

117. Neue Wege zu Pentalen-Vorstufen¹⁾

von Shaochun You, Shengyong Chai, Nadine Schwarz und Markus Neuenschwander*

Departement für Chemie und Biochemie der Universität Bern, Freiestrasse, 3, CH-3012 Bern

(23. V. 97)

New Pathways to Precursors of Pentalene

Pentalene dimers **2** and **3** are easily available in moderate yields by CuCl₂-induced oxidative coupling of dilithium-pentalenediide (**5**) (*Scheme 1*). On the other hand, NBS bromination of 1,5-dihydropentalene (**4**) or of 1,2-dihydropentalene (**8**) gives unstable 1-bromo-1,2-dihydropentalene (**9**), while subsequent *in-situ* elimination with Et₃N exclusively gives *syn-cis*-pentalene dimer **2** in moderate yields (*Scheme 3*). NMR-Spectroscopic evidence for compounds **2**, **3**, and **9** is presented, and mechanistic alternatives for the formation of pentalene dimers **2** and **3** are discussed.

1. Einleitung. – Pentalen (**1**)²⁾³⁾ hat sowohl die synthetischen als auch die theoretischen organischen Chemiker seit mehr als vier Jahrzehnten fasziniert. Trotz zahlreicher Syntheserversuche konnte jedoch der Grundkörper **1** bisher spektroskopisch nicht charakterisiert werden, und alle bis heute isolierten substituierten Pentalene waren entweder sterisch oder elektronisch stabilisiert. Hexaphenylpentalen war das erste einfache Pentalen, welches 1962 durch *Le Goff* synthetisiert wurde [4]; später konnten die elektronisch stabilisierten Pentalene 1,3-Bis(dimethylamino)pentalen [5] und 1,4-Diamino-3,6-dimethylpentalen-1,4-dicarbonitril [6] isoliert werden, welche keine Rückschlüsse auf die Grundzustandseigenschaften des Grundkörpers **1** zulassen. In den siebziger Jahren wurden zunächst wichtige UV-spektroskopische Hinweise auf thermisch instabile Alkylpentalene wie 1-Methylpentalen [7], 2-Methylpentalen und 1,3-Dimethylpentalen [8] erarbeitet, welche schliesslich in der Isolierung [9] und spektroskopischen Untersuchung [10] [11] des thermisch stabilen 1,3,5-Tri(*tert*-butyl)pentalens [9] gipfelten [3]. Aus synthetischer Sicht zeichneten sich thermisch erlaubte 8 π -Cyklisierungen von 8-[(Dialkylamino)vinyl]-fulvenen [12] durch eine beachtliche Anwendungsbreite aus [8] und führten schliesslich in Fällen, wo der Grundkörper Pentalen (**1**) als reaktive Zwischenstufe vermutet wurde, zur Isolierung der Pentalen-Dimeren **2**, **3** [8] sowie eines Cycloaddukts mit Cyclopentadien [13].

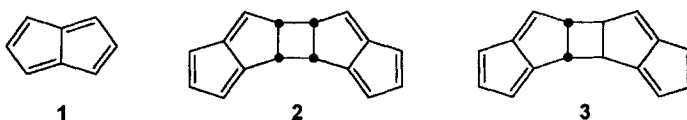
In Analogie zu den Dimeren von Methylpentalenen [7] [8] sollten, ausgehend von den Pentalen-Dimeren **2** und **3**, sowohl photochemisch initiierte [2 + 2]-Cycloreversionen als auch thermisch ausgelöste [8 + 2]-Cycloreversionen erlaubt sein. Dies könnte es ermöglichen, den reaktiven Grundkörper **1** entweder durch Tieftemperatur-Photolyse in einer Matrix zu erzeugen und spektroskopisch nachzuweisen, oder Pentalen (**1**) mittels Gas-

¹⁾ 17. Mitteilung über Kupplungsreaktionen. 16. Mitteilung (Kurzmitteilung): [1].

²⁾ Übersicht 'Pentalene und Dihydropentalene' vgl. [2].

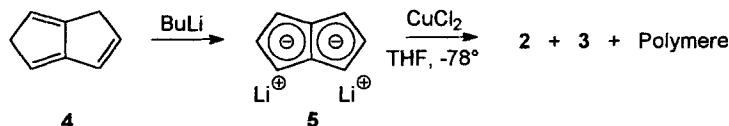
³⁾ Übersicht über die umfangreichen Arbeiten von *Hafner et al.* vgl. [3].

phasenpyrolyse zu generieren und durch Abfangreaktionen nachzuweisen. Bisher waren jedoch **2** und **3** nur in mehrstufiger Synthese mit einer Gesamtausbeute von *ca.* 3% ausgehend von Cyclopentadienid zugänglich [8], was möglicherweise eine eingehendere Untersuchung [3] dieser *retro*-Reaktionen erschwert hat. Wir berichten im folgenden über zwei neue Wege zu Pentalen-Dimeren des Typs **2** und **3**, welche einen einfachen Zugang zum Pentalen (**1**) selbst erlauben könnten.



2. Pentalen-Dimere durch oxidative Kupplung von Dilithium-pentalendiid (5). – 1,5-Dihydropentalen **4** wurde erstmals von *Katz et al.* [14] hergestellt und ist heute durch Gasphasenpyrolyse von Cyclooctatetraen [15] zugänglich. Das Verfahren wurde vor einigen Jahren von *Meier et al.* optimiert und die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung untersucht [16]⁴). Ein zweiter einfacher Zugang zu **4** wurde kürzlich von *Griesbeck* entwickelt [17]⁵). Diese beiden eleganten Methoden erlauben es, das früher recht schwierig zugängliche Dilithium-pentalendiid (**5**) [14]⁶) im präparativem Massstab herzustellen (*Schema 1*).

Schema 1. Synthese der Pentalen-Dimeren **2** und **3**



Wir haben vor einigen Jahren gezeigt, dass sich Cyclopentadienide [20] und Isopropenyl-cyclopentadienide (= 6,6-Dimethylpentafulvenyl-Anionen) [21] mittels CuCl_2 mit hohen Ausbeuten oxidativ kuppeln lassen. In analoger Weise lassen sich α,ω -Di(cyclopentadienyl)alkandiide umsetzen [22] [23], wobei die Ausbeute der Produkte eines intramolekularen Ringschlusses je nach Ringgrösse durch intermolekulare Kupplungen (zu Polymeren) herabgesetzt wird [23]. Demzufolge könnte die oxidative Kupplung von Dilithium-pentalendiid (**5**) einen präparativ sehr einfachen Zugang zu den Pentalen-Dimeren **2** und **3** ermöglichen. Erste Experimente verliefen jedoch wenig ermutigend, da nach oxidativer Kupplung von **5** mittels CuCl_2 ⁷), Chromatographie und Einengen mit

