

Wird (2) mit der 4.5fach molaren Menge *N*-Bromsuccinimid (NBS) unter Zusatz von Azoisobuttersäurenitril in siedendem Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt (Reaktionsdauer 45 min nach Start), so erhält man ein Bromierungsprodukt, das in der Hauptmenge aus dem Tetrabromid (3) (vermutlich ein Stereoisomeren-Gemisch) besteht (Ausb. ca. 55 %). (3), auf dessen Reingewinnung verzichtet wurde, läßt sich durch Erhitzen mit aktiviertem Zinkstaub in Tetrahydrofuran unter Rückfluß glatt enthalogenieren, wobei (4) entsteht. Die Aufarbeitung von (4) erfolgte durch Chromatographie an einer kurzen Aluminiumoxidsäule (Dichlormethan) und Umkristallisation aus *n*-Hexan [$F_p = 130\text{--}132^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausb. 60 %; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 230$ ($\epsilon = 36700$), 235 (38600), 296 nm (6100)]. Nachdem zunächst vergeblich versucht worden war, (4) über das entsprechende Tropylium-Ion^[1,6] zu (5) zu dehydrieren, führte schließlich die Reaktion mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDCh) in Benzol bei 160°C (Ampulle; 15 min)^[7] zum Erfolg. Es entstand (5) das sich chromatographisch (Kieselgelsäule; Dichlormethan) leicht isolieren ließ und nach Umlösen aus Äther in braunroten Nadeln anfiel; $F_p = 142\text{--}143^\circ\text{C}$ (Ausb. 29 %). (5) ist bemerkenswerterweise bei Raumtemperatur an der Luft beständig.

Die spektralen Eigenschaften von (5) entsprechen im Rahmen der Vergleichsmöglichkeiten denen des 3,8-Dibromheptalens [60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): AB-System bei $\tau = 3.30$ und 4.82 mit $J = 10.5$ Hz (vinylische Protonen), Singulett bei $\tau = 6.25$ ($-\text{COOCH}_3$ -Protonen) (Intensitätsverhältnis 4:3); UV-Spektrum (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 262$ ($\epsilon = 24800$), 398 (9700), 547 nm (270, Sch)].

Eingegangen am 22. Juli 1974 [Z 81c]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 493-04-9 / (2): 52781-66-5 / (3): 52920-68-0 / (4): 52781-67-6 / (5): 52781-68-7 / Diäthyl-tetracyclo[5.5.0.0^{3,5}.0^{9,11}]dodec-1(7)-en-4,10-dicarboxylat: 52781-69-8.

[1] E. Vogel u. J. Ippen, Angew. Chem. 86, 778 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 11 (1974).

[2] Unveröffentlichte Versuche mit H. Lepper; siehe auch G. L. Thompson, W. E. Heyd u. L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3177 (1974).

[3] W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl. Academic Press, New York 1971, S. 288.

[4] Für die sterische Einheitlichkeit und hohe Symmetrie des vorliegenden Addukts spricht vor allem dessen sehr einfaches ^{13}C -NMR-Spektrum.

[5] Siehe z. B. H. Musso u. U. Biethan, Chem. Ber. 97, 2282 (1964).

[6] H. J. Dauben, Jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4657 (1961).

[7] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 229 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 281 (1974).

1,4-Dihydrodicyclopropa[*b,g*]naphthalin

Von Joachim Ippen und Emanuel Vogel^[*]

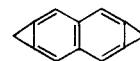
Die Cyclopropa-arene Cyclopropabenzol^[1-3] und Cyclopropa[*b*]naphthalin^[4] sind verhältnismäßig stabile Verbindungen ohne ausgeprägte Bindungsfixierung, obwohl die Gegenwart des Dreiringes eine starke Spannung sowie eine Verzerrung der Benzolkerne bedingt^[5,6]. Es schien daher denkbar, daß auch Cyclopropa-arene mit mehr als einem Dreiring noch existenzfähig sind, z. B. 1,3-Dihydrodicyclopropa[*a,d*]benzol (1) und 1,4-Dihydrodicyclopropa[*b,g*]naphthalin (2). Wie wir fanden, ist zumindest Verbindung (2) isolierbar.

