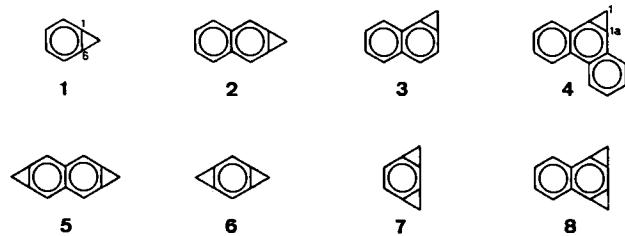


Dicyclopenta[a,c]naphthalin: eine existenzfähige Verbindung?**

Von Udo H. Brinker*, Hartmut Wüster und
Gerhard Maas

Trotz der seit fast 25 Jahren intensiv betriebenen Cyclopropen-Forschung^[1] sind Dicycloprenarene, die *zwei* Dreiringe am *gleichen* aromatischen Ring aufweisen, bislang unbekannt. Alle Cyclopropanarene haben eine hohe Spannungsenergie, doch hängt ihre kinetische Stabilität stark von ihrer Struktur ab. Allgemein sind *linear* verknüpfte Cyclopropanarene wie **1**^[2a-d] und **2**^[2e] stabiler und auch leichter herstellbar als z. B. die *angularen* Spezies **3**^[3] und **4**^[4]. So explodiert **3** beim Schmelzen^[3,4a], und Lösungen von **4** zersetzen sich bei längerem Stehen selbst bei -60°C.

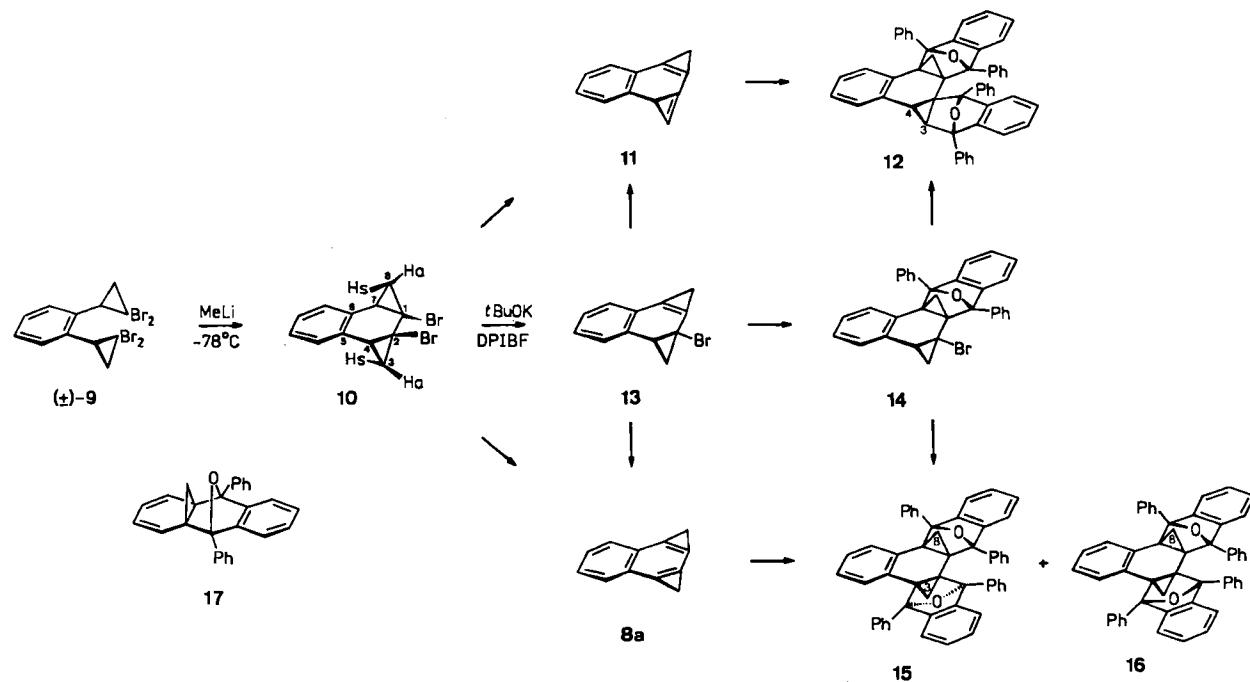


Das von Vogel et al. synthetisierte Dicyclopenta[b,g]naphthalin **5**^[5] ist bislang das einzige Dicycloprenarene. Seine Spannungsenergie wurde zu 166 kcal mol⁻¹ (unterer Grenzwert)^[6] bestimmt; es ist schlagempfindlich und explodiert beim Schmelzen.