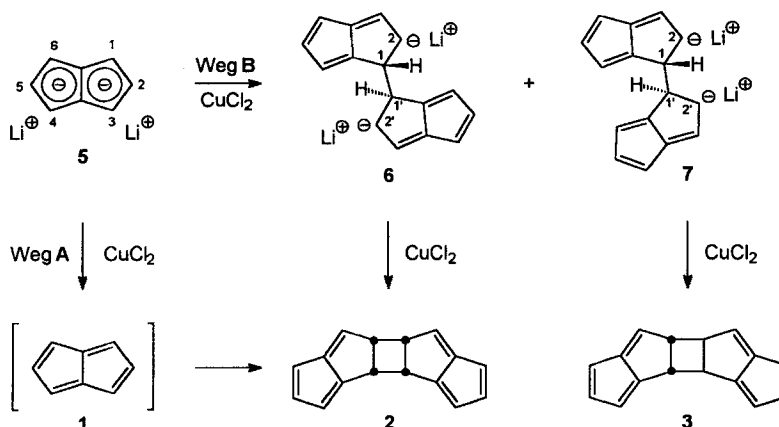
⁴) Gasphasenpyrolyse von Cycloocta-1,3,5,6-tetraene (COT) gibt eine Gesamtausbeute von Dihydropentalenen von 49–57%. Zwischen 500 und 700° ist 1,5-Dihydropentalen (**4**) das Hauptprodukt, wobei der Gehalt an **4** zwischen 53 und 64% variiert [16].

⁵) Nach [17] wurden Acrolein und Cyclopentadien in einer *Diels-Alder*-Reaktion umgesetzt (91%), die CHO-Gruppe des Norbornens nach *Stone and Little* [18] zum Pentafulven funktionalisiert (89%) und das gebildete 6-(5-Norbornenyl)pentafulven thermisch zu **4** und Cyclopentadien gespalten (58%). Da COT nicht mehr technisch hergestellt wird, könnte diese dreistufige Sequenz das Verfahren der Zukunft sein.

⁶) Zur Röntgen-Strukturanalyse von **5** vgl. [19].

⁷) Mit anderen Oxidationsmitteln lassen sich **2** und **3** in folgenden Verhältnissen und Ausbeuten gewinnen: I_2 : 2/3 = 4,5:1 (10%); ICl : 14:1 (6%); IBr : 40:1 (8,5%).

hoher Ausbeute ein blassgelber Festkörper anfiel, welcher zur Hauptsache aus Pentalen-unlöslichen Polymeren bestand. Extrahiert man das Produkt mit Pentan, so gewinnt man nach Chromatographie mit mässiger Ausbeute (12 %) ein (1:1)-Gemisch der Pentalen-Dimeren **2** und **3**. Die beiden Isomeren lassen sich durch 'flash'-Chromatographie mit Pentan/Et₂O 50:1 an Kieselgel trennen (Schema 2).

Schema 2. Mögliche Reaktionswege zu **2** und **3**

Grundsätzlich existieren zwei mögliche Reaktionswege, welche die Bildung von Pentalen-Dimeren erklären können (Schema 2): Nach Weg *A* würde durch zweifachen Elektronenentzug⁸⁾ Pentalen (**1**) gebildet, welches sodann in einer formalen [8 + 2]-Cycloaddition dimerisieren würde. Gegen diesen Weg spricht die Tatsache, dass in den Fällen, wo **1** durch Abfangen mit Cyclopentadien wahrscheinlich gemacht wurde [3] [8], nur das *syn-cis*-Dimer⁹⁾ **2** isoliert worden ist. Wir nehmen deshalb an, dass Weg *B* der bevorzugte Reaktionsweg ist: Demnach wird in einer Einelektronen-Abstraktion⁸⁾ aus **5** ein Radikal-Anion gebildet, dessen SOMO nach MNDO/3-[24] und *ab-initio*-Rechnung [25] an den Positionen 1,3,4,6 (vgl. **5**) grosse Hückel-Koeffizienten aufweist. Rekombination zweier Radikal-Anionen führt zu den Dianionen **6** und **7**, welche ihrerseits mittels CuCl₂ zu den entsprechenden Diradikalen weiteroxidiert werden. Aufgrund von Grenzorital-Überlegungen besitzen die SOMO's der Diradikale weitaus die grössten Hückel-Koeffizienten an den Positionen 2/2' [26], so dass der nachfolgende Ringschluss wie erwartet zu den Pentalen-Dimeren **2** und **3** führt. Weg *B* erklärt auch die ausgeprägte Bildung von Polymeren, deren Struktur bisher wegen der extremen Säure [27] und O₂-Empfindlichkeit [28] der Trien-Strukturelemente nicht aufgeklärt werden konnte.

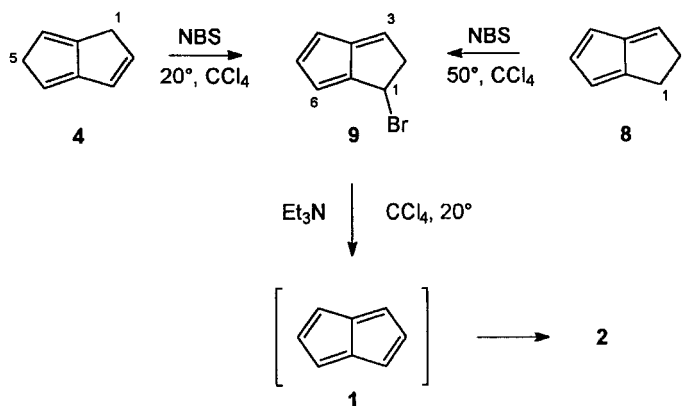
3. Pentalen-Dimere durch NBS-Bromierung/Elimination von Dihydropentalenen. – Da sowohl 1,5-Dihydropentalen (**4**) als auch 1,2-Dihydropentalen **8** durch Gasphasenpyrolyse von COT bzw. nachfolgende baseninduzierte Isomerisierung (**4** → **8**) präparativ

⁸⁾ Zwischen Weg *A* und Weg *B* sollte man mittels cyclischer Voltammetrie unterscheiden können, was jedoch aufgrund von Löslichkeitsproblemen sowie der benötigten polaren Lösungsmittel nicht einfach ist.

⁹⁾ *syn* und *anti* beziehen sich auf die Konfiguration am Cyclobutan-Ring, *cis* und *trans* auf die Anordnung der Fulven-Strukturelemente.

leicht zugänglich sind [16], bietet sich als alternativer Syntheseweg von Pentalen-Dimeren des Typs **2** auch eine direkte Einführung von potentiellen Abgangsgruppen an. Obwohl bekannt ist, dass Triene ähnlicher Struktur sowohl kationisch wie radikalisch leicht polymerisieren können [29], versuchten wir, **4** und **8** direkt mit *N*-Bromosuccinimid (NBS) umzusetzen. Dies ist sowohl ausgehend von **4**¹⁰⁾ wie von **8** möglich (Schema 3), wobei in beiden Fällen als Hauptprodukt das reaktive 1-Bromo-1,2-dihydropentalen **9** gebildet wird¹¹⁾.

