

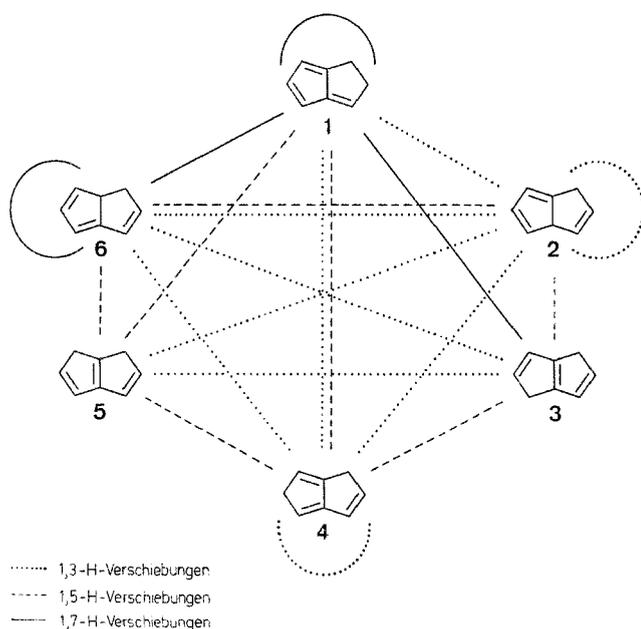
### Eine einfache Synthese von 1,2-Dihydropentalenen aus Cyclooctatetraen

Herbert Meier,\* Alfred Pauli, Peter Kochhan

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, J.-J. Becherweg 18–22, D-6500 Mainz, West Germany

**A Simple Preparation of 1,2-Dihydropentalene from Cyclooctatetraene**  
Flash thermolysis of cyclooctatetraene leads to a mixture of four isomeric dihydropentalenes **1**, **3**, **4** and **5**. Catalytic hydrogen transfer on basic alumina or silica gel furnishes pure 1,2-dihydropentalene (**1**).

Dihydropentalene sind bicyclische Vertreter aus der Reihe der  $C_8H_8$ -Kohlenwasserstoffe. Theoretisch gibt es sechs Konstitutionsisomere **1**–**6**. Nach den mit Hilfe der MNDO-Methode berechneten Bildungsenthalpien<sup>1</sup> zerfallen sie in drei Gruppen. Die nicht-ebenen Systeme mit angularen Wasserstoff-Atomen, das 1,3a- und das 1,6a-Dihydropentalen (**2** und **6**) sind energetisch wesentlich ungünstiger als 1,4- und 1,6-Dihydropentalen (**3** und **5**). Die niedrigsten Bildungsenthalpien besitzen 1,2- und 1,5-Dihydropentalen (**1** und **4**). Prinzipiell dieselbe Abstufung zeigt die kinetische Stabilität. Für die intermediäre Existenz von **3**, **5** und **6** gibt es in der Literatur Hinweise aus Abfangreaktionen.<sup>2–4</sup> 1,2-Dihydropentalen (**1**) und 1,5-Dihydropentalen (**4**) wurden zum ersten Mal durch mehrstufige Synthesen von Hafner<sup>5</sup> bzw. Katz<sup>6</sup> zugänglich. Nach dem Befund, daß 1,6-Cyclooctadien-3-in<sup>7,8</sup> und andere  $C_8H_8$ -Kohlenwasserstoffe wie Cuban,<sup>9</sup> Semibullvalen<sup>9</sup> und 1,2-Diethinylcyclobutan<sup>10</sup> in thermischen Prozessen immer wieder in die

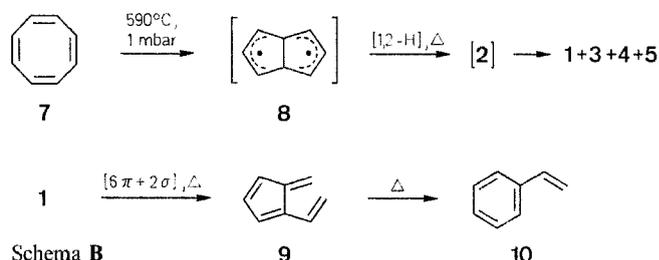


Schema A

Dihydropentalen-Reihen führen, haben wir diese Problematik neu aufgegriffen. Im nachfolgenden Schema A sind die sechs isomeren Dihydropentalene und ihre wechselseitige Umwandlung durch 1,3-, 1,5- und 1,7-H-Verschiebungen abgebildet.

Als suprafacial ablaufende Synchronreaktionen sind nur die 1,5-H-Verschiebungen  $2 \rightleftharpoons 3 \rightleftharpoons 4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6 \rightleftharpoons 2$  thermisch erlaubt. Die übrigen 1,5-H-Verschiebungen sind im eigentlichen Sinn nicht als pericyclische Prozesse anzusprechen, weil es keine cyclischen Übergangszustände für sie gibt. Bei ausreichender thermischer Anregung ist jedoch grundsätzlich mit all diesen Prozessen aus Schema A zu rechnen.

