# Über eine verbesserte Synthese des Dicyclopenta[ef,kl]heptalens*

Christian JUTZ und Erich SCHWEIGER

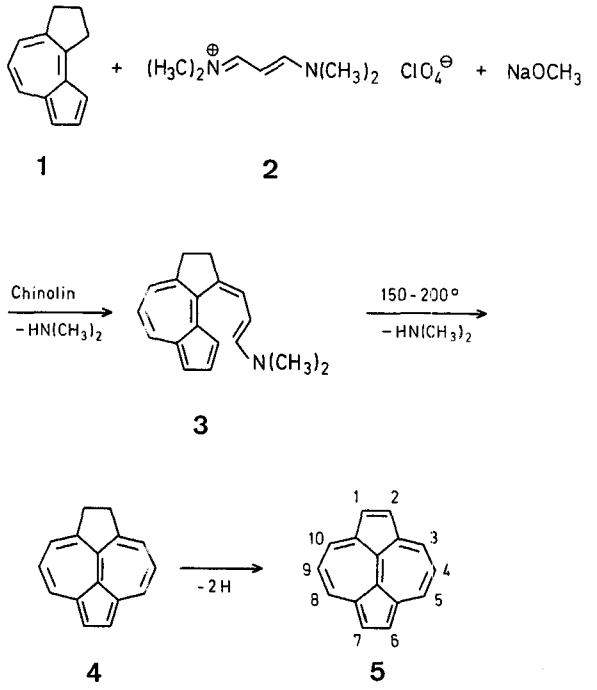
Organisch-Chemisches Laboratorium der Techn. Universität, D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Kürzlich berichteten wir über eine einfache Synthese des Dicyclopenta[ef,kl]heptalens (Pyraceheptylen, Azupyren) (**5**) und seines Benz[*a*]-Derivates[1]. In einer Fußnote merkten wir an, daß uns zwischenzeitlich eine wesentlich verbesserte Herstellung von **5** gelungen sei. Die soeben publizierten Details einer vielstufigen Synthese von **5** durch *Anderson Jr.* und Mitarbeiter[2] mit einer Ausbeute von 3.8% in der letzten Dehydrierungsstufe, veranlassen uns, über unseren Herstellungsweg zu berichten.

Die Kondensation des sehr schwach aciden 4,5-Cyclopentenoazulens (**1**) mit dem Trimethinium-perchlorat **2** in Chinolin bei Zugabe von Natrium-methanolat führt bei 70° zu dem nicht isolierten, violettroten Azulen-dienamin **3**, das beim Erhitzen auf 150–200° in einer pericyclischen $10\pi$-Reaktion

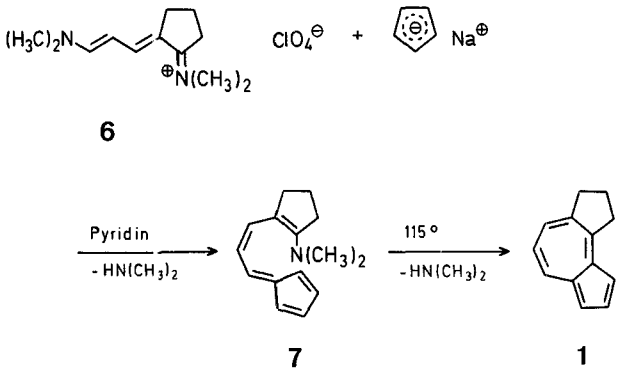
Heruntergeladen von: East Carolina University. Urheberrechtlich geschützt.

unter Eliminierung von Dimethylamin zum 1,2-Dihydro-dicyclopenta[ef,kl]heptalen (**4**) ringschließt. *Bei den hohen Temperaturen der Cyclisierung findet bereits* partiell Dehydrierung zu **5** statt. Den reinen Kohlenwasserstoff **5** gewinnt man aus dem isolierten Gemisch von **4** und **5** durch kurze Behandlung mit Chloranil in einer Gesamtausbeute von 55%, bezogen auf den Umsatz des Azulens **1** (Schema **A**):




Schema **A**

Das benötigte Azulen **1** haben wir durch Hafner-Synthese aus dem Pentamethinium-perchlorat **6**, für das in Anlehnung an Dähne[3] und Mitarbeiter eine verbesserte Vorschrift ausgearbeitet wurde, mit Cyclopentadien-Natrium in Pyridin mit 28% Ausbeute gewonnen (Schema **B**).