Schema 3. Synthese von **2** durch NBS-Bromierung von **4** bzw. **8** und HBr-Elimination



Die Struktur des instabilen 1-Bromo-1,2-dihydropentalens ($X = \text{Br}$; **9**) folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts¹¹⁾ (Fig. 1). Einmal sind chemische Verschiebungen und Kopplungen der Vinyl-H-Atome sehr ähnlich denjenigen der Pentalen-Dimeren **2** und **3** (vgl. später), was für ein 1,2-Dihydropentalen-Strukturelement von **9** spricht. Das Signal von $\text{H}-\text{C}(5)$ bei 6,86 ppm wird durch Fernkopplungen etwas verwischt, während $\text{H}-\text{C}(4)$ und $\text{H}-\text{C}(6)$ bei 6,24 ppm überlappen. $\text{H}-\text{C}(3)$ erscheint als *dt* bei 6,70 ppm mit $J(3,6) = 1,8 \text{ Hz}$ und $J(3,2a) \cong J(3,2b) = 2,9 \text{ Hz}$, was beweist, dass $\text{C}(2)$ zwei H-Atome trägt. Die Allyl-H-Atome erzeugen ein sehr typisches *ABX*-Spektrum bei 3,49 (*A*), 3,85 (*B*) und 5,19 (*X*) ppm ($\text{H}-\text{C}(1)$) mit den Kopplungskonstanten $^2J(\text{AB}) = 20,2$; $^3J(\text{AX}) = 2,2$ und $^3J(\text{BX}) = 5,70 \text{ Hz}$, wobei die Signale durch Fernkopplungen mit einigen Vinyl-H-Atomen zusätzlich aufgespalten und verbreitert werden.

Wegen der Instabilität von **9** wurden Versuche zur Elimination $\mathbf{9} \rightarrow \mathbf{1}$ direkt mit der Lösung des Rohprodukts durchgeführt: Nach kurzer Behandlung mit Et_3N bei 20° und chromatographischer Aufarbeitung werden ausgehend von **4** 16% und ausgehend von **8** 10% des *syn-cis*-Dimers **2** isoliert. In Übereinstimmung mit den Befunden von Hafner [3] spricht die ausschliessliche Bildung des *syn-cis*-Pentalen-Dimers **2** dafür, dass bei

¹⁰⁾ Die Bildung von **9** aus **4** lässt sich so erklären, dass die H-Abstraktion an $\text{C}(1)$ von **4** erfolgt, wobei ein delokalisiertes Radikal entsteht, welches anschliessend an $\text{C}(6)$ bromiert wird.

¹¹⁾ Die instabile Verbindung **9** lässt sich nicht isolieren. Normalerweise wurden Proben, welche **4** in einer Reinheit von 75–80% enthalten und durch Gasphasenpyrolyse von COT resultierten, direkt der NBS-Bromierung unterworfen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemischs wies **9** als Hauptprodukt aus neben Benzol, Styrol und COT sowie weiteren Verunreinigungen.

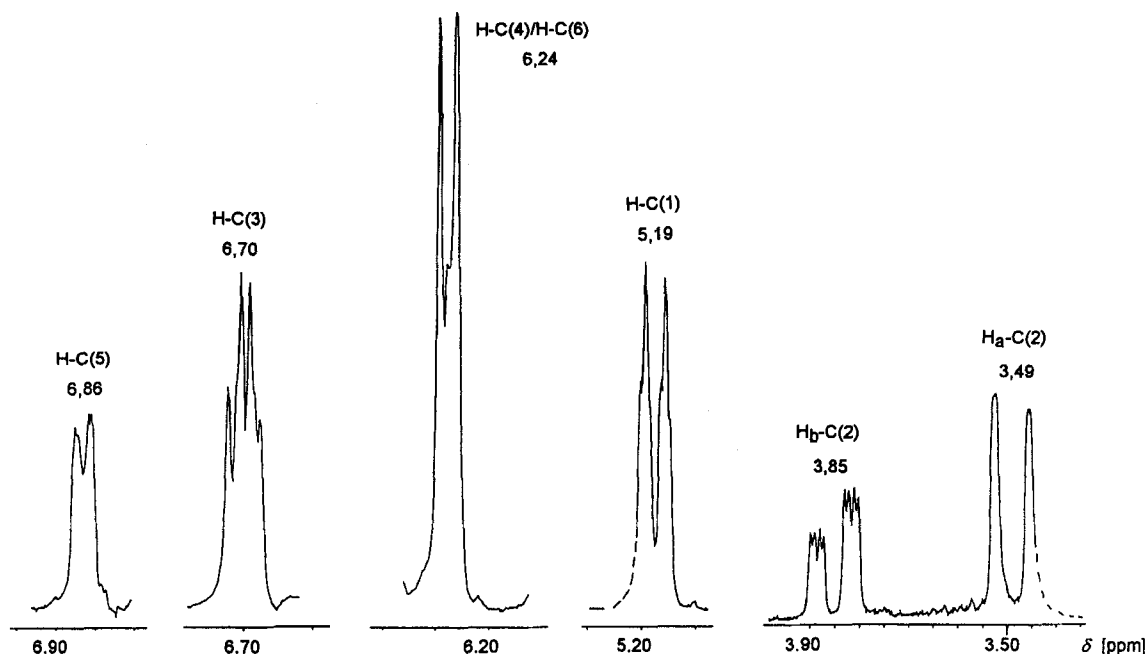
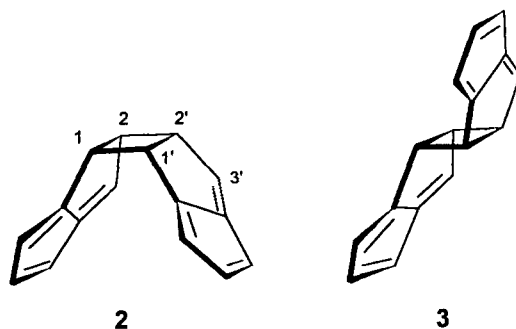


Fig. 1. ^1H -NMR-Signale von **9** (300 MHz, CDCl_3 ; Ausschnitte des Rohprodukt-Spektrums)

der HBr-Elimination aus **9** der reaktive Grundkörper Pentalen (**1**) gebildet wird, welcher sogleich dimerisiert. Allerdings blieben verschiedene Abfangversuche von **1** erfolglos.



4. NMR-spektroskopische Unterscheidung der stereoisomeren Pentalen-Dimeren **2** und **3**.

– Die Pentalen-Dimeren **2** und **3** zeichnen sich durch ähnliche spektroskopische Daten aus, so dass es nicht überrascht, dass ursprünglich die Festlegung der sterischen Anordnung der Fulven-Strukturelemente am Cyclobutan-Ring grosse Schwierigkeiten bereitete [8] und erst später durch Röntgen-Strukturanalyse [13] getroffen werden konnte: Die Massenspektren von **2** und **3** zeigen bei 70 eV ein nahezu identisches Fragmentierungs-

muster, während die IR-Spektren im Bereich von $3100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ sehr ähnlich sind und erst unterhalb von 1200 cm^{-1} Unterschiede aufweisen. Die UV-Spektren unterscheiden sich in der Feinstruktur der intensiven kurzwelligen Absorptionsbande um 260 nm , was jedoch auch keine Zuordnung ermöglicht.