Dennoch hat es nicht an Bemühungen gefehlt, die noch stärker gespannten Dicycloprenarene herzustellen, bei denen *ein* aromatischer Ring und *zwei* Dreiringe anelliert sind. Versuche, die Stammverbindungen Dicyclopenta[a,d]benzol **6**^[7a] und -[a,c]benzol **7**^[7] zu erzeugen, schlugen bisher fehl. Für **8**, das benzoanellierte **7**, wird eine größere Spannungsenergie erwartet als für **5**, das über Dreiringe in maximal voneinander entfernten Positionen verfügt. Wir berichten hier über vorläufige Ergebnisse unserer Bemühungen, **8** zu erzeugen und abzufangen.

Eine ideale Ausgangsverbindung für die Erzeugung von **8** ist **10**, das benzoanellierte *r*-1,1,2-Dibromtricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en^[8], das durch 1,6-Dehalogenierung^[8a] des (+)-Bis dibromcarben-Addukts **9** mit Methylolithium bei -78°C gewonnen wird (Ausb. 60%). Aus **10** dürfte das Dicycloprenarene **8a** durch zweifache HBr-Eliminierung resultieren, wobei durch eine geeignete Base jeweils das benzyliche, tertiäre Proton (H-4 und H-7) angegriffen werden sollte. Daneben besteht die Möglichkeit einer konkurrierenden 1,2-Eliminierung^[4], initiiert durch Abspaltung eines der geminalen Cyclopropanring-Protonen. Dieser Prozeß führt zu einer „exocyclischen“ Doppelbindung im Dreiring, die nicht durch Konjugation mit dem Benzolring verbunden ist (siehe dazu **11**).

Bei der Umsetzung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat (2.4 Moläquiv.) bei 20°C in Tetrahydrofuran (THF)/Dimethylsulfoxid (DMSO) (1 : 1) ist **10** bereits nach wenigen Minuten gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar. Bei der ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von **10** (2.4 Moläquiv. KO*t*Bu, 2.4 Moläquiv. 18-Krone[6], [D₈]THF) im Temperaturbereich von +20 bis



[*] Prof. Dr. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. H. Wüster
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum-Querenburg

Prof. Dr. G. Maas [*]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[†] Kristallstrukturanalysen.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa AG gefördert. Wir danken Dr. W. Dietrich und Dipl.-Chem. H. Kühne für die NMR-Spektren von **12**, **15** und **16** und Herrn K. Gomann für die Mithilfe bei der Synthese von **10**.

-70°C konnten keine signifikanten Signale erkannt werden.

Von den beiden möglichen Kekulé-Formen von **8** kann nur **8a** direkt aus **10** durch zweifache 1,2-Eliminierung hervorgehen. **8a** dürfte die energetisch stabilere Form sein, da sie einen intakten Benzolring und zwei Cyclopropeneinheiten enthält^[9]. Versuche, die Dieneinheit in **8a** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5-dion (PTAD) als Dienophil abzufangen, schlugen fehl, da KO*t*Bu den Abfänger zerstört^[10].

In Anbetracht der erwarteten Instabilität von **8** empfahl sich von vornherein als Dien das reaktive 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPIBF)^[11]. Bei der Umsetzung von **10** mit DPIBF im Molverhältnis 1:9 (2.4 Moläquiv. KOtBu, THF:DMSO = 1:1, 20°C) wurden drei kristalline Bisaddukte gebildet, die sich durch HPLC (Kieselgel Si 60-5, Pentan:CH₂Cl₂ = 6:4) trennen ließen (Ausb. 81%). Das Bisaddukt **12** (Ausb. 28%) resultiert aus der zweifachen Diels-Alder-Addition von DPIBF an **11** oder einer Addition an **13** unter Bildung von **14**, das nach HBr-Abstraktion und Schaffung einer „exocyclischen“ Doppelbindung (vgl. **11**) erneut von DPIBF angegriffen wird. Die chemischen Verschiebungen von H-3 und H-4 in **12** stimmen gut mit denen der entsprechenden Protonen des Addukts von Furan an C-1 und C-1a von **4**^[4, 12] überein. Die Kristallstrukturanalyse^[13] kann die bei **12** beobachtete Hochfeldverschiebung zweier aromatischer Protonen bei $\delta = 5.25$ und 5.6 erklären.