Als einfachste  $C_8H_8$ -Ausgangsverbindung bietet sich Cyclooctatetraen (**7**) mit dem „Eingang“  $7 \rightarrow 8 \rightarrow 2$  an (Schema B). Dem Diradikal **8** kommt dabei eine ganz zentrale Bedeutung für die thermischen Isomerisierungen in diesem Teil der  $C_8H_8$ -Energiehyperfläche zu.<sup>9</sup> Das unter den Thermolysebedingungen kurzlebige Isomere **2** lagert sich in die Dihydropentalene **1**, **3**, **4** und **5** um (Schema A und B).



Schema B

Der wichtigste „Ausgang“ ist die Isomerisierung zu Styrol (**10**), der energieärmsten  $C_8H_8$ -Verbindung.<sup>11</sup> Unter Blitzpyrolyse-Bedingungen kann die Styrol-Bildung weitgehend vermieden werden, wenn man die „thermodynamische Kontrolle“ meidet, also zu hohe Temperaturen ( $> 600^\circ C$ ) und zu viele Stöße in der Pyrolysezone. Man erhält ca. 90% Ausbeute an Dihydropentalenen und etwa 10% Verunreinigungen (nichtumgesetztes Cyclooctatetraen, Styrol und Benzol, wobei das Styrol dominiert). Für die prozentuale Verteilung der Dihydropentalene findet man laut  $^1H$ -NMR-Spektroskopie:

$$4:3:5:1 = \begin{cases} 63:22:10:5 \text{ bei } 550^\circ C, 1 \text{ mbar} \\ 55:29:13:3 \text{ bei } 590^\circ C, 1 \text{ mbar, Quarzfüllkörper} \end{cases}$$

Hauptprodukt ist das 1,5-Dihydropentalen (**4**), dessen Bildung bei der Blitzpyrolyse von Cyclooctatetraen bekannt ist.<sup>12,13</sup> Die Isomerisierung zu 1,2-Dihydropentalen (**1**) besitzt offensichtlich eine höhere Aktivierungsschwelle. Das konnten wir auch bei der Thermolyse von reinem **4** feststellen, das unter den gegebenen Bedingungen nur wenig **1** bildet. Dennoch haben wir einen ganz einfachen Weg gefunden um **1** herzustellen. Man gibt dazu das Pyrolysat auf eine Säule mit basischem Aluminiumoxid, das mit 1% Wasser desaktiviert ist. Die wenig stabilen Isomeren **3** und **5** verschwinden dabei ganz und zwischen **4** und **1** stellt sich katalytisch ein Gleichgewicht ein, das auf der Seite von **1** liegt.

$$4 \rightleftharpoons 1 \text{ (84\%)} \quad \Delta G_{298}^\circ = 4.1 \text{ kJ/mol}$$

Der restliche Anteil von **4** kann chromatographisch an Kieselgel abgetrennt werden.<sup>14</sup> In Abwesenheit von Katalysatoren ist **1** völlig stabil. Es besitzt als fulvenartiges System eine hohe Reaktivität in Additions- und Cycloadditionsreaktionen. Durch den bequemen Zugang aus Cyclooctatetraen wird es ein interessanter Baustein für die Polyquinan-Synthese.

In der Tabelle sind die zum größten Teil in der Literatur bisher nicht beschriebenen  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten der Dihydropentalene **1**, **3**, **4** und **5** zusammengestellt.

**Tabelle.**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Dihydropentalene **1**, **3**, **4** und **5** ( $\text{CDCl}_3$  als Solvens und interner Standard,  $\delta$ -Werte gemessen bei 400 bzw. 100 MHz)<sup>a</sup>

Produkt	C-1	1-H	C-2	2-H	C-3	3-H	C-3a	C-4	4-H	C-5	5-H	C-6	6-H	C-6a
<b>1</b>	23.0	2.65	40.6	3.09	142.0	6.81	153.9	111.9	6.18	142.1	6.87	114.5	5.92	151.2
<b>3</b>	35.8	3.05	129.6	6.43	133.5	6.69	152.8	35.8	3.05	129.6	6.43	133.5	6.69	152.8
<b>4</b>	31.3	3.17	141.7	6.53	127.0	6.57	155.2	114.7	5.94	47.7	3.43	119.8	6.04	150.1
<b>5</b>	37.3	3.09	127.6	6.48	135.5	6.67	154.0	135.5	6.67	127.6	6.48	37.3	3.09	150.8

<sup>a</sup> Signalzuordnung mit Hilfe von INDOREX-Experimenten, homo- und heteronuklearer Doppelresonanz; gemessen wurde an einem AM 400-Spektrometer der Firma Bruker.

