Ein effizienter Zugang zu 1,5-Dihydropentalen und 2-Methyl-1,5-dihydropentalen aus Acrolein und Methacrolein

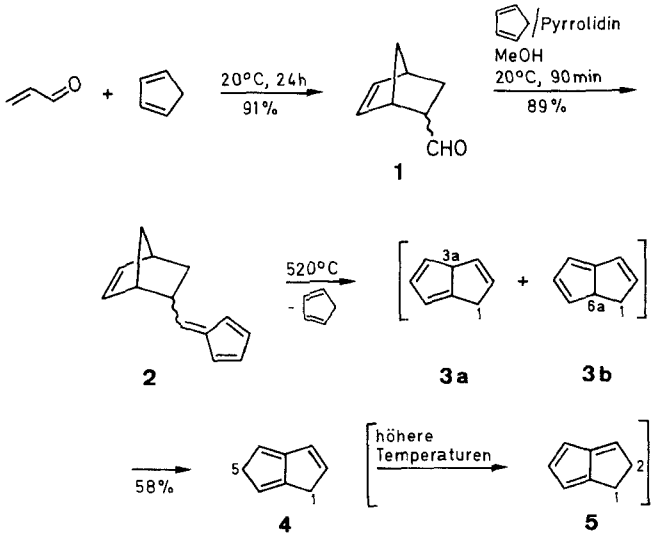
Axel G. Griesbeck

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg, Federal Republic of Germany

Acrolein and methacrolein can be converted into 1,5-dihydropentalene and its 2-methyl derivative, respectively, by a simple, three-step process. [4+2]Cycloaddition of the aldehydes with cyclopentadiene affords 5-formyl-2-norbornenes which readily undergo condensation with cyclopentadiene to give 5-(cyclopentadienylidenemethyl)-2-norbornenes. These protected 6-vinylpentafulvenes undergo retro-cleave to cyclopentadiene and the 1,5-dihydropentalenes on vacuum flash thermolysis.

Dihydropentalene sind wertvolle Ausgangsverbindungen für die Synthese von Polyquinanen[1]. Die Synthese[2] der Dihydropentalene und der Mechanismus der gegenseitigen Umwandlung von Dihydropentalen-Isomeren[3] wurden an der Grundverbindung ausführlich untersucht. Der zur Zeit beste Zugang zu 1,5-Dihydropentalen[4] ist sicherlich die Gasphasen-Thermolyse von Cyclooctatetraen[5], die inzwischen weiterentwickelt wurde[6]. Hierbei muß allerdings nach einem electrocyclischen Ringschluß (Bildung des Bicyclo[3.3.0]octadiendiyls) eine 1,2-Wasserstoff-Verschiebung ablaufen, eine Reaktion, die zu Nebenprodukten Anlaß gibt. Auch kann diese Synthesemethode nur in relativ kleinem Maßstab durchgeführt werden (0.3 g/h Thermolysedurchsatz), so daß eine Verbesserung wünschenswert erschien. Alternative Quellen für die Herstellung von 1,5-Dihydropentalen bzw. seinen Konstitutionsisomeren sind einige C_8H_8-Verbindungen, wie Cuban[7], 1,6-Cyclooctadien-3-in[8], Semibullvalen[9], Tetracyclo[3.3.0.$0^{2,4}$.$0^{3,6}$]oct-7-en[10] oder Benzocyclobuten[11]. Bei diesen Routen ist jedoch entweder die Ausgangsverbindung schwer zugänglich (und nur in kleinen Mengen), oder die entsprechende Transformation läuft unselektiv ab.

Dagegen könnte die Thermolyse von 6-Vinylpentafulven nach Lit.[12] eine praktikable Methode zur Synthese von 1,5-Dihydropentalen darstellen, wenn auch auf die Grenzen dieses Wegs hingewiesen wurde[12]; bei der statischen



Heruntergeladen von: University of Liverpool. Urheberrechtlich geschützt.