[*] Dipl.-Chem. J. Ippen und Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

Die *cis-trans*-isomeren 4,4,10,10-Tetrabrom-tetracyclo[5.5.0.0^{3,5}.0^{9,11}]dodec-1(7)-ene [(3*a*) bzw. (3*b*)], die uns im Zuge der Synthese von Heptalenen^[7] begegneten, boten die Chance, bei Einwirkung starker Basen (Methode von Bil-

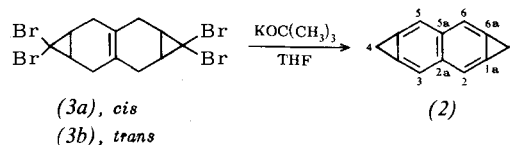


(1)



(2)

lups^[2]) unmittelbar Verbindung (2) zu liefern. Behandelte man (3*a*) oder (3*b*) mit einem zehnfachen Überschuß an Kalium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur; 4 h), so erfolgte tatsächlich in beiden Fällen glatte Dehydrohalogenierung unter Bildung des gewünschten (2). Das neue Cyclopropa-arene wurde nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Pentan als Eluens) und anschließender Umkristallisation aus Äther in leicht gelbstichigen rhombischen Kristallen gewonnen (Ausb. 30 bzw. 33 %), die sich bei $132\text{--}133^\circ\text{C}$ explosionsartig zersetzten. Die Kristalle sind überdies schlagempfindlich, so daß bei ihrer Handhabung Vorsicht geboten ist.



Der Strukturbeweis für 1,4-Dihydrodicyclopropa[*b,g*]naphthalin (2) gründet sich auf die Spektren und die chemischen Eigenschaften der Verbindung. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt lediglich zwei Signale bei $\tau = 2.41$ und 6.48 (Intensitätsverhältnis 1:1) und entspricht somit in Habitus und Lage der Resonanzen der Erwartung für aromatisches (2). Das ^{13}C -NMR-Spektrum [$\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$; TMS; $\delta(\text{C}^{1a}/\text{C}^{6a}) = 122.8$, $\delta(\text{C}^2/\text{C}^6) = 113.5$, $\delta(\text{C}^{2a}/\text{C}^{5a}) = 140.1$, $\delta(\text{C}^1) = 19.9$ ppm] ist insofern aufschlußreich, als es bezüglich der Resonanzfrequenzen von $\text{C}^{1a}/\text{C}^{6a}$, C^2/C^6 und C^1 sowie der Kopplungskonstante $^1J(1,\text{H}) = 170$ Hz weitgehend mit dem des Cyclopropabenzols^[8] übereinstimmt. Daß (2) ebenso wie Cyclopropa[*b*]naphthalin als echtes Naphthalin-Derivat aufzufassen ist, folgt auch aus dem UV-Spektrum [λ_{\max} (Cyclohexan) = 226 ($\epsilon = 74200$), 273 (7050) und 326 nm (6000) (B_b -, L_a - bzw. L_b -Bande)^[9]]; gegenüber dem Spektrum des Naphthalins ist im wesentlichen nur eine starke Intensivierung der L_b -Bande eingetreten. Das IR-Spektrum [CCl_4 : 1622 cm^{-1} (aromatische Doppelbindung)] und das Massenspektrum [$m/e = 152$ (M^+ ; Basis-Massenlinie)] stehen mit der angenommenen Struktur ebenfalls in bestem Einklang.

Ähnlich wie Cyclopropabenzol und Cyclopropa[*b*]naphthalin ist (2) empfindlich gegenüber sauren Agentien^[10]. Als Beispiel sei die in Gegenwart von Ag^+ -Ionen sehr rasch verlaufende Reaktion von (2) mit Essigsäure erwähnt, die wie erwartet zu einem Gemisch von 2,6- und 2,7-Naphthalindimethyl-diaceat führt.

Nach thermochemischen Untersuchungen von Billups et al. ist Cyclopropa[*b*]naphthalin gegenüber dem spannungsfreien aromatischen Modell um 67.8 kcal/mol (Summe von Spannungsenergie und Resonanzverlust) destabilisiert^[6]. Man geht angesichts dieses Befunds wohl nicht fehl in der Annahme, daß im Falle von (2) die entsprechende Destabilisierungsenergie 100 kcal/mol erheblich übersteigt. Da (2) bereits zu explosivem Zerfall neigt, ist bei (1), bei dem die Voraussetzungen für einen gewissen innermolekularen Spannungsausgleich

noch ungünstiger sind als bei (2), möglicherweise die Grenze der Existenzfähigkeit bei Raumtemperatur erreicht.