Schema **B**

Mit seiner $D_{2h}$-Symmetrie zeigt **5** ein einfaches $^1$H-N.M.R.-Spektrum mit kräftigem diatropem Shift nach niedrigem Feld seiner Protonensignale, vergleichbar dem isomeren Pyren. Das U.V.-Spektrum von **5** ist sehr charakteristisch und ungewöhnlich bandenreich (Abb. 1). Die nach einem vereinfachten Pariser-Parr-Pople-Verfahren errechneten Übergänge[4] korrelieren recht gut mit den gefundenen Absorptionsbanden.

Von **5** völlig abweichend, zeigt das $^1$H-N.M.R.-Spektrum der Dihydroverbindung **4** (90 MHz, in $CDCl_3$) als typisches Aceheptylen[5] eine deutlich paratrope Verschiebung aller Olefinprotonen, insbesondere derjenigen der Siebenringe, nach höherem Feld:

$\delta = 6.78$ (s, 2H, H-6,7), 6.52 (d, 2H, H-5,8), $J_{4,5} = J_{8,9} = 10$ Hz), 5.74 (d, 2H, H-3,10, $J_{3,4} = J_{9,10} = 8$ Hz), 5.01 ppm (dd, 2H, H-4,9, $J = 10$ Hz und $J = 8$ Hz).

**Dimethyl-[5-methylanilino-1,2-trimethylen-pentadien-(2,4)-yliden]-ammonium-perchlorat:**

Es werden 3-Methylanilino-acrolein (8.2 g) und *N,N*-Dimethyl-cyclopentan-iminium-perchlorat[6] (10.6 g) in Dichloromethan (30 ml) und Acetanhydrid (6 ml) gelöst und dann absol. Pyridin (1.5 ml) zugefügt. Nachdem man das Gemisch über Nacht stehen gelassen hat, läßt sich mit Äther das dunkle Rohsalz (14.4 g) ausfällen. Durch zweimaliges Lösen in wenig Dichloromethan und Fällen mit Äther erhält man ein gereinigtes, für die weitere Umsetzung geeignetes Produkt (13.1 g, 75%) mit Schmp. 165–170°. Mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol einer Probe gibt orangerote Nadeln vom Schmp. 196–197° (Zers.).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{17}H_{23}ClN_2O_4$ | Ber. | C 57.55 | H 7.89 |
| (354.8) | Gef. | 57.82 | 8.03 |

**Dimethyl-[5-dimethylamino-1,2-trimethylen-pentadien-(2,4)-yliden]ammonium-perchlorat (6):**

In Äthanol (100 ml) suspendiert man das vorstehende Salz (12.3 g), fügt wasserfreies Dimethylamin (6 ml) unter Kühlung zu und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Lösung, wobei sich bereits die neue Verbindung abzuscheiden beginnt. Nach Kühlen und Zugabe von Äther isoliert man dunkles Rohsalz (8.8 g), das in der gerade erforderlichen Menge siedenden Wassers gelöst, mit Aktivkohle versetzt wird. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren nach Zugabe von Natriumperchlorat orange-gelbe Nadeln (5–6 g, 50–60%), aus Äthanol/Äther vom Schmp. 183–185° (Zers.).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{21}ClN_2O_4$ | Ber. | C 49.22 | H 7.23 | N 9.57 |
| (292.8) | Gef. | 49.37 | 7.29 | 9.60 |

$^1$H-N.M.R. ($CDCl_3$): $\delta = 2.12$–$1.73$ und 2.92–2.50 (2m, 2H und 4H, $-(CH_2)_3-$), 3.07 und 3.30 (2s, 3H und 3H, $N(CH_3)_2$ in 1-Stellg.), 3.42 (s, 6H, $N(CH_3)_2$ in 5-Stellg.), 5.22 (t, 1H, H-4), 7.75 ppm (d, 2H, H-3 und H-5, $J_{4,5} = J_{3,4} = 12$ Hz).

**4,5-Cyclopenteno-azulen (1):**

In absol., sauerstoffreiem Pyridin (40 ml) wird Verbindung **6** (7.1 g) gelöst und unter einem schwachen Strom von Absolutstickstoff Cyclopentadien-Natrium (25 mMol) in Tetrahydrofuran eingetropft, wobei sofort die tiefrote Farbe des Fulvens **7** entsteht. Man rührt die Reaktionslösung 12 Std. bei 30–40° und erhitzt dann 24 Std. zum Rückfluß. Die Hauptmenge des Pyridins wird i. Vak. abdestilliert, der dunkle Rückstand wird in Dichloromethan aufgenommen und über eine kurze Säule mit Aluminiumoxid (Akt. II, bas.) filtriert. Die Filtrate werden mit 1*N*-Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Akt II) in *n*-Hexan isoliert man ein blaues, nicht kristallisierendes Öl (1.16 g, 28%).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{12}$ | Ber. | C 92.81 | H 7.19 |
| (168.2) | Gef. | 92.36 | 7.46 |