Thermolyse ist mit 10 mg Vinylpentafulven in 250 cm^3 Gasraum anscheinend bereits der optimale Bereich erreicht. Außerdem ist die Synthese größerer Mengen an 6-Vinylpentafulven[13] aufwendig. Die hier vorgestellte Methode umgeht diese Probleme. Bei der jetzt kontinuierlich durchgeführten Gasphasen-Thermolyse des Pentafulvens **2** (*endo* : *exo*-Verhältnis = 84 : 16), welches als geschütztes 6-Vinylpentafulven betrachtet werden kann und im großen Maßstab nach der Methode von Lit.[14] herstellbar ist, entsteht 1,5-Dihydropentalen **(4)** in maximal 58% Ausbeute.

Auch eine hohe Konzentration an Ausgangsmaterial in der Thermolysezone führt nur zu geringen Nebenreaktionen; die Produktbilanz an C_8H_8-Verbindungen ist in allen Fällen größer als 85% (unter Berücksichtigung der entstandenen Menge an Cyclopentadien). Abbildung 1 zeigt die Thermolysat-Zusammensetzung (^{1}H-NMR-spektrometrisch ermittelt) bei verschiedenen Temperaturen. In einen schmalen Temperaturbereich (380–420 °C) treten auch die 1,3a- und 1,6a-Dihydropentalene **3a** und **3b** auf, von welchen bislang nur **3b** bekannt war (in Form des Hexafluor-2-butin-Adduktes[10,15]).

Die optimale Thermolyse-Temperatur liegt bei 500–520 °C; hier beträgt der Anteil an 1,5-Isomeren **4** zwischen 70 und 75%.

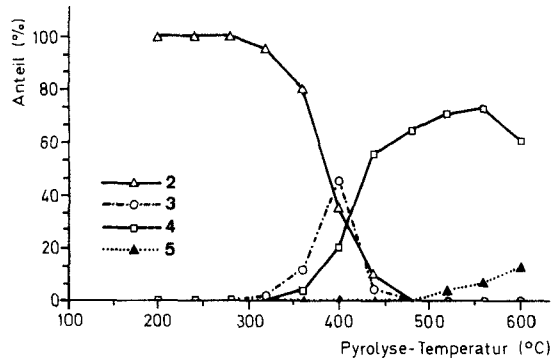
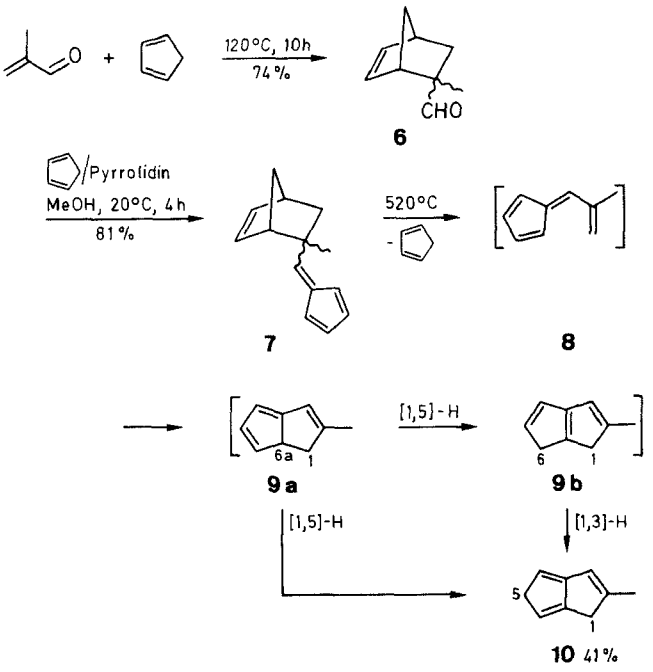


Abb. 1. Thermolyse des Adduktes **2**

Noch höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von 1,2-Dihydropentalen[6,16] **(5)** durch (formale) [1,5]-Wasserstoff-Verschiebung über beide anellierten Fünfringe. Es ist hervorzuheben, daß unter allen Bedingungen Cyclopentadien nachgewiesen werden konnte, jedoch kein freies 6-Vinylpentafulven. Die 8-π-Elektronen-Cyclisierung verlangt demnach wesentlich weniger Aktivierungsenergie als die Retrospaltung von **2** zu Cyclopentadien und 6-Vinylfulven.

Die Situation ändert sich beim Einsatz des analog von Methacrolein abgeleiteten (Cyclopentadien-geschützten) Pentafulvens **7**. Diese Verbindung wurde als ein Gemisch von *endo*- und *exo*-Diastereoisomeren im Verhältnis 38 : 62 erhalten und ohne weitere Auftrennung der Gasphasen-Thermolyse unterworfen.