Eingegangen am 22. Juli 1974 [Z 81 d]

CAS-Registry-Nummern:

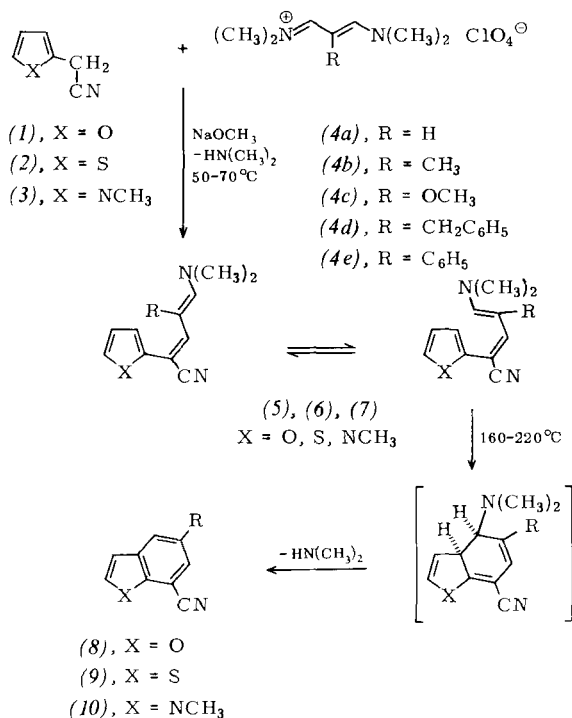
(2): 52781-75-6 / (3a): 52781-70-1 / (3b): 52882-39-0.

- [1] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3625.
 [2] W. E. Billups, A. J. Blakeney u. W. Y. Chow, *Chem. Commun.* 1971, 1461.
 [3] P. Radlick u. H. T. Crawford, *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 127.
 [4] W. E. Billups u. W. Y. Chow, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 4099 (1973).
 [5] E. Carstensen-Oeser, B. Müller u. H. Dürr, *Angew. Chem.* 84, 434 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 422 (1972).
 [6] W. E. Billups, W. Y. Chow, K. H. Leavell, E. S. Lewis, J. L. Margrave, R. L. Sass, J. J. Shieh, P. G. Werness u. J. L. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 7878 (1973).
 [7] E. Vogel u. J. Ippen, *Angew. Chem.* 86, 778 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 11 (1974).
 [8] H. Günther, G. Jikeli, H. Schmickler u. J. Prestien, *Angew. Chem.* 85, 826 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 762 (1973).
 [9] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 17, 484 (1949).
 [10] Vgl. die Übersicht von B. Halton, *Chem. Rev.* 73, 113 (1973).

Eine neue Synthese von Indolizinen^[**]

Von Christian Jutz, Rudolf M. Wagner und Hans-G. Löbering^[*]

1,3,5-Hexatriene mit endständiger Dialkylamino-Gruppe setzen sich in einer 6 π -elektrocyclischen Reaktion unter Eliminierung zu Benzol-Derivaten um. Ist dabei eine Doppelbindung des Hexatriens Teil eines aromatischen π -Systems, so erhält man benzoanellierte Verbindungen^[1-3].



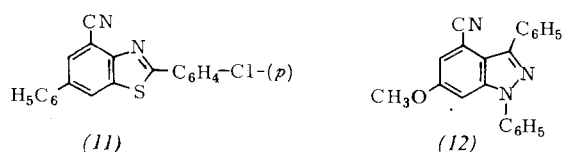
Besonders glatt gelingt die Benzoanellierung von Furan, Thiofuran und *N*-Methylpyrrol durch Thermolyse der 5-Dimethylamino-2-(2-hetaryl)-2,4-pentadiennitrile (5), (6) und (7). Bei 160–220°C cyclisieren sie unter Dimethylaminabspaltung zu den 1-Benzohetaren-7-carbonitrilen (8), (9) bzw. (10) (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. Ch. Jutz, Dr. R. M. Wagner u. Dipl.-Chem. H.-G. Löbering
 Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

