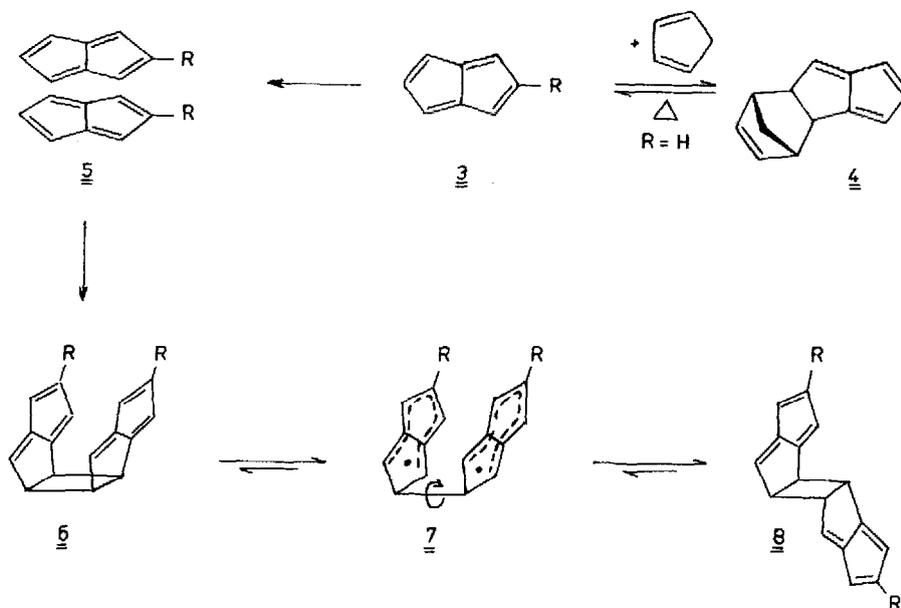
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Germany)

(Received in Germany 5 March 1976; received in UK for publication 15 March 1976)

Kürzlich berichteten wir über einen einfachen Syntheseweg zur Erzeugung des Pentalens sowie einiger seiner Methylderivate und deren Isolierung als Dimere^[1]. Dabei werden N-[1.2- bzw. 1.5-Dihydropentalen-1-yl]-trialkylammonium-jodide, z.B. 1 bzw. 2, durch Hofmannabbau mit Silberoxid, basischem Al₂O₃ oder Kalium-tert.-



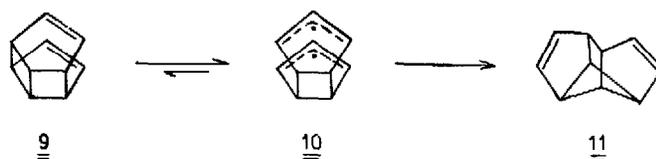
butanolat bei 20 °C in die entsprechenden Pentalene 3 überführt. Im Gegensatz zu dem auf gleichem Weg dargestellten thermisch stabilen 1.3.5-Tri-tert.-butyl-pentalen^[2] dimerisieren das Pentalen (3a) sowie dessen 2-Methylderivat 3b bereits unterhalb -100 °C unter Bildung von Tetrahydrocyclobuta[1.2-a;4.3-a']dipentalenen. Neben ca. 44 % der syn-cis-Dimeren 6 werden ca. 12 % der anti-cis-Dimeren 8^[3] erhalten, deren Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse^[4] von 6a und 8b bestimmt wurde^[5]. Die primäre Bildung von 3a aus 1 konnte durch Isolierung des Diels-Alder-Adduktes 4 (47 % Ausbeute; oranges, luftempfindliches Öl; UV-Spektrum in n-Hexan: λ_{max} = 256 nm (log ε = 4.00), 378 (2.53))^[6] beim Umsatz von 1 mit Kalium-tert.butanolat in Gegenwart eines Überschusses von Cyclopentadien (Mol-Verhältnis: 1:40) bewiesen werden. Oberhalb 200 °C zerfällt 4 in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in Pentalen 3a und Cyclopentadien.



In organischen Lösungsmitteln lagern sich die als Hauptprodukte der Dimerisierung von 3a und 3b erhaltenen syn-cis-Dimeren 6 bei Raumtemperatur in einer Gleichgewichtsreaktion langsam in die anti-cis-Dimeren 8 um. Infolge der unterschiedlichen UV- und ^1H -NMR-Spektren der Stereoisomeren 6 und 8 läßt sich diese Isomerisierung leicht spektroskopisch verfolgen. Eine intermediäre Bildung von 3a bzw. 3b durch Cycloreversion der Dimeren 6a und 6b konnte für deren Umlagerung in 8a und 8b durch Kreuzungsversuche ausgeschlossen werden. Eine 1:1-Mischung von 6a und 6b, gelöst in sauerstofffreiem Pentan, lieferte bei Raumtemperatur keine Kreuzungsprodukte, sondern ausschließlich 8a und 8b.