Die Cycloreversion von **7** verläuft bei Temperaturen um 430 °C unvollständig (Abb. 2); außerdem wird neben 2-Methyl-1,5-dihydropentalen **(10)** die Bildung von 6-Isopropenylpentafulven[17] **(8)** beobachtet (ca. 1 : 1). Wählt



man die bei der Thermolyse von **2** als optimal gefundene Temperatur von 500–520 °C, so wird das Pentalen **10** als Hauptkomponente in über 60% Ausbeute erhalten. Hierbei kann **9b** als zentrale Zwischenstufe nach Cyclisierung und einer ersten [1,5]-H-Verschiebung postuliert werden. Von **9b** aus kann nun eine weitere [1,5]-H-Verschiebung entweder im methyl-substituierten oder im unsubstituierten Cyclopentadien-Ring ablaufen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Gasphasen-Thermolyse von *trans*-6-(1-Propenyl)pentafulven[12] (Bildung *aller* möglichen 1,5-Dihydropentalene durch [1,5]-H-Verschiebungen und folgende [1,3]-H-Verschiebungen), läuft in dem hier beschriebenen Fall nur die H-Verschiebung unter Bildung des Isomeren **10** ab.

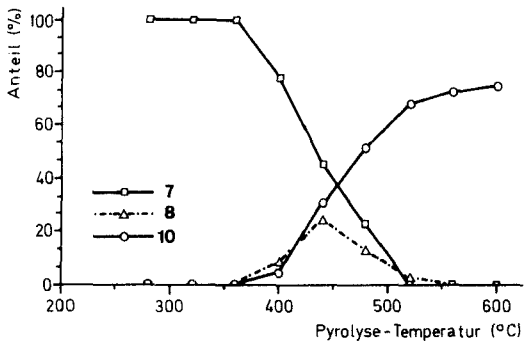


Abb. 2. Thermolyse des Adduktes **7**

Es erwies sich für die Reinherstellung der Dihydropentalene **4** und **10** als günstig, nach Durchführung der Thermolyse die flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum abzuziehen und den Rückstand nach etwa 30minütigem Stehenlassen (die isomeren Dihydropentalene scheinen hierbei zu dimerisieren bzw. zu polymerisieren) bei 0.01 Torr zu destillieren. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier beschriebene Methode einen praktikablen Weg zur Synthese von 1,5-Dihydropentalenen darstellt, welche außerdem leicht auch in die 1,2-Dihydroisomeren umgewandelt werden können[6].

Heruntergeladen von: University of Liverpool. Urheberrechtlich geschützt.

Alle Reagentien wurden von der Fluka AG, Buchs, Schweiz, bezogen. Die Gasphasen-Thermolysen wurden an einer Heraeus-Mikro U/D-Apparatur unter Verwendung von 30 cm langen, ungefüllten Quarz-Reaktionsrohren durchgeführt. Verbrennungsanalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg bestimmt. Massenspektren wurden an einem Gerät Varian CH-7 aufgenommen, IR-Spektren an einem Perkin-Elmer 1420, UV-Spektren an einem Hitachi U-3200 Spectrophotometer. Die NMR-Spektren (^{1}H bei 200 MHz, ^{13}C bei 50 MHz) wurden an einem Gerät Bruker WM-200 aufgenommen.

1,5-Dihydropentalen (4):

5-Formylbicyclo[*2.2.1*]*hept-2-en (Norbornen-5-carboxaldehyd,* **1**): Acrolein (56.0 g, 1.00 mol) und Cyclopentadien (100.0 g, 1.50 mol; frisch hergestellt[18]) werden bei 0 °C vermischt. Dieses Gemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das überschüssige Cyclopentadien abgezogen und der Rückstand destilliert; Ausbeute: 110 g (91 %); bp 75–77 °C/20 Torr (Lit.[19]: bp 70–72 °C/20 Torr), farblose Flüssigkeit; *endo*-**1**:*exo*-**1** = 4:1.

