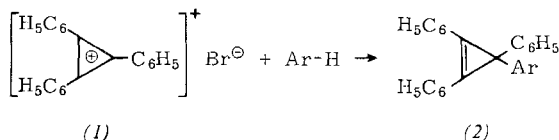


Synthese eines Methylencyclopropen-Derivates

Von Dr. B. Föhlisch und Dipl.-Chem. P. Bürgle

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Aktiviert Aromaten lassen sich durch Cyclopropeniumsalze C-alkylieren. Erhitzt man Triphenylcyclopropenium-bromid (1) in Eisessig/Pyridin (10:1) mit Dimethylanilin, Anisol, Resorcindimethyläther, 2-Methoxynaphthalin oder Anthron, so erhält man substituierte Tetraarylcyclopropene (2). Die



(2a): Ar = p-Dimethylaminophenyl, Fp = 189–190 °C

(2b): Ar = p-Methoxyphenyl, Fp = 124–126 °C

(2c): Ar = 2,4-Dimethoxyphenyl, Fp = 193 °C

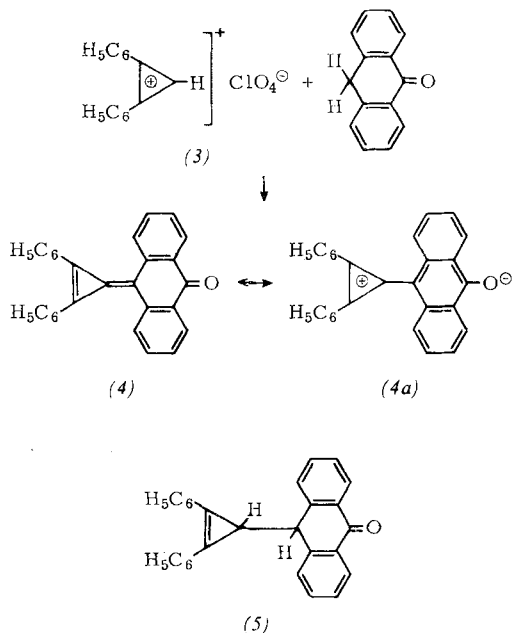
(2d): Ar = 2-Methoxynaphthyl, Fp = 123–125 °C

(2e): Ar = Anthron-10-yl, Fp = 198–199,5 °C.

IR-Spektren von (2) weisen die charakteristische Bande bei ca. 1800 cm⁻¹ auf, die der ν_{C=C}-Schwingung des Cyclopropenrings zuzuordnen ist.

Diphenylcyclopropenium-perchlorat (3) setzt sich mit Anthron zum 10-(Diphenylcyclopropenyliden)-anthron (4) um, einem thermisch sehr stabilen Abkömmling des Methylencyclopropens [1].

Wir nehmen an, daß das aus Anthron und (3) primär entstehende 10-(Diphenylcyclopropenyl)-anthron (5) durch ein weiteres Molekül (3) über die Stufe des Cyclopropenium-Ions zu (4) dehydriert wird. Im Einklang damit ist die Ausbeute an (4) beim Einsatz von 2 Mol (3) pro Mol Anthron wesentlich höher.



Man erhält (4) unter gleichen Bedingungen auch aus Bis(diphenylcyclopropenyl)-äther und Anthron.

(4) bildet gelbe Nadeln vom Fp = 322–324 °C (aus n-Butanol), λ_{max} (in Chloroform): 242 mμ (log ε = 4,59), 275 (4,47), 315 (Schulter), 368 (Schulter); breite Bande mit verwaschener Struktur bei 405 mμ (log ε = 4,10). Es löst sich in konz. H₂SO₄ mit karminroter Farbe, λ_{max} (in H₂SO₄): 251 mμ (log ε = 4,68), 287 (4,26), 379 (4,11), 432 (4,04), 540 (4,15). Am Grundzustand von (4) ist die zwitterionische

Grenzformel (4a) beteiligt, denn die ν_{C=O}-Schwingung liegt (in Chloroform) bei 1639 cm⁻¹, d. h. im Vergleich zu anderen Derivaten des 10-Methylenanthrons [2] bei besonders niedriger Wellenlänge.