### 1,2-Dihydropentalen(1)

Frisch destilliertes Cyclooctatetraen (**7**; 2.08 g, 0.02 mol) wird unter Stickstoffzufuhr bei 1 mbar einer Gasphasenpyrolyse unterworfen. Die 30 cm lange Pyrolysezone wird mit groben Quarzsplittern bestückt auf  $590 \pm 5^\circ\text{C}$  gehalten. Der Durchsatz beträgt ca. 0.3 g pro Stunde. Das in einer Kühlfalle bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgefangene Pyrolysat wird erneut durch die Thermolyseapparatur geschickt und dann mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie die oben angegebene Zusammensetzung ermittelt. Alternativ kann ohne Quarzfüllkörper und bei etwas niedrigerer Temperatur ( $550^\circ\text{C}$ ) gearbeitet werden. Das Pyrolysegemisch wird in Pentan auf eine wassergekühlte Säule mit basischem Aluminiumoxid gegeben, das mit 1% Wasser desaktiviert wurde (Merck 90, ursprüngliche Aktivitätsstufe I, Korngröße 0.063–0.200 mm). Pro g Pyrolysat werden ca. 150 g Aluminiumoxid verwendet. Das mit Pentan-Diethylether (1:1) eluierte Gemisch enthält **1** und **4** in der Zusammensetzung 84:16. Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (Macherey, Nagel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm, Säule:  $40 \times 4$  cm, Laufmittel: Pentan). Die schneller laufenden Anteile (1,5-Dihydropentalen, Cyclooctatetraen, Styrol) werden verworfen. Die intensiv gelbe Fraktion enthält reines 1,2-Dihydropentalen. Je nach Schnittstelle beträgt die Ausbeute zwischen 50 und 35%. Bei 35% ist der Reinheitsgrad über 99.5%, so daß sich eine Vakuumdestillation erübrigt;<sup>15</sup> Sdp.  $15^\circ\text{C}/0.01$  torr (Lit.<sup>5</sup> Sdp.  $15^\circ\text{C}/0.01$  torr).

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

Eingang: 30. Oktober 1986  
(Revidierte Form: 8. Januar 1987)

- (1) Kolshorn, H., Meier, H., Veröffentlichung in Vorbereitung.
- (2) Baird, M.S., Reese, C.B. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2895.
- (3) Stapersma, J., Rood, I.D.C., Klumpp, G.W. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2201.
- (4) Brinker, U.H., König, L. *Chem. Lett.* **1984**, 45.
- (5) Hafner, K., Kaiser, R. *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 892.
- (6) Katz, T.J., Rosenberger, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 865.  
Katz, T.J., Rosenberger, M., O'Hara, R.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 249.
- (7) Hanold, N., Molz, T., Meier, H. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 917; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 2050.
- (8) Meier, H., Hanold, N., Molz, T., Bissinger, H.J., Kolshorn, H., Zountsas, J. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1711.
- (9) Martin, H.-D., Urbanek, T., Pföhler, P., Walsh, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 964.  
Martin, H.-D., Urbanek, T., Pföhler, P., Walsh, R. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1435.  
Martin, H.-D., Urbanek, T., Walsh, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5532.
- (10) Eisenhuth, L., Hopf, H. *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2635.
- (11) Das intermediäre 1-Vinylfulven (**9**) läßt sich NMR-spektroskopisch nachweisen.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.59$  (m, 1 H, 2-H); 6.45 (m, 1 H, 3-H); 6.19 (m, 1 H, 4-H); 6.06/5.89 (m, 2 H, 6-H); 6.55 (m, 1 H,  $\alpha$ -H); 5.12/5.50 ppm (m, 2 H,  $\beta$ -H)  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 113.2$  (C-1); 127.8 (C-2); 133.0 (C-3); 125.3 (C-4); 150.0 (C-5); 122.3 (C-6); 129.4 ( $\alpha$ -C); 113.8 ppm ( $-\beta$ -C).

- (12) Jones, M., Schwab, L.O. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6549.
- (13) Dudek, D., Glänzer, K., Troe, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 776.
- (14) Prinzipiell bewirkt auch Kieselgel (Macherey, Nagel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm) eine Katalyse der Isomerisierung  $1 \rightleftharpoons 4$ , aber die Retentionszeiten für **4** und das langsamer laufende **1** sind genügend verschieden. An Stelle von Kieselgel kann Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III verwendet werden. Es verursacht keine nennenswerte Isomerisierung.
- (15) Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit einem authentischen Präparat, hergestellt nach der Synthese von Hafner und Kaiser.<sup>5</sup>