In den ^1H -NMR-Spektren von **2** und **3** (Fig. 2) zeigen die Vinyl-H-Atome (mit Ausnahme von H-C(3)) ein sehr ähnliches Aufspaltungsmuster, wobei sich die *dd* von H-C(5) bei $6,79\text{ ppm}$ (**2**) und $6,94\text{ ppm}$ (**3**) mit $J(4,5) = 5,1$ und $J(5,6) = 2,0$ bzw. $1,9$ sowie die *d* von H-C(4) bei $6,03\text{ ppm}$ (**2**) bzw. $6,24\text{ ppm}$ (**3**) leicht zuordnen lassen. Die Festlegung der andern H-Atome erfolgt durch selektive Entkopplungsexperimente und die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen (Tab.) durch ^1H , ^{13}C -Shift-Korrelationen. Überraschenderweise erlauben NOE-Experimente keine sichere Unterscheidung von **2** und **3**.

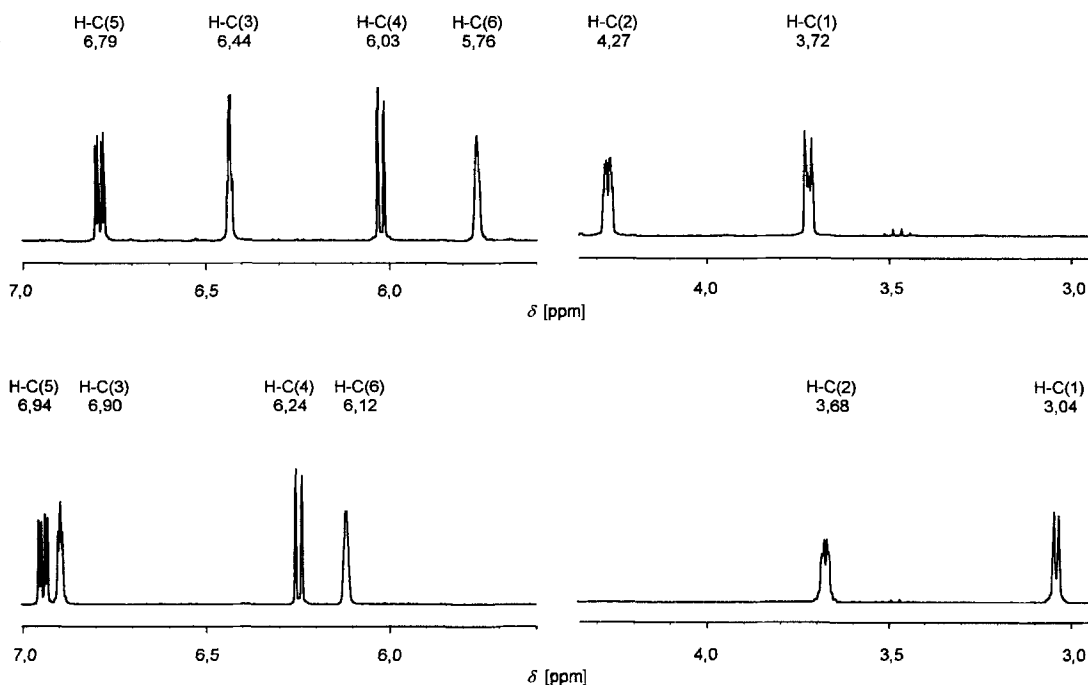


Fig. 2. Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von syn-cis-Pentalen-Dimer **2** (oben) und anti-cis-Pentalen-Dimer **3** (unten; 300 MHz, CDCl_3)

Erste Hinweise ergeben sich aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Signallagen: Aufgrund von Stereomodellen (vgl. *Formeln*) befinden sich H-C(1)/H-C(2) und H-C(1')/H-C(2') von **3** oberhalb der Ebene des gegenüberliegenden Fulven-Strukturelements und sollten aufgrund des Anisotropie-Effekts des π -Systems eine deutliche Hochfeld-Verschiebung erfahren. Dieses Argument erlaubt die Zuordnung des Spektrums von Fig. 2 (unten) zu **3**. Andererseits wird für die meisten Vinyl-H-Atome von **2** aus dem gleichen Grund eine Hochfeld-Verschiebung erwartet und für H-C(3), H-C(4) und H-C(6) auch beobachtet (Fig. 2, oben). In derselben Richtung weisen die ^{13}C -NMR-Spektren, wo einige

Tabelle. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der Pentalen-Dimeren **2** und **3**^{a)}
(300 MHz bzw. 75 MHz, CDCl_3 , δ in ppm)

	2 ^{b)}	3 ^{c)}		2 ^{d)}	3 ^{e)}
H–C(1)	3,72	3,04	C(1)	35,7	39,9
H–C(2)	4,27	3,68	C(2)	57,8	57,6
H–C(3)	6,44	6,90	C(3)	139,9	142,1
H–C(4)	6,03	6,24	C(4)	112,1	112,8
H–C(5)	6,79	6,94	C(5)	143,0	143,0
H–C(6)	5,76	6,12	C(6)	116,0	115,9

^{a)} Numerierung vgl. Formeln.^{b)} (H,H)-Kopplungskonstanten von **2**: $J(1,1') = J(2,2') = 6,43^f$; $J(1,2) = J(1',2') = 4,71^f$; $J(1,2') = J(1',2) = 0,51^f$; $J(1,6) = 1,00^f$; $J(1',6) \cong 0,5^f$; $J(3,6) = 1,6^g$; $J(4,5) = 5,1^g$; $J(4,6) = 0,8^g$; $J(5,6) = 2,0^g$.^{c)} (H,H)-Kopplungskonstanten von **3**: $J(1,1') = J(2,2') = 2,80^f$; $J(1,2) = J(1',2') = 5,15^f$; $J(1,2') = J(1',2) = -0,66^f$; $J(2,3) \cong 2,1^g$; $J(1,6) = 1,20^f$; $J(1',6) \cong 0,2^f$; $J(3,6) = 1,3^g$; $J(4,5) = 5,1^g$; $J(4,6) = 0,8^g$; $J(5,6) = 1,9^g$.^{d)} Quartäre Vinyl-C-Atome bei 158,9 und 148,8 ppm.^{e)} Quartäre Vinyl-C-Atome bei 158,8 und 152,2 ppm.^{f)} Bestimmt durch Analyse des $AA'XX'$ -Systems von H–C(1), H–C(1'), H–C(2), H–C(2') bei Entkopplung von H–C(3), H–C(3'). Werte nach Simulation durch Iteration.^{g)} Bestimmt durch Ablesen aus dem gedehnten Spektrum.

Schlüssel-C-Atome von **2** aufgrund der sterischen Kompression nach hohem Feld verschoben liegen¹²⁾.