Eingegangen am 5. August 1964 [Z 800]

[1] Derivate des Methylencyclopropens synthetisierten: A. S. Kende, J. Amer. chem. Soc. 85, 1882 (1963); M. A. Battiste, ibid. 86, 944 (1964); W. M. Jones u. J. M. Denham, ibid. 86, 944 (1964).

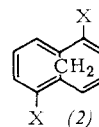
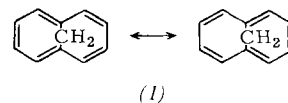
[2] (2e) absorbiert bei 1659 cm⁻¹, 10-Cinnamylidenanthron bei 1653 cm⁻¹ (in Chloroform).

Substitutionen am 1.6-Methano-cyclodecapentaen

Von Prof. Dr. E. Vogel und Dr. W. A. Böll

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Für 1.6-Methano-cyclodecapentaen diskutierten wir auf Grund des NMR-Spektrums die Struktur (1) mit einem delokalisierten 10-π-Elektronensystem [1]. Wie neuere Untersuchungen zeigen, entspricht auch die Chemie des Kohlenwasserstoffs weitgehend den herkömmlichen Vorstellungen vom aromatischen Charakter. Obwohl (1) formal fünf Doppelbindungen enthält, neigt es nicht zur Polymerisation und ist in siedendem Benzol inert gegenüber Maleinsäureanhydrid. Bei der Umsetzung mit elektrophilen Agentien entstehen mono- und disubstituierte 1.6-Methano-cyclodecapentaene (2) [2], wobei, zumindest in einigen Fällen, ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus anzunehmen ist.



monosubstituiert: X = Br, Cl, COCH₃, COOH, NO₂
disubstituiert: X = Br, NO₂

Bromierung von (1) mit einem Mol N-Bromsuccinimid liefert eine gelbe Monobromverbindung, Kp = 87–88 °C/0,05 Torr (Ausbeute 90 %); NMR: komplexes Multipllett bei 2,1 bis 3,4 τ und AB-System bei 10,5 τ (Protonenverhältnis 7:2), UV: Maxima bei 244 (ε = 17700), 266 (49500), 313 (6700), 395 (260), 405 (285) und 415 mμ (225) [3]. Mit zwei Mol N-Bromsuccinimid entsteht eine gelbe Dibromverbindung vom Fp = 87 °C (40 %); NMR: ABC-System bei 2,1 bis 3,2 τ und Singulett bei 10,3 τ (6:2); UV: Maxima bei 234 (ε = 13500), 277 (61000), 327 (8200) und 419 mμ (530). Aus dem Monobromid erhält man leicht die Grignardverbindung, die bei der Carboxylierung eine orange-braune Säure, Fp = 172–173 °C, ergibt (82 %). Acetylierung mit Acetanhydrid und SnCl₄ führt zu einem orangefarbenen Monoacetylderivat, Kp = 92–94 °C/0,06 Torr (82 %), das sich durch Reaktion mit NaOBr ebenfalls in die Säure umwandeln läßt. Bei der Nitrierung mit Cu(NO₃)₂ in Acetanhydrid bilden sich ein gelbes Mononitrierungsprodukt, Kp = 109–110 °C/0,04 Torr (53 %) (wahrscheinlich ein Gemisch von 2- und 3-Nitroderivat), und eine gelb-orange Dinitroverbindung, Fp = 113 °C (4 %).

Während die neuen Verbindungen durch die Spektren eindeutig als Substitutionsprodukte von (1) charakterisiert sind, wird die Stellung der Substituenten an C-2 und C-7 (2) lediglich durch die NMR-Spektren [4] des Dibrom- und Dinitroderivates wahrscheinlich gemacht. Röntgenstruktur-Untersuchungen [5] an der Dibromverbindung bestätigten, daß sich die Bromatome tatsächlich an C-2 und C-7 befinden.