Da die Zahl der ¹³C-Resonanzlinien nur halb so groß wie die maximal mögliche ist, muß das Hauptprodukt **15** (Ausb. 44%) eine symmetrische Verbindung sein. Während die Dreiringe in *anti*-Position^[14] stehen, sind jeweils Cyclopropanring und O-Atom eines Fünfrings *syn*-ständig angeordnet. Die Signale der Protonen an C-3 und C-8 ($\delta = -0.5$), die zum Benzolring weisen, erfahren eine Hochfeldverschiebung. Dagegen werden die in Richtung der Sauerstoffatome orientierten Protonen ($\delta = 2.75$) stark tieffeldverschoben. Im Gesamtergebnis ist **15** durch zweifache *endo*-Addition des Abfängers entstanden.

Dagegen kann **16** (Ausb. 9%) jeweils durch eine *endo*- und eine *exo*-orientierte [4+2]-Cycloaddition gebildet worden sein. Der bei **12** und **15** jeweils charakteristisch große Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Protonen an C-8 tritt bei **16** nicht auf. Wie die Kristallstrukturanalyse^[13] nahelegt, werden *beide* an C-8 gebundenen Protonen durch die O-Atome ähnlich stark nach tiefem Feld verschoben. Insgesamt verlaufen die Diels-Alder-Reaktionen von DPIBF mit den aus **10** oder **13** und **14** mit KOtBu erzeugten Doppelbindungen unter Bildung der Bisaddukte **12**, **15** und **16** stark bevorzugt unter *endo*-Angriff (94%).

Die entscheidende Frage ist, ob bei der Umsetzung von **10** mit KOtBu Dicyclopenta[a,c]naphthalin **8** tatsächlich durchlaufen worden ist, oder ob nicht zwei durch konsekutive 1,2-Eliminierungen erzeugte Cyclopropen-Systeme jeweils direkt von DPIBF als Bisaddukte **15** und **16** abgefangen wurden. Eine konzertierte zweifache HBr-Eliminierung in **10** erscheint dagegen unwahrscheinlich.

Wie die Entstehung von **12** in 28% Ausbeute belegt, hat sich hier neben einer konjugierten „endocyclischen“ auch zu insgesamt ca. 17% (bezogen auf alle 1,2-Eliminierungen) die gespannte „exocyclische“ Doppelbindung der Cyclopropene gebildet^[15]. Die Tatsache, daß ca. 83% der DPIBF-Addukte **12**, **15** und **16** aus Additionen an die erzeugten Doppelbindungen zwischen C-1 und C-7 und/oder zwischen C-2 und C-4 resultieren, beweist die stark bevorzugte Eliminierungsrichtung unter Abspaltung benzylier Wasserstofatome und Bildung konjugierter Doppelbindungen^[15]. Unter den Standardbedingungen mit 2.4 Moläquiv. Base ließ sich das Monoaddukt **14** nicht nachweisen, das bei der Addition von DPIBF an das Monoeliminierungsprodukt **13** erwartet wird. Wurden nur 1.1 Moläquiv. Base angewendet, so konnten 45% des Monoaddukts **14** isoliert werden, neben ca. 9% der Bisaddukte **12**, **15** und **16** (Verhältnis ca. 1:2.5:1). Bei der Umsetzung von **14** mit 1.2 Moläquiv. Base und DPIBF unter den Bedingungen der Reaktion von **10** wurden drei Bisaddukte (24% **12**, 48% **15** und 10% **16**) isoliert (Verhältnis

2.4:4.8:1). Das vergleichbare Verhältnis der Bisaddukte ausgehend von **10** und **14** legt nahe, daß das Monoaddukt **14** auch bei der Umsetzung von **10** mit 2.4 Moläquiv. Base durchlaufen wurde.