Eine endgültige Unterscheidung der NMR-Spektren von **2** und **3** wird durch Analyse der $AA'XX'$ -Spektren von H–C(1)/H–C(1') und H–C(2)/H–C(2') möglich, wie sie bei Entkopplung von H–C(3)/H–C(3') erhalten werden werden (Fig. 3, unten): Für Cyclobutane ähnlicher Struktur [30] ist nämlich bekannt, dass 3J -*cis*-Kopplungen deutlich grösser sind als 3J -*trans*-Kopplungen. Die Analyse ergibt für *syn-cis-2* (Fig. 3, unten links) $J(1,1') = J(2,2') = 6,43$ Hz und $J(1,2) = J(1',2') = 4,71$ Hz, dagegen für *anti-cis-3* (Fig. 3, unten rechts) $J(1,1') = J(2,2') = 2,80$ Hz und $J(1,2) = J(1',2') = 5,15$ Hz, und die simulierten Spektren (Fig. 3, oben) belegen die gute Übereinstimmung.

5. Isomerisierung $2 \rightleftharpoons 3$. – Schon Hafner *et al.* [13] haben beobachtet, dass sich **2** in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur (auch im Dunkeln) allmählich in **3** umwandelt. Wir untersuchten den Verlauf der Reaktion im ^1H -NMR-Spektrum (Fig. 4, 300 MHz, CDCl_3 , 24°, Pyrazin als Standard) und stellten fest, dass die Abnahme von **2** eine Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von rund 34 min ist. Andererseits verläuft die Bildung des *anti-cis*-Dimers **3** über ein breites Maximum, welches nach ca. 1,5 h erreicht wird, und nach 6 h beträgt die Summe von **2** + **3** nur noch rund 32%. Damit wird klar, dass die Isomerisierung $2 \rightarrow 3$ keine Synchronreaktion ist, sondern über eine Zwischenstufe verlaufen muss, welche zur Bildung von Nebenprodukten Anlass gibt, die im ^1H -NMR-Spektrum nach erfolgter Reaktion als relativ breite Signale zu erkennen sind (Fig. 4 c).

¹²⁾ Hochfeld-Verschiebungen einiger C-Atome von **2** verglichen mit **3**: C(1): –4,2 ppm; C(3): –2,2 ppm; C(6a): –3,4 ppm.

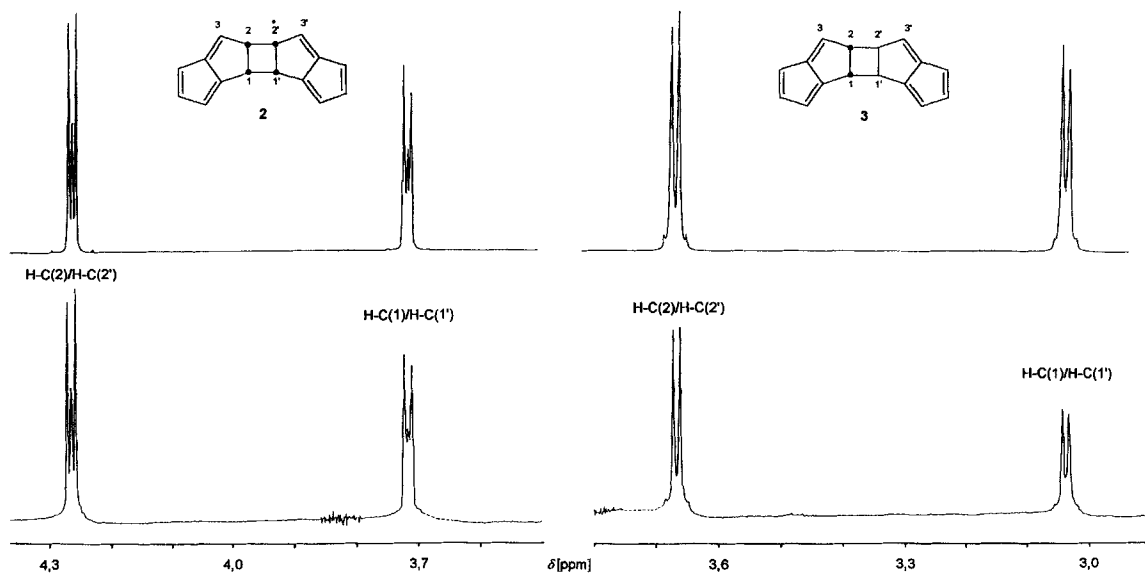


Fig. 3. Experimentelle ^1H -NMR-Spektren der Vierring-H-Atome von **2** und **3** bei Entkopplung von $\text{H}-\text{C}(3)/\text{H}-\text{C}(3')$ (unten); simulierte Spektren (oben) mit den J-Werten der Tabelle^{b)} c)

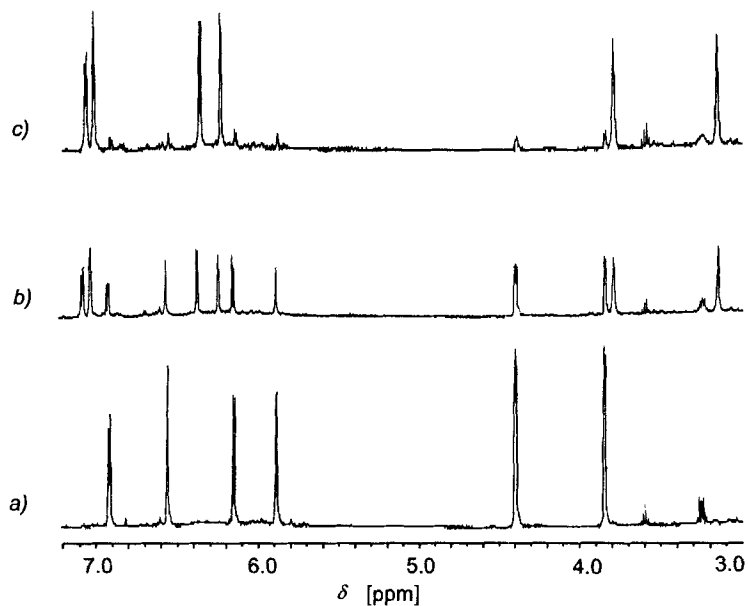
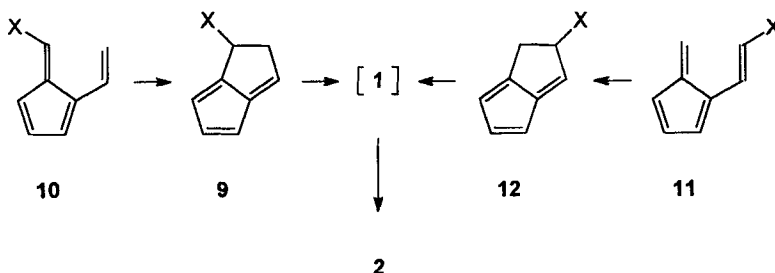


Fig. 4. ^1H -NMR-Verlauf der Isomerisierung **2** $\rightarrow$ **3** (300 MHz, CDCl_3 , 24°):
a) vor der Reaktion; b) nach 2 h; c) nach 24 h

Diese Ergebnisse lassen sich am einfachsten so erklären, dass die Isomerisierung **2** → **3** durch eine homolytische Spaltung der (C(1)–(1'))-Bindung von **2**¹³⁾ eingeleitet wird (vgl. *Formeln*), wobei ein delokalisiertes Diradikal gebildet wird¹⁴⁾, welches zur Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren Anlass geben kann. Rotation um die (C(2)–C(2'))-Bindung und erneute Bindungsbildung zwischen C(3') und C(1) der beiden Fulvenyl-Radikalsegmente führt zum *anti-cis*-Dimer **3**.