Zum UV-Spektrum von (1) [1] ist nachzutragen, daß es außer den Banden bei 256 ($\epsilon = 68000$), 259 (63000) und 298 m μ (6200) noch eine langwellige Bande mit acht Maxima zwischen 350 und 400 m μ (ϵ zwischen 95 und 185) besitzt, durch die der Kohlenwasserstoff gelbstichig erscheint [6]. Tieftemperatur-NMR-Spektren (bis -145°C) geben keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen einer fluktuierenden Struktur; der Habitus des Spektrums bleibt unverändert [7]. Gegen die früher ebenfalls erwogene valenzisomere Cyclopropanstruktur des Kohlenwasserstoffs ist als weiteres Argument die ^{13}C -H-Kopplungskonstante der CH_2 -Wasserstoffatome von 142 Hz anzuführen [7]. Mit diesem Wert wäre der durch Molekülmodelle nahegelegte C-CH₂-C-Winkel von etwa 90° gut zu vereinbaren [8].

Eingegangen am 5. August 1964 [Z 794]

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

[2] (1) zeigt im chemischen Verhalten auffallende Ähnlichkeit mit dem trans-15.16-Dimethyldihydropyren, das ein 14π -Elektronensystem aufweist. V. Boekelheide u. J. B. Phillips, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 550 (1964).

[3] Reaktion von (1) mit Brom bei -10°C ergibt ebenfalls das Monosubstitutionsprodukt; bei -75°C entsteht dagegen ein Tetrabrom-Addukt vom Fp = $145\text{--}146^\circ\text{C}$, das nach den Spektren Cyclopropanstruktur besitzt.

[4] Für die Diskussion der NMR-Spektren danken wir Dr. H. Günther und Prof. A. A. Bothner-By.

[5] Persönliche Mitteilung von Prof. J. D. Dunitz, E.T.H. Zürich.

[6] Mit der theoretischen Auswertung der Spektren von (1) und seinen Derivaten befaßt sich Prof. E. Heilbronner, E.T.H. Zürich.

[7] Diese Messungen verdanken wir Dr. J. B. Lambert, California Institute of Technology, Pasadena, Calif. (USA).

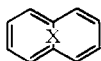
[8] C. S. Foote, Tetrahedron Letters 1963, 579; K. Mislow, ibid. 1964, 1415.

Cyclodecapentaene mit einer 1.6-Heteroatom-Brücke [*]

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. M. Biskup, Dipl.-Chem. W. Pretzer und Dr. W. A. Böll

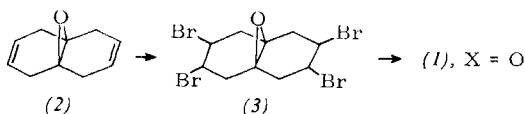
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Synthese und Eigenschaften von 1.6-Methano-cyclodecapentaen [1] rechtfertigen die Erwartung, daß die Dehydrohalogenierung der Tetrabromide (3) und (6) mit geeigneten Basen zu stabilen, durch Sauerstoff bzw. Stickstoff überbrückten Cyclodecapentaenen (1) führt. Die analoge Thioverbindung dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach leicht Schwefel unter Naphthalinbildung eliminieren.



(1), X = CH₂, O, NCOCH₃, (S)

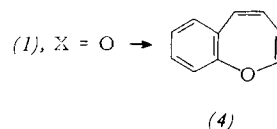
Das aus (2) [2] erhältliche Tetrabromid (3), Fp = $152\text{--}154^\circ\text{C}$ (vermutlich ein Isomerengemisch), ergibt bei der Umsetzung mit Kalium-tert.-butylat in Äther bei -10°C eine blaßgelbe



beständige Verbindung, Fp = $52\text{--}53^\circ\text{C}$, der Summenformel C₁₀H₈O (Ausbeute 60 %). Das NMR-Spektrum der Substanz besteht lediglich aus einem symmetrischen A₂B₂-Sy-