5-(Cyclopentadienylidenmethyl)bicyclo[*2.2.1*]*hept-2-en* (**2**): Zu einer Lösung von Aldehyd **1** (33.0 g, 270 mmol) und Cyclopentadien (42.0 g, 640 mmol) in MeOH (250 mL) unter N_2 läßt man unter Rühren innerhalb 20 min Pyrrolidin (32.0 g, 390 mmol) tropfen, wobei leichte Erwärmung eintritt. Man rührt weitere 90 min bei Raumtemperatur und gibt dann unter Eiskühlung innerhalb 10 min AcOH (24.0 g, 390 mmol) zu. Danach wird das Gemisch auf Et_2O (500 mL) + H_2O (300 mL) gegeben. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Et_2O (400 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O (300 mL) und mit gesättigter NaCl-Lösung (250 mL) gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und bei vermindertem Druck eingedampft. Destillation des Rückstandes im Ölpumpen-Vakuum ergibt **2** als orange-farbenes Öl; Ausbeute: 42 g (89 %); bp 68–72 °C/0.05 Torr; *endo*-**2**:*exo*-**2** = 84:16.

$C_{13}H_{14}$	ber.	C 91.76	H 8.24
(170.2)	gef.	91.88	8.11

MS (70 eV): *m/z* = 170 (M^+, 16 %), 104 ($M^+ - 66$, 100).

IR (film): ν = 2972 (s), 1638 (s), 1470 (m), 1340 (s), 1079 (m), 898 (s), 712 (m), 618 cm^{-1} (s).

UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) = 268 (3.03), 358 (1.34) nm.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS): Daten für *endo*-**2**: δ = 0.91 (ddd, 1 H, *J* = 14.2, 2.5, 1.6 Hz), 1.41 (mc, 2 H), 2.09 (ddd, 1 H, *J* = 14.2, 5.6, 3.6 Hz), 2.91 (mc, 2 H), 3.35 (dddd, 1 H, *J* = 10.6, 7.5, 5.6, 3.5 Hz), 5.89 (d, 1 H, *J* = 10.6 Hz), 5.98–6.51 (m, 6 H). Daten für *exo*-**2**: δ = 1.39 (mc, 2 H), 2.70 (mc, 2 H); restliche Signale verdeckt.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS): Daten für *endo*-**2**: δ = 34.7 (t), 40.7 (d), 43.5 (d), 49.5 (d), 50.2 (t), 119.7 (d), 126.1 (d), 130.6 (d), 132.9 (d), 133.0 (d), 138.4 (d), 145.8 (s), 148.2 (d). Daten für *exo*-**2**: δ = 40.3 (d), 42.9 (d), 45.8 (t), 49.6 (d), 51.3 (t), 119.6 (d), 126.2 (d), 130.6 (d), 133.2 (d), 136.6 (d), 137.9 (d), 145.8 (s), 147.6 (d).

1,5-Dihydropentalen (**4**): Das Pentafulven **2** (6.0 g, 35 mmol) wird in der beschriebenen Thermolyse-Apparatur vorgelegt. Die 30 cm lange Thermolyse-Zone wird auf 520 °C vorgeheizt. Bei 0.01 Torr wird dann innerhalb 30 min die Substanz durch Erhitzen auf 80–120 °C durch die Thermolyse-Zone geschickt und das Thermolysat in einer mit flüssigem N_2 gekühlten Falle aufgefangen; Menge an rohem Thermolysat: 5.3 g (88 %). Nach Abziehen der flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer bei 0 °C/20 Torr wird der Rückstand destilliert und ergibt das Produkt **4** als hellgelbes Öl; Ausbeute: 2.1 g (58 %); bp 25–28 °C/0.05 Torr (Lit.[4]: bp 50–54 °C/16 Torr). [Die beobachteten spektrometrischen Daten sind in Übereinstimmung mit Lit.[6].]