6. Ausblick. – In der vorliegenden Arbeit werden zwei neue Synthesen von Pentalen-Dimeren [8] ausgehend von Dihydropentalenen beschrieben. Obwohl die Ausbeuten beider Reaktionswege sehr bescheiden sind, lassen sich die Pentalen-Dimeren **2** + **3** (*Schema 1*) bzw. **2** (*Schema 3*) in einfacher Eintopfreaktion im 50-mg-Massstab herstellen. Damit wurde der Weg zu neuen Versuchen zur Generierung des Grundkörpers Pentalen (**1**) geebnet. Diese Versuche sind kürzlich erfolgreich verlaufen, indem **1** durch Tieftemperatur-Photolyse von **2** in einer Ar-Matrix erzeugt und mittels Matrix-IR-Spektroskopie nachgewiesen worden ist [31].

Schema 4. Neue Wege zur Synthese von Pentalen-Dimeren des Typs **2**



Schliesslich sind nach *Schema 4* neue Wege zu einer ergiebigeren Synthese von Pentalen-Dimeren **2** denkbar, welche in einer 8π -Cyclisierung von substituierten 1-Vinylpentalenen **10** und **11** bestehen. Versuche zur Realisierung dieser Sequenz werden gegenwärtig unternommen [32].

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 20-37336.93 und 20-43112.95) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Wenn nichts anderes vermerkt ist, wurden die Reaktionen in abs. Solventien und mit abs. Reagenzien in ausgeheizten Dreihals- oder Zweihals-Rundkolben mit Inertgas-Überleitung und Septum (evtl. zusätzlich mit Tieftemp.-Thermometer) und N_2 oder Ar durchgeführt. Kältemischung: Trockeneis/*i*-PrOH (-78°). Säulenchromatographie: Chromatographie-Gel C 560, 60–200 μm , Chemische Fabrik, Uetikon, sowie 'flash'-Kieselgel, J. T. Baker 70241, 30–60 μm ; bei tiefsiedenden Solventien wie Et_2O , Pentan wurde eine gekühlte doppelwandige Chromatographiesäule verwendet. Verwendete Abkürzungen: Aibn = Azobis(isobutyro)nitrid,

¹³⁾ Offensichtlich ist die homolytische Spaltung der (C(1)–C(1'))-Bindung von **2** günstiger als die Spaltung der (C(2)–C(2'))-Bindung. In derselben Richtung weist die NBS-Bromierung von 1,2-Dihydropentalen (**8**; *Schema 3*), wo die H-Abstraktion an C(1) erfolgt.

¹⁴⁾ Diese Diradikal-Zwischenstufe wurde bereits von Hafner und Mitarbeitern [13] postuliert.

COT = Cycloocta-1,3,5,7-tetraen; i. RV. = im Rotationsverdampfer; LDA = Lithium-diisopropylamid; NBS = *N*-Bromosuccinimid. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert: UV: *Perkin-Elmer 554*; IR: *Perkin-Elmer 399 B* und *782*; NMR: *Bruker AC-300* und *AM-400*; MS: *Varian-MAT CH-7A*.

1. **Synthese von Dihydropentalen durch Gasphasethermolyse von COT**¹⁵⁾: Ein 50-ml-Rundkolben wird mit 20 g COT beschickt und über ein gewinkeltes Verbindungsstück (NS 14,5) an ein horizontal liegendes, mit Quarz-Splittern gefülltes Quarzrohr (Länge 40 cm, Durchmesser 2 cm) angeschlossen, welches über eine Kühlfalle (–196°, enthaltend *ca.* 5 mg Hydrochinon) mit der Vakuumpumpe (10^{–4} Torr) verbunden ist. Der Kolben mit COT wird auf –78° gekühlt, dann wird die Vakuumpumpe gestartet, das Pyrolyse-Rohr auf 700° geheizt und der Druck mittels Ventil auf 2 mbar eingestellt. Man lässt den Kolben mit COT auf RT. erwärmen, wonach allmählich COT in die Pyrolyse-Zone destilliert wird. Nach 3 h enthält die Kühlfalle 18,2 g Pyrolysat. Zunächst wird i. RV. bei –30°/2 mbar Benzol abdestilliert, sodann das Gemisch bei 0°/0,2 mbar destilliert; 6,7 g Produkt, das laut GC und ¹H-NMR 67,4% 1,5-Dihydropentalen (**4**), 2,4% 1,4-Dihydropentalen, 3,3% 1,6-Dihydropentalen¹⁶⁾, 25,5% Styrol, 0,9% Benzol und 0,5% COT enthält. Ausbeute an Dihydropentalenen: 24,4% bez. eingesetztes COT. ¹H-NMR von **4** (300 MHz, CDCl₃): 6,45 (*m*, 2 H); 5,94 (*m*, 1 H); 5,83 (*m*, 1 H); 3,34 (*m*, 2 H); 3,18 (*m*, 2 H).

2. **Pentalen Dimere 2 und 3 durch oxidative Kupplung von Dilithium-pentalendiid** (*Schema 1*). – 2.1. *Dilithium-pentalendiid* (**5**). Ein 100-ml-Zentrifugenglas mit Zweihalsaufsatz, Ar-Überleitung, Septum und Magnetrührer wird im Ar-Strom ausgeheizt und mit 1,96 g Dihydropentalen-Gemisch (Gehalt 80%, 15 mmol) und 15 ml abs. THF beschickt. Die Lsg. wird unter Rühren auf –78° gekühlt, wonach mittels Spritze während 25 min 23 ml BuLi (1,6M in Hexan, 36 mmol) zugetropft werden. Nach Zugabe der halben Menge BuLi trübt sich die Mischung und färbt sich dunkelbraun. Nach vollständiger Zugabe des BuLi entsteht eine blassgelbe Suspension. Man lässt innerhalb von 2 h unter Rühren von –78° auf 0° erwärmen, rührt während 30 min bei 0° und erhält eine blassgrüne Lsg., welche während 1 h auf –78° gekühlt wird, wobei **5** als farbloser Niederschlag ausfällt. Das Zentrifugenglas wird mit einem Septum verschlossen, auf –78° gekühlt, sodann während 15 min bei –30° zentrifugiert und die überstehende Lsg. mittels Spritze abgesaugt. Zum farblosen Niederschlag gibt man 15 ml Pentan/THF 3:2, erwärmt unter Rühren auf RT., kühlt die Lsg. erneut auf –78°, zentrifugiert, saugt die überstehende Lsg. ab und wiederholt das Reinigungsprozedere nochmals. Nach Zugabe von 60 ml THF entsteht eine *ca.* 0,25M blassgrünliche Lsg. von **5**, die gut verschlossen bei –70° aufbewahrt wird¹⁷⁾.