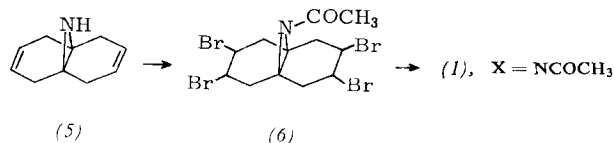
stem, zentriert bei 2,56 τ . Das UV-Spektrum zeigt Maxima bei 257 ($\epsilon = 74500$) und 302 m μ (7100) sowie etwa sechzehn weitere Maxima zwischen 345 und 435 m μ (ϵ zwischen 50 und 300). Diese Spektren entsprechen denen des 1.6-Methano-cyclodecapentaens, womit erwiesen ist, daß das gesuchte 1.6-sauerstoffüberbrückte Cyclodecapentaen (1), X = O, vorliegt [3].

Auch das chemische Verhalten von (1), X = O, steht mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang. Während sich bei der Behandlung mit Säuren α -Naphthol und andere Produkte bilden, isomerisiert die Verbindung bei der Chromatographie an Silicagel zum 1-Benzoxepin (4) [3], einer gelben Flüssig-



keit vom Kp = $101\text{--}102^\circ\text{C}/14$ Torr, $n_D^{20} = 1,6015$, (Ausbeute bis 77 %). Die Struktur des Umlagerungsproduktes ist gesichert durch die Spektren und durch die katalytische Hydrierung zum bekannten Tetrahydro-1-benzoxepin, Fp = 30°C [4].

Das für die Synthese von (1), X = NCOCH₃, benötigte Aziridin (5), Kp = $76\text{--}77^\circ\text{C}/0,6$ Torr, wurde aus dem Nitroschlorid [2] von 1.4.5.8-Tetrahydronaphthalin nach der Methode von Closs [5] gewonnen. Bromierung des Acetylderivats von (5), Fp = $73\text{--}74^\circ\text{C}$, lieferte ein öliges Tetrabromid (6), das sich mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran bei -15°C unter Bildung von (1), X = NCOCH₃, hellgelbe Kristalle vom Fp = $160\text{--}161^\circ\text{C}$, dehydrohalogenieren ließ



(25–30 %) [6]. Als wichtigstes Argument für die Cyclodecapentaen-Struktur (1), X = NCOCH₃, ist wiederum das NMR-Spektrum zu werten; in diesem erscheint ein A₂B₂-System, zentriert bei 2,35 τ (8 Protonen), sowie ein CH₃-Singulett bei 8,97 τ . Zugunsten von (1), X = NCOCH₃, spricht außerdem das UV-Spektrum, das mit Maxima bei 252 ($\epsilon = 57000$), 299 (5500), 387 (300), 398 (500) und 408 m μ (570) vorzüglich mit den Spektren von (1), X = CH₂, und (1), X = O, übereinstimmt [7].

Eingegangen am 5. August 1964 [Z 795]

[*] Wir sehen uns zu dieser Mitteilung veranlaßt, da unser Prinzip der Synthese 1.6-überbrückter Cyclodecapentaene inzwischen von einem anderen Arbeitskreis angewandt wurde.

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[2] W. Hüchel u. H. Schlee, Chem. Ber. 88, 346 (1955).

[3] Der Verlauf der Dehydrohalogenierung von (3) gab den Anstoß zur Synthese von Oxepinen aus 1.2-Epoxy-4.5-dibromcyclohexanen; E. Vogel, R. Schubart u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 510 (1964). In dieser Arbeit wurde bereits erwähnt, daß wir im Besitz von (4) sind (Fußnote 2).

[4] G. Baddeley, N. H. P. Smith u. M. A. Vickars, J. chem. Soc. (London) 1956, 2455.

[5] G. L. Closs u. S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. 82, 6068 (1960).

[6] Von sämtlichen neuen Substanzen liegen befriedigende Analysenergebnisse vor.

[7] Für Aufnahme und Diskussion der Spektren danken wir Dr. H. Günther.