**Dicyclopenta[ef,kl]heptalen (5):**

Zur Lösung von Verbindung **1** (1.25 g, 7.5 mMol) und Dimethyl-(3-dimethylaminoallyliden)-ammoniumperchlorat (**2**, 5.10 g, 22.5 mMol) in absol. Chinolin (100 ml) fügt man unter Rühren und unter Absolutstickstoff eine Natriummethylat-Lösung (20 m Äquiv.) in Methanol (ca. 2.5 molar) zu. Dies hält man 5 Std. auf Raumtemperatur, erhitzt 5 Std. auf 70–90° und steigert schließlich die Heizbadtemperatur auf 150–200° bis im Stickstoffstrom kein Dimethylamin mehr nachzuweisen ist (ca. 20 Std.). Nach Abdestillieren des Chinolins i. Vak. wird der dunkle Kolbenrückstand gründlich mit Dichloromethan extrahiert und die vereinigten Extrakte durch eine kurze Säule mit Aluminiumoxid (II, bas.) filtriert. Die braunen Eluate werden mit 2*N*-Salzsäure und Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und eingedampft. Bei der Chromatographie an Aluminiumoxid (II, neutral) in Benzol-Hexan (1:1) wandert unumgesetztes **1** voraus, und die Kohlenwasserstoffe **5** und **4** wandern als grüne Zonen langsamer. Aus den Eluaten

Heruntergeladen von: East Carolina University. Urheberrechtlich geschützt.