2.2. *Pentalen-Dimere 2 + 3*. a) *Durch oxidative Kupplung von 5 mit CuCl₂*. Ein 50-ml-Zweihalskolben mit Zweihalsaufsatz, Ar-Überleitung, Septum und Magnetrührer wird im Ar-Strom ausgeheizt und mit 0,59 g (4,4 mmol) wasserfreiem CuCl₂¹⁸⁾ sowie 10 ml abs. THF beschickt und unter Rühren auf –78° gekühlt. Durch das Septum werden mittels Spritze während 15 min 8 ml einer 0,25M Lsg. von **5** in THF (2 mmol) zugetropft¹⁹⁾, wobei eine braune Lsg. entsteht, welche während 2 h bei –78° gerührt wird. Zur Abtrennung anorg. Salze wird die Mischung mittels Spritze unter Ar in die vorgekühlte (–30°) Chromatographiesäule transferiert, welche 20 g mit Et₃N desaktiviertes Kieselgel²⁰⁾ enthält. Man eluiert (unter leichtem N₂-Überdruck) mit Pentan/Et₂O (50:1) und engt i. RV. ein. Der resultierende gelbe Festkörper besteht überwiegend aus Pentan-unlöslichen Oligomeren und/oder Polymeren²¹⁾. Man extrahiert mehrmals mit je 5 ml Pentan, filtriert die vereinigten Extrakte mit Pentan/Et₂O (50:1) über 20 g mit Et₃N desaktiviertes 'flash'-Kieselgel²⁰⁾ und engt i. RV. ein: 24,5 mg (12% bzw. **4**) feinkristallines, gelbes Produkt, das laut ¹H-NMR aus einem *ca.* (1:1)-Gemisch **2/3** besteht. Die beiden Isomeren lassen sich durch 'flash'-Chromatographie an Et₃N-desaktiviertem Silicagel²⁰⁾ mit Pentan/Et₂O 50:1 trennen: R_f(**2**) 0,51; R_f(**3**) 0,68.

b) *Durch oxidative Kupplung von 5 mit IBr*. Nach *Vorschrift 2.2.a* werden 227 mg (1,1 mmol) IBr in 10 ml THF bei –78° mit 4 ml einer 0,25M Lsg. von **5** in THF (1 mmol) umgesetzt: Nach der Aufarbeitung resultieren 8,7 mg (8,5% bzgl. **4**) eines (40:1)-Gemisches **2/3**.

¹⁵⁾ Modifizierte Vorschrift nach [16].

¹⁶⁾ Der Gehalt an Dihydropentalenen variierte bei verschiedenen Pyrolysen von 70–80%.

¹⁷⁾ Bei –70° fallen farblose Kristalle von **5** aus. Vor Gebrauch wird unter Rühren kurz auf RT. erwärmt.

¹⁸⁾ Käufliches abs. CuCl₂ (*Fluka, purum*, 61173) wird i. RV. während 1 h bei 100°/0,2 mbar getrocknet.

¹⁹⁾ Das inverse Verfahren (Zugabe von CuCl₂ zu einer Suspension von **5** in THF bei –78°) ergibt nach der Aufarbeitung nur 5% an **2 + 3**.

²⁰⁾ Eine Aufschlämmung von Kieselgel in Pentan wird mit 5% Et₃N (bzgl. Kieselgel) versetzt, i. RV. während 2 h getrocknet, überschüssiges Et₃N mit Pentan/Et₂O (3:1) ausgewaschen und das Produkt während 1 h i. RV. bei 100°/500 Torr getrocknet.

²¹⁾ Die Oligomeren bzw. Polymeren lösen sich in THF oder CDCl₃, sind jedoch extrem O₂-empfindlich und werden dann unlöslich (Vernetzung, vgl. Polymere ähnlicher Struktur: [28]).

c) *Durch oxidative Kupplung von 5 mit ICl*: Nach *Vorschrift 2.2.a* werden 180 mg (1,1 mmol) ICl in 10 ml THF bei -78° mit 4 ml einer 0,25M Lsg. von **5** in THF (1 mmol) umgesetzt: 6 mg (5,9% bzgl. **4**) eines (14:1)-Gemischs **2/3**.

d) *Durch oxidative Kupplung von 5 mit I₂*: Nach *Vorschrift 2.2.a* werden 280 mg I₂ (1,1 mmol) in 10 ml THF bei -78° mit 4 ml einer 0,25M Lsg. von **5** in THF (1 mmol) umgesetzt: 10,4 mg (10% bzgl. **4**) eines (4,5:1)-Gemischs von **2/3**.

Daten von 2: UV (Hexan): 252 (18 200), 258 (18 500), 273 (13 900), 396 (1250). IR (KBr): 3081w, 3060w, 2940m, 1618s, 1590m–s, 1470s, 1341m–s, 1312s, 1250w–m, 1145w–m, 1016w–m, 981m, 879s, 828m–s, 752s, 690w–m, 678m–s. ¹H-NMR und ¹³C-NMR vgl. *Fig. 2* und *Tabelle*. MS: 205 (9), 204 (54, M⁺), 203 (12), 202 (25), 201 (12), 200 (14), 103 (35), 102 (100), 101 (4), 76 (19), 75 (4), 74 (5), 63 (4), 52 (4), 51 (4), 50 (4).

Daten von 3: UV (Hexan): 250 (14 100), 384 (1250). IR (KBr): 3100w, 3080w–m, 3040w–m, 2938m, 1613m–s, 1588m–s, 1470s, 1342m, 1312s, 1249s, 1174w–m, 1002m, 995w–m, 900m, 816s, 762s, 745w–m, 716s, 671m. ¹H-NMR und ¹³C-NMR vgl. *Fig. 2* und *Tabelle*: MS: 205 (5), 204 (29, M⁺), 203 (13), 202 (15), 201 (8), 200 (10), 176 (4), 103 (16), 102 (100), 76 (16), 75 (4), 74 (4), 63 (3), 52 (3), 51 (4), 50 (4), 43 (5).

3. Pentalen-Dimer 2 durch NBS-Bromierung/Elimination von Dihydropentalenen (Schema 3). – 3.1. *1,4-Dihydropentalen (8) aus 1,5-Dihydropentalen (4)*: [16]²². 120 g Alox (basisch I) werden mit Pentan/Et₂O 1:1 in eine doppelwandige Chromatographiesäule eingefüllt, welche mit Leitungswasser gekühlt wird. Die Säule wird mit 1 g der nach *Vorschrift 1* durch Pyrolyse von COT gewonnenen Dihydropentalen-Fraktion (Gehalt 75%, 7,2 mmol, Hauptprodukt **4**) beschickt und mit Pentan/Et₂O 1:1 langsam (innerhalb 2 h) eluiert: Nach dem Einengen der gelben Fraktion i. RV. 0,935 g Rohprodukt, welches durch 'flash'-Chromatographie an Kieselgel weiter gereinigt wird: 342 mg (46%) gelbes 1,2-Dihydropentalen. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6,88 (dm, 1 H); 6,81 (m, 1 H); 6,19 (dd, 1 H); 5,93 (m, 1 H); 3,08 (m, 2 H); 2,64 (m, 2 H).