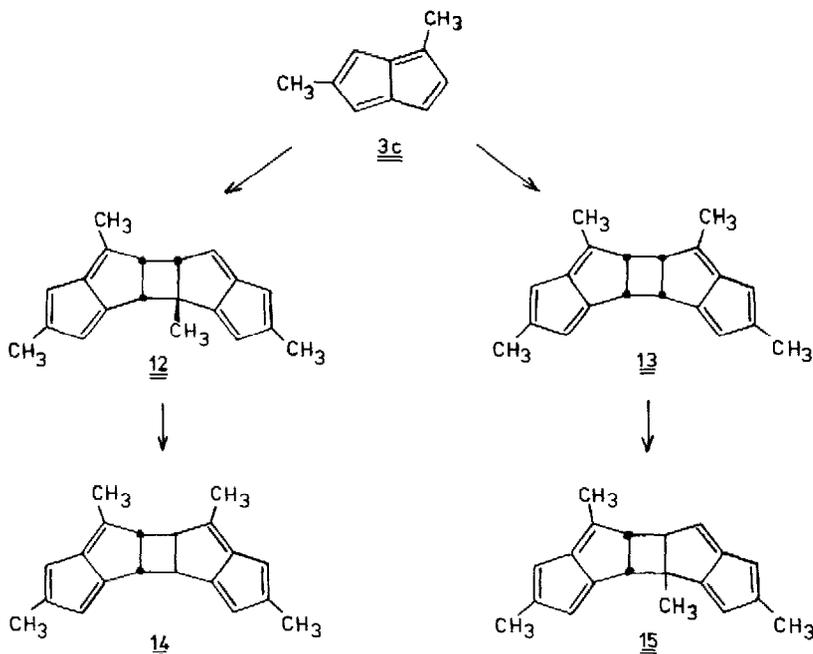
Die Umlagerung des syn-cis- in das anti-cis-Dimere kann aus sterischen Gründen nicht als Synchronreaktion verlaufen. Dagegen ist ein über das Diradikal 7 führender Reaktionsweg möglich. 7 kann durch Lösen einer Vierringbindung gebildet werden und sich nach Drehung um die verbleibende Einfachbindung zum anti-cis-Dimeren 8 rekombinieren. Ein derartiger Mechanismus wurde ebenfalls von Pettit et al. für die bei 80°C erfolgende Umlagerung des Hypostrophens 9 diskutiert^[7]. Berechnungen der Energiedifferenzen zwischen den Kohlenwasserstoffen 6 und 8,

9 und 11 sowie den Biradikalen 7 und 10 nach einer π -SCF-Kraftfeldmethode^[8]



liefern ähnliche Werte: 6 \rightarrow 7 (syn-cis-Konformation): 0.91eV, 7 (syn-cis-Konformation) \rightarrow 7 (anti-cis-Konformation): -0.16eV; 8 \rightarrow 7 (anti-cis-Konformation): 0.75eV; 9 \rightarrow 10: 0.86eV; 11 \rightarrow 10: 0.73eV.

Der für die Isomerisierung der Pentalen-Dimeren 6 zu 8 vorgeschlagene Mechanismus findet eine weitere experimentelle Bestätigung in der Umlagerung der beiden syn-cis-Dimeren 12 und 13 des 1,5-Dimethyl-pentalens 3c^[9]. Erwartungsgemäß liefert das asymmetrisch substituierte Dimere 12 in Lösung bei 20 °C das symmetrisch substituierte anti-cis-Dimere 14. Entsprechend lagert sich 13 bei erhöhter Temperatur in 15 um.



Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluß der Substituenten auf Orientierung und Geschwindigkeit der Pentalen-Dimerisierung. Die bevorzugte Bildung von 6 bei der Dimerisierung von 3 und die geringe Energiebarriere zwischen 6 und 8 lassen ferner vermuten, daß das Dimere 6 aus einem vororientierten Komplex 5 gebildet wird und bereits bei der Isolierung teilweise zu 8 isomerisiert.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung dieser Untersuchung.

LITERATUR

- [1] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, Angew. Chem. **85**, 362 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 337 (1973).
- [2] K. Hafner u. H.U. Süss, Angew. Chem. **85**, 626 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 575 (1973).
- [3] syn und anti beziehen sich auf die Stereochemie am Cyclobutanring, cis und trans auf die Anordnung der fulvenoiden Teilstücke.
- [4] H.J. Lindner, R. Skorzczyk u. B. Kitschke, in Vorbereitung.
- [5] Bei der Dimerisierung des analog 3b erzeugten 1.3-Dimethyl-pentalens konnten fünf Dimere isoliert werden, die sich analog 6a und b thermisch umlagern lassen.
- [6] Über eine mehrstufige Synthese eines Methylderivats von 4 und dessen thermische Spaltung zum 1-Methyl-pentalen berichteten R. Bloch, R.A. Marty u. P. de Mayo, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 2031.
- [7] J.S. McKennis, L. Breuer, J.S. Ward u. R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4957 (1971).
- [8] H.J. Lindner, Tetrahedron **30**, 1127 (1974); Tetrahedron Lett. **1974**, 2479.
- [9] 3c kann aus N-[2.4- und 2.6-Dimethyl-1.2- sowie 1.5-dihydropentalen-1-yl]-trimethylammonium-jodid gewonnen werden.