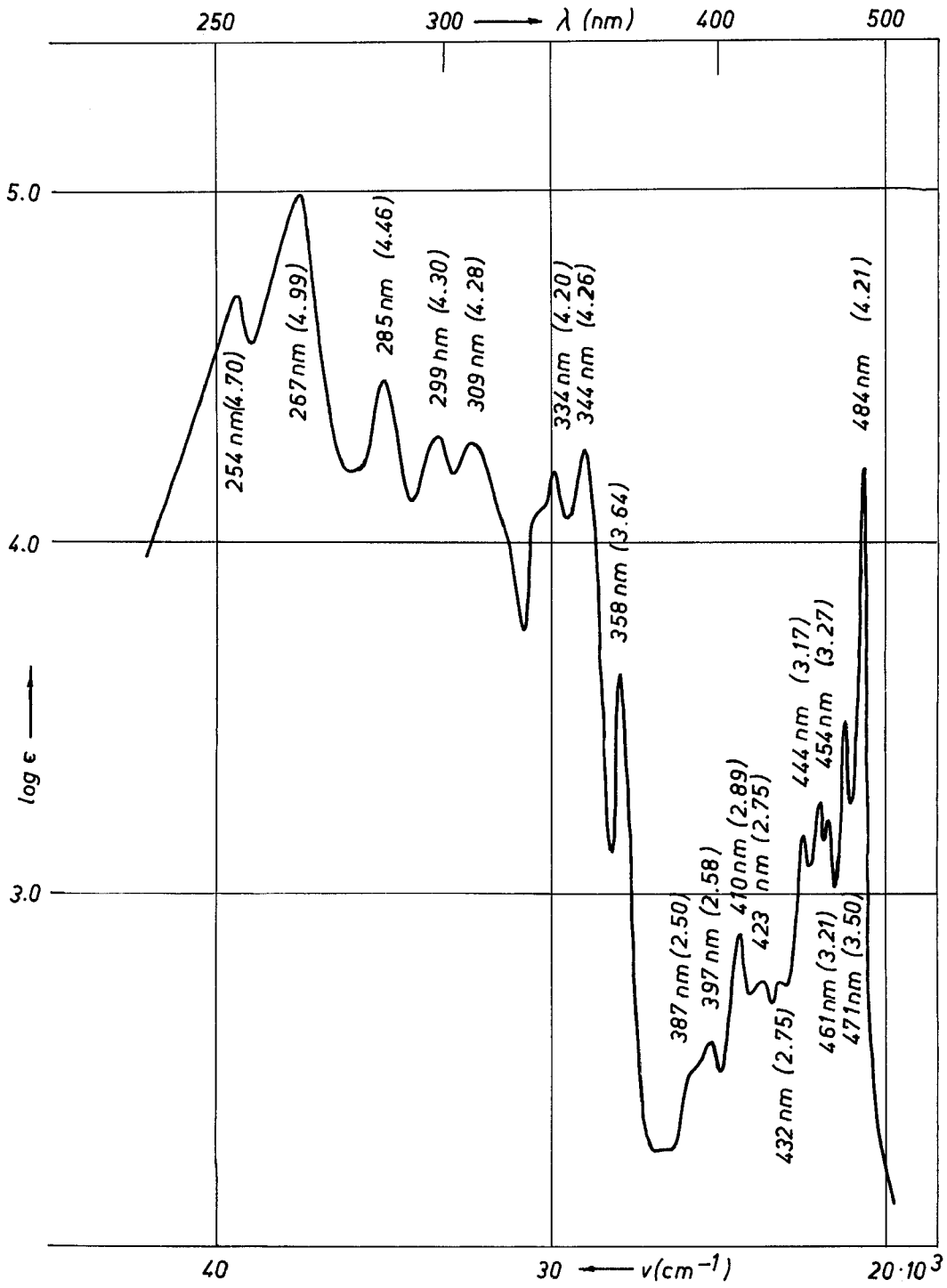



Abb. 1. U.V.-Spektrum von Dicyclopenta[ef,kl]heptalen (**5**) in Dichloromethan

gewinnt man 0.35 g (28%) Azulen **1** zurück und isoliert 0.63 g (58%, bezogen auf umgesetztes **1**) eines Gemisches von **4** und **5** in braunen Blättchen.

Zur Umwandlung in reines **5** wird das Gemisch in Benzol (ca. 100 ml) gelöst, Chloranil (0.7 g) zugefügt und 1 Std. bei 30–40° gerührt. Man schüttelt dann die Benzollösung gründlich mit Wasser und 1*N*-Natriumhydroxid bis die wäßr. Phase farblos abläuft, trocknet die Benzolschicht, engt ein und chromatographiert nochmals an Aluminiumoxid (II, neutral) mit Benzol-Hexan (1:1). Jetzt isoliert man **5** (0.550–0.600 g, 51–55%) in bronzeglänz. Blättchen – sublimiert i. Vak. in schwarzen Drusen – vom Schmp. 257–259°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{10}$ | Ber. | C 95.01 | H 4.99 |
| (202.3) | Gef. | 94.98 | 5.10 |

$^1$H-N.M.R. (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.72$ (d, 4H, H-3, H-5, H-8, H-10, $J = 9.5$ Hz), 8.43 (s, 4H, H-1, H-2, H-6, H-7), 7.38 ppm (t, 2H, H-4, H-9, $J = 9.5$ Hz).

U.V. ($CH_2Cl_2$): $\lambda_{max} = 254$ ($\log\varepsilon = 4.70$), 267 (4.99), 285 (4.46), 299 (4.30), 309 (4.28), 334 (4.20), 344 (4.26), 358 (3.64), 387 (2.50), 397 (2.58), 410 (2.89), 423 (2.75), 432 (2.75), 444 (3.17), 454 (3.27), 461 (3.21), 471 (3.50), 484 nm (4.21).

*Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.*

Eingang: 11. Oktober 1973

* Wertvolle Vorarbeit hat Dr. R. Kirchlechner 1968 geleistet.

Heruntergeladen von: East Carolina University. Urheberrechtlich geschützt.

[1] C. Jutz, E. Schweiger, *Angew. Chem.* **83,** 886 (1971); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **10,** 808 (1971).

[2] A. G. Anderson Jr., A. A. McDonald, A. F. Montana, *J. Amer. Chem. Soc.* **90,** 2993 (1968) (1. kurze Mitt.).
A. G. Anderson Jr., G. H. Masada, A. F. Montana, *J. Org. Chem.* **38,** 1439 (1973).
A. G. Anderson Jr., A. F. Montana, A. A. McDonald, G. M. Masada, *J. Org. Chem.* **38,** 1445 (1973).

[3] H. E. Nikolajewski, S. Dähne, D. Leupold, B. Hirsch, *Tetrahedron* **24,** 6685 (1968).

[4] P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagniere, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **48,** 751 (1965).

[5] K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **28,** 168–170 (1971); (IUPAC-Symp. Sendai, Japan, 1970).

[6] In Anlehnung an W. J. Leonhard, J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.* **28,** 3021 (1963) aus Cyclopentanon und Dimethylammonium-perchlorat in 94% Ausb., farbl. Blättchen vom Schmp. 192°.

Heruntergeladen von: East Carolina University. Urheberrechtlich geschützt.