3.2. *1-Brom-1,2-dihydropentalen (9) aus 4*: Ein 25-ml-Zweihalskolben mit Ar-Überleitung, Septum und Magnetprüher wird im Ar-Strom ausgeheizt und mit 554 mg der nach *Vorschrift 1* durch Pyrolyse von COT gewonnenen Dihydropentalen-Fraktion (Gehalt 75%, 4 mmol, Hauptprodukt **4**), 10 ml CCl₄, 854 mg (4,8 mmol) frisch gereinigtem NBS, 4 mg Aibn und 0,4 g Et₃N beschickt. Die resultierende Suspension wird im Wasserbad während 2 h bei RT. gerührt, bis alles NBS verbraucht und Succinimid an der Oberfläche abgeschieden worden ist. Mittels Spritze werden 0,2 ml der Lsg. entnommen und unter Ar ins NMR-Röhrchen mit 0,2 ml CDCl₃ transferiert. Im ¹H-NMR-Spektrum (vgl. *Fig. 1*) lässt sich **9** als Hauptprodukt nachweisen^{23, 24}.

3.3. *1-Bromo-1,2-dihydropentalen, (9, X = Br) aus 8*: Ein 25-ml-Zweihalskolben mit Ar-Überleitung, Septum und Magnetprüher wird im Ar-Strom ausgeheizt und mit 342 mg (3,3 mmol) **8**, 10 ml CCl₄, 0,64 g NBS, 3 mg Aibn und 0,3 g Et₃N beschickt. Die Mischung wird im Wasserbad unter Rühren während 45 min auf 50° erwärmt und anschliessend 2 h bei RT. gerührt. Man lässt die braune Suspension absetzen und registriert analog zu 3.2 das ¹H-NMR-Spektrum, welches zeigt, dass **9** entstanden ist²⁴.

3.4. *Pentalen-Dimer 2*. Zu dem nach 3.2 durch NBS-Bromierung von **4** erhaltenen Reaktionsgemisch werden bei RT. (Wasserkühlung) unter Rühren in einem Guss 1,0 ml NEt₃^{25, 26} gegeben. Dabei fällt ein Niederschlag aus, und es entsteht eine dunkelbraune Suspension, welche weitere 15 min bei RT. gerührt und über eine wassergekühlte Säule mit 20 g desaktiviertem Kieselgel²⁰ filtriert wird (Elution mit Pentan/Et₂O 10:1). Das orangefarbene Eluat (ca. 50 ml) wird i. RV. eingeengt (157 mg Rohprodukt) und mit Pentan/Et₂O 50:1 an 25 g Silicagel 'flash'-chromatographiert: 65 mg (16%) isomerenreines *syn-cis*-Pentalen Dimer **2**.

Bei der analogen Umsetzung und Aufarbeitung des nach 3.3 erhaltenen Reaktionsgemischs resultieren 36 mg (10,7%) isomerenreines *syn-cis*-Pentalen-Dimer **2**.

²²) Modifizierte Vorschrift nach [16].

²³) Wichtigste Nebenprodukte sind Benzol, COT und Styrol, d.h. Nebenprodukte der Reaktion COT → **4**, welche sich nicht vollständig abtrennen lassen.

²⁴) **9** ist sehr instabil und kann nicht weiter gereinigt werden; das ¹H-NMR-Spektrum muss sogleich nach dem Umfüllen registriert werden.

²⁵) Eliminationsversuche mit stärkeren Basen wie LDA ergaben nur Spuren von **2**.

²⁶) Versuche, den bei der Reaktion **9** → **1** → **2** als Zwischenstufe gebildeten Grundkörper Pentalen (**1**) mit Cycloadditionspartnern wie Cyclopentadien, 1,3-Diphenylisobenzofuran, *N*-Phenylmaleinimid oder Tetraphenylcyclopentadienon abzufangen, blieben erfolglos.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. You, M. Neuenschwander, *Chimia* **1996**, *50*, 24.
- [2] H. J. Lindner, in 'Houben-Weyl, Pentalene und Dihydropentalene', Georg Thieme, Stuttgart, 1985, Vol. 5/2c, p. 103.
- [3] K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 222.
- [4] E. Le Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3975.
- [5] K. Hafner, K. F. Bangert, V. Orfanos, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 414.
- [6] K. Hartke, R. Matusch, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2584.
- [7] R. Bloch, R. A. Marty, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3071; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2031.
- [8] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 362.
- [9] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 626; H. U. Süss, Dissertation, TH Darmstadt, 1977.
- [10] B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2511.
- [11] A. Falchi, C. Gellini, P. R. Salvi, K. Hafner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14660.
- [12] R. Kaiser, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 361.
- [13] R. Dönges, K. Hafner, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1345.
- [14] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 865; T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *ibid.* **1964**, *86*, 249.
- [15] M. Jones, L. O. Schwab, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6549; H. D. Martin, P. Pföhler, T. Urbanek, R. Walsh, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1415; H. D. Martin, T. Urbanek, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5532.
- [16] H. Meier, A. Pauli, P. Kochhan, *Synthesis* **1987**, 573; H. Meier, A. Pauli, H. Kolshorn, P. Kochhan, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1607.
- [17] A. Griesbeck, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4982; *Synthesis* **1990**, 144; *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 403.
- [18] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849.
- [19] J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. v. R. Schleyer *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1263.
- [20] A. Escher, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 983; A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644.
- [21] S. You, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1497; S. You, M. Neuenschwander, H. Huber, *ibid.* **1993**, *76*, 2111.
- [22] K. Hafner, G. F. Thiele, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5526.
- [23] S. You, M. Gubler, M. Neuenschwander, *Chimia* **1991**, *45*, 387; *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1346.
- [24] G. Buemi, F. Zuccarella, *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, *115*, 103.
- [25] Y. Jean, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 11; A. Toyota, M. Kataoka, S. Kaseki, *Chem. Lett.* **1992**, 791.
- [26] S. You, M. Neuenschwander, H. Huber, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2111.
- [27] M. Slongo, S. Schönholzer, C. Rentsch, M. Neuenschwander, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 31; *ibid.* **1980**, *181*, 37.
- [28] U. Schädeli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1986**, *40*, 239; *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2983.
- [29] M. Neuenschwander, P. Kronig, S. Schönholzer, M. Slongo, B. Uebersax, C. Rentsch, *Croatica Chem. Acta* **1980**, *53*, 625.
- [30] B. Uebersax, M. Neuenschwander, H.-P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 74.
- [31] T. Bally, S. Chai, M. Neuenschwander, Z. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- [32] N. Schwarz, geplante Dissertation, Bern, 1988.