Thermolyse von 2 bei 400 °C:

Im Rohprodukt der Thermolyse von **2** (2.0 g, 11.7 mmol, Bedingungen siehe oben) bei 400–410 °C (Ofentemperatur) werden ^{1}H-NMR-spektrometrisch nachgewiesen: **4** (20 %), nicht umgesetztes **2** (34 %) und ein Gemisch von **3a** und **3b** (46 %). Es werden 425 mg (55 %) Cyclopentadien als leichterflüchtige Komponente isoliert. Eine chromatographische Auftrennung dieses Gemisches gelang nicht. Erneute Thermolyse dieser Mischung bei 510 °C führt zu einer Erhöhung des Anteils an **4** von 20 % auf 52 %.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS): Daten für **3a**: δ = 3.22 (mc, H-1), 3.72 (mc, H-**3a**). Daten für **3b**: δ = 2.27 (ddd, H-1), 2.71 (dd, H-**3a**). Die Signale der olefinischen Protonen waren überlagert. Verhältnis **3a**:**3b** = 27:73 (± 3 %).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS): Daten für **3a**: δ = 40.8 (t), 51.3 (d), 115.1 (d), 120.1 (d), 130.5 (d), 131.7 (d), 137.4 (d), 145.8 (s). Daten für **3b**: δ = 32.8 (t), 44.2 (d), 127.1 (d), 129.1 (d), 129.7 (d), 134.7 (d), 142.3 (d), 150.6 (s).

2-Methyl-1,5-dihydropentalen (10):

5-Formyl-5-methylbicyclo[*2.2.1*]hept-2-en (**6**):
Methacrolein (35.0 g, 0.5 Mol) und Cyclopentadien (66.0 g, 1.0 Mol) werden bei Raumtemperatur vermischt und in einem Bombenrohr 10 h auf 120 °C erhitzt. Anschließende Destillation ergibt das Produkt **6** als farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 50.3 g (74 %); bp 84–86 °C/15 Torr (Lit.[20]: bp 80–85 °C/31 Torr); *endo*-**6**:*exo*-**6** = 1:1.4. [Die Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale von *endo*-**6** und *exo*-**6** erfolgte nach Lit.[21].]

5-(Cyclopentadienylidenmethyl)-5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**7**): Zu einer Lösung von Aldehyd **6** (20.0 g, 147 mmol) und Cyclopentadien (29.0 g, 440 mmol) in MeOH (150 mL) unter N_2 läßt man unter Rühren innerhalb 15 min Pyrrolidin (15.6 g, 220 mmol) tropfen. Die Mischung wird anschließend 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man innerhalb 5 min AcOH (13.8 g, 230 mmol) zu und gießt das Gemisch auf Et_2O (300 mL) + H_2O (200 mL). Die wäßrige Phase wird mit Et_2O (200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O (200 mL) und mit gesättigter NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und unter vermindertem Druck eingedampft. Destillation des Rückstandes ergibt das Produkt **7** als orange-farbenes Öl; Ausbeute: 21.9 g (81 %); bp 102–104 °C/0.1 Torr; *endo*-**7**:*exo*-**7** = 38:62.

$C_{14}H_{16}$	ber.	C 91.30	H 8.69
(184.3)	gef.	91.51	8.77

MS (70 eV): *m/z* = 184 (M^+, 22 %), 118 ($M^+ - 65$, 92), 117 ($M^+ - 66$, 100).

IR (film): ν = 2982 (s), 1629 (s), 1471 (m), 1332 (m), 1079 (m), 890 (m), 768 (s), 621 cm^{-1} (s).

UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) = 267 (3.42), 365 (1.21) nm.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS): Daten für *endo*-**7**: δ = 1.48 (s, 3 H, CH_3), 1.49 (mc, 2 H), 1.74 (dd, 1 H, *J* = 11.4, 2.4 Hz), 1.93 (dd, 1 H, *J* = 11.4, 3.5 Hz), 2.74 (mc, 2 H), 6.09–6.59 (m, 6 H), 6.52 (s, 1 H). Daten für *exo*-**7**: δ = 1.19 (s, 3 H, CH_3), 1.29 (dd, 1 H, *J* = 11.5, 2.3 Hz), 1.48 (mc, 1 H), 1.66 (mc, 1 H), 2.23 (dd, 1 H, *J* = 11.5, 3.9 Hz), 2.84 (mc, 2 H), 6.09–6.58 (m, 6 H), 6.73 (s, 1 H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS): Daten für *endo*-**7**: δ = 31.2 (q), 45.1 (d), 46.2 (s), 46.6 (t), 46.9 (t), 53.4 (d), 120.6 (d), 127.2 (d), 128.5 (d), 133.7 (d), 136.1 (d), 137.7 (d), 143.9 (s), 154.5 (d). Daten für *exo*-**7**: δ = 29.3 (q), 43.4 (d), 44.8 (t), 45.9 (s), 49.3 (t), 54.7 (d), 120.5 (d), 127.3 (d), 128.7 (d), 133.7 (d), 134.1 (d), 137.8 (d), 144.8 (s), 155.9 (d).