Die Angliederung eines Cyclopropanrings an den Benzolkern bewirkt zusätzlich zur Summe der Spannungsenergien E_s der Teilstrukturen (Benzol und Cyclopropen) ein weiteres Spannungskrement von ca. 14 kcal mol⁻¹ [(Differenz der E_s von **1** (68 kcal mol⁻¹)^[16] und von Cyclopropen (53.7 kcal mol⁻¹)]. Für Dicyclopenta[a,c]naphthalin **8** wird danach ein Spannungsanstieg erwartet, der die in **8** enthaltenen Spannungsenergien zweier Cyclopropeneinheiten um mindestens 28 kcal mol⁻¹ übersteigt. Diese starke Zunahme an Spannungsenergie kann offenbar nicht durch den Gewinn an Aromatisierungsenergie kompensiert werden. Anstelle der Bildung von **8a** oder des aromatischen Systems **8** finden augenscheinlich ausgehend von **10** in Gegenwart von KOtBu schrittweise 1,2-Eliminierungen und Additionen von DPIBF statt.

Eingegangen am 28. Januar,
veränderte Fassung am 13. März 1987 [Z 2074]

- [1] a) B. Halton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 349; b) W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 245.
- [2] a) E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3625; b) E. Vogel, S. Korte, W. Grimme, H. Günther, *Angew. Chem. 80* (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 289; c) B. Halton, P. J. Milsom, *Chem. Commun.* 1971, 814; d) W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *ibid.* 1971, 1461; e) W. E. Billups, W. Y. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4099.
- [3] S. Tanimoto, R. Schäfer, J. Ippen, E. Vogel, *Angew. Chem.* 88 (1976) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 613.
- [4] a) B. Halton, B. R. Dent, S. Böhm, D. L. Officer, H. Schmickler, F. Schophoff, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7175; b) P. Müller, H. C. Nguyen Thi, J. Pfylfer, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 855.
- [5] J. Ippen, E. Vogel, *Angew. Chem.* 86 (1974) 780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 736.
- [6] F. D. Rossini, W. E. Billups, unveröffentlicht, zitiert in W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 245.
- [7] a) M. G. Banwell, B. Halton, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 849, 2689; b) E. Vogel, W. Püttmann, W. Duchatsch, T. Schieb, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 720.
- [8] a) U. H. Brinker, H. Wüster, G. Maas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1812; b) J. Höhn, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* 116 (1983) 808.
- [9] Zur Bindungsfixierung in Cyclopropabenzol siehe: Y. Apeloig, D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3241.
- [10] Die Addition des Dienophils PTAD an die Dieneinheit in **8a** sollte zu einer stark nichtplanaren Doppelbindung zwischen den Dreiringen führen.
- [11] Um zu prüfen, inwieweit Cyclopropene überhaupt bei 20°C und Normaldruck mit DPIBF Cycloadditionen eingehen, haben wir **1** als Modell benutzt. Während **1** mit dem weniger reaktiven 1,4-Diphenyl-1,3-butadien unter diesen Bedingungen nicht reagiert (B. Halton, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in [1a]), entsteht mit DPIBF das *endo*-Addukt **17**. Die stereochemische Zuordnung beruht auf der durch das Sauerstoffatom bedingten Entschirmung des zur Norcaradieneinheit *anti*-ständigen Protons ($\delta = 3.15$). Demnach dürfte eine [2+4]- oder [6+4]-Cycloaddition an C-1 und C-6 in **1** stattgefunden haben.
- [12] T. T. Coburn, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5218.
- [13] Die Strukturen von **12** und **16** sind durch Kristallstrukturanalysen bewiesen.
- [14] Anhand der spektroskopischen Daten kann nicht völlig ausgeschlossen werden, daß sich die Cyclopropanringe in **15** in *syn*-Stellung zueinander befinden. Die Umsetzung von **13** mit DPIBF zu **14** ist eine *endo*-Addition. Eine zweite *endo*-Addition von DPIBF – an das aus **14** mit Base resultierende „konjugierte“ Cyclopropen – verlangt jedoch einen sterisch ungünstigen Übergangszustand. Dies ist nicht der Fall bei der Bildung von **15** mit *anti*-ständigen Dreiringen.
- [15] DPIBF-Addukte, die sich von einer Verbindung mit *zwei* gespannten „exocyclischen“ Doppelbindungen ableiten, wurden nicht gefunden.
- [16] W. E. Billups, W. Y. Chow, K. H. Leavell, E. S. Lewis, J. L. Margrave, R. L. Sass, J. J. Shieh, P. G. Werness, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7878.