le 1). Die Vorstufen (5), (6) und (7) erhält man in hohen Ausbeuten durch Kondensation der Hetaren-2-acetonitrile (1), (2) bzw. (3) mit den Trimethiniumperchloraten (4a) bis (4e) in Pyridin oder Chinolin nach Zugabe eines Äquivalents Natriummethanolat und Erwärmen auf 50–70°C. Vorteilhaft können Kondensation und Cyclisierung auch als Eintopfreaktion in Chinolin ausgeführt werden. Die Bestimmung des abgespaltenen Dimethylamins erlaubt dann die Verfolgung des Reaktionsablaufes. Durch den sterischen Effekt eines Substituenten R auf das Rotameren-Gleichgewicht von (5), (6) und (7) kann die Cyclisierungsgeschwindigkeit erhöht sowie die Thermolysetemperatur erniedrigt werden.

Entsprechend erhält man aus 2-(4-Chlorphenyl)thiazol-4-acetonitril und (4e) 2-(4-Chlorphenyl)-6-phenylbenzothiazol-4-carbonitril (11) (98%), Fp = 171–173°C, und aus 1,3-Diphenylpyrazol-4-acetonitril und (4c) 6-Methoxy-1,3-diphenylindazol-4-carbonitril (12) (84%), Fp = 151–158°C.



Auch das *N*-unsubstituierte Pyrrol-2-acetonitril kondensiert wie (1)–(3) mit den Salzen (4a)–(4e) zu orangegelben 5-Dimethylamino-2-(2-pyrrolyl)-2,4-pentadiennitrilen (13a) bis (13e). Entgegen unserer Erwartung führt die Thermolyse jedoch nicht zu Indol-7-carbonitrilen, sondern ausschließlich zu – charakteristisch zitronengelben – flüchtigen Indolizinen-8-carbonitrilen (16a)–(16e) (Tabelle 1). Mit dem Cyclisierungsschritt muß eine [1,5]-sigmatrope H-Wanderung über die beiden nicht isolierbaren Stufen (14) und (15) verknüpft sein, will man am Postulat eines electrocyclischen Reaktionsverlaufs festhalten.

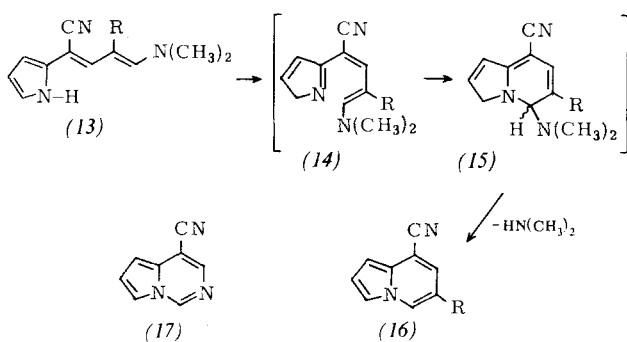


Tabelle 1. Beispiele für Verbindungen vom Typ (8), (9), (10) und (16). Alle Verbindungen ergeben korrekte Analysenwerte und sind durch ¹H-NMR-Spektren belegt.

Verb.	R	Thermolyse- bedingungen	Ausb. [%]	Fp [°C]
(8a)	H	4 h, 200–220°C	81 [a]	59
(8c)	OCH ₃	2 h, 175–180°C	93	103
(8d)	CH ₂ C ₆ H ₅	1.5 h, 160–170°C	82	73
(9a)	H	6 h, 200–220°C	98 [a]	67 (67 [4])
(9c)	OCH ₃	3 h, 180–190°C	83	84–85
(9d)	CH ₂ C ₆ H ₅	2 h, 170°C	88	76–77
(10a)	H	6 h, 200–220°C	94 [a]	68–69
(10b)	CH ₃	1.5 h, 170°C	85	87
(10c)	OCH ₃	2 h, 170°C	91	72–73
(10e)	C ₆ H ₅	1 h, 160–170°C	95	126
(16a)	H	3 h, 200–220°C	80	74–75
(16c)	OCH ₃	3 h, 180–185°C	83	96–97
(16e)	C ₆ H ₅	2 h, 170–180°C	79	102–103

[a] Jeweils aus den isolierten Vorstufen gewonnen.