2-Methyl-1,5-dihydropentalen (**10**): Das Pentafulven **7** (1.0 g, 5.4 mmol) wird in der beschriebenen Thermolyse-Apparatur vorgelegt und bei innerhalb 20 min bei 0.01 Torr durch die auf 520 °C vorgeheizte Thermolyse-Zone destilliert. Aus dem Destillat werden die flüchtigen Anteile bei 0 °C/20 Torr entfernt. Destillation des Rückstandes ergibt das Produkt **10** als hellgelbes Öl; Ausbeute: 330 mg (50 %); bp 35–38 °C/0.08 Torr.

C_9H_{10}	ber.	C 91.53	H 8.47
(118.2)	gef.	91.29	8.61

MS (70 eV): *m/z* = 118 (M^+, 36 %).

IR (film): ν = 2920 (s), 1450 (s), 1380 (s), 900 (s), 850 cm^{-1} (m).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS): δ = 1.98 (s, 3 H), 2.99 (s, 2 H), 3.20 (dd, 2 H, *J* = 1.2, 1.0 Hz), 5.62 (s, 1 H), 5.90 (t, 1 H, *J* = 1.0 Hz), 6.12 (t, 1 H, *J* = 1.2 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS): δ = 17.9 (q), 35.5 (t), 46.9 (t), 111.7 (d), 119.5 (d), 122.2 (d), 150.5 (s), 153.7 (s), 155.6 (s).

Ich danke dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und dem Universitätsbund Würzburg für finanzielle Unterstützung.

Received: 26 June 1989; revised: 28 August 1989

Heruntergeladen von: University of Liverpool. Urheberrechtlich geschützt.

(1) Paquette, L.A.; Doherty, A.M.; in: *Polyquinane Chemistry*, Springer Verlag, Berlin · Heidelberg, 1987.
(2) Lindner, H.J. *Pentalene und Dihydro-pentalene*, in: *Houben-Weyl*, 4th ed., Vol. V/2c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**, p. 103–122.
(3) Pauli, A.; Kolshorn, H.; Meier, H. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1611.
(4) 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.
(5) Martin, H.D.; Pföhler, P.; Urbanek, T.; Walsh, R. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1415.
Martin, H.D.; Urbanek, T.; Walsh, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5532.
(6) Meier, H.; Pauli, A.; Kochhan, P. *Synthesis* **1987**, 573.
Meier, H.; Pauli, A.; Kolshorn, H.; Kochhan, P. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1607.
(7) Martin, H.D.; Urbanek, T.; Pföhler, P.; Walsh, R. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1985**, 964.
(8) Hanold, N.; Molz, T.; Meier, H. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 917.
Meier, H.; Hanold, N.; Molz, T.; Bissinger, H.J.; Kolshorn, H.; Zountsas, J. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1711.
(9) Dudek, D.; Glänzer, K.; Troe, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 776, 788.
(10) Klumpp, G.W.; Stapersma, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 670.
Stapersma, J.; Rood, I.D.C.; Klumpp, G.W. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2201.
(11) Turro, N.J.; Zhang, Z.; Trahanovsky, W.S.; Chou, C.-H. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2543.
(12) Gajewski, J.J.; Cavender, C.J. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1057.
(13) Kyburz, R.; Schaltegger, H.; Neuenschwander, M. *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1037.
(14) Stone, K.J.; Little, R.D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849.
(15) Brinker, U.H.; König, L. *Chem. Lett.* **1984**, 45.
Brinker, U.H.; Fleischhauer, I. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4495.
(16) Hafner, K.; Kaiser, R. *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 892.
(17) Neuenschwander, M.; Meuche, D.; Schaltegger, H. *Helv. Chim. Acta.* **1964**, *47*, 1022.
(18) Sheppard, W. *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 40.
(19) Diels, O.; Alder, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98.
(20) Meek, J.S.; Trapp, W.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3909.
(21) Moen, R.V.; Makowski, H.S. *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 1629.

Heruntergeladen von: University of Liverpool. Urheberrechtlich geschützt.