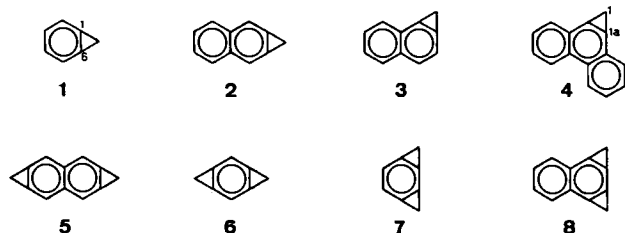


Dicyclopropa[a,c]naphthalin: eine existenzfähige Verbindung?*

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

Trotz der seit fast 25 Jahren intensiv betriebenen Cycloproparen-Forschung^[1] sind Dicycloproparene, die zwei Dreiringe am gleichen aromatischen Ring aufweisen, bislang unbekannt. Alle Cycloproparene haben eine hohe Spannungsenergie, doch hängt ihre kinetische Stabilität stark von ihrer Struktur ab. Allgemein sind *linear* verknüpfte Cycloproparene wie **1**^[2a-d] und **2**^[2c] 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 .

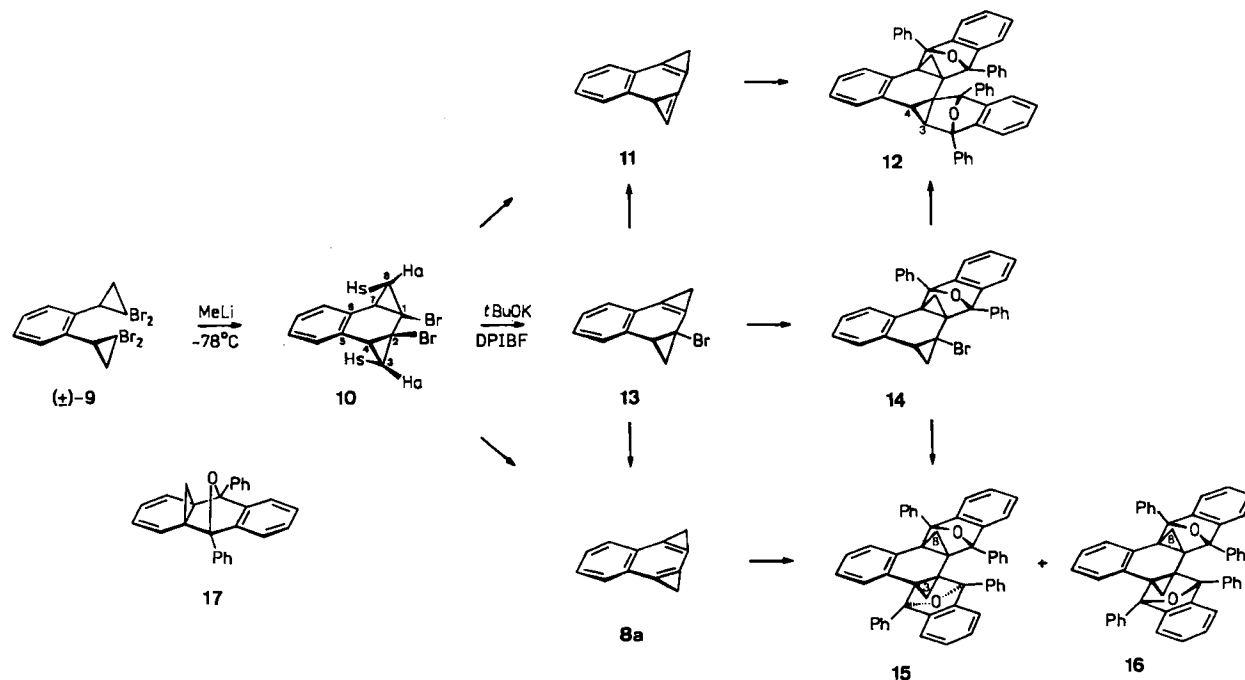


Das von Vogel et al. synthetisierte Dicyclopropa[b,g]naphthalin **5**^[5] ist bislang das einzige Dicycloproparen. Seine Spannungsenergie wurde zu 166 kcal mol^{-1} (unterer Grenzwert)^[6] bestimmt; es ist schlagempfindlich und explodiert beim Schmelzen.

Dennoch hat es nicht an Bemühungen gefehlt, die noch stärker gespannten Dicycloproparene herzustellen, bei denen ein aromatischer Ring und zwei Dreiringe anellierte sind. Versuche, die Stammverbindungen Dicyclopropa[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 (\pm)-Bisdibromcarben-Addukts **9** mit Methylolithium bei -78°C gewonnen wird (Ausb. 60%). Aus **10** dürfte das Dicycloproparen **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 [1]).

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 ^{13}C -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von **10** (2.4 Moläquiv. KO t Bu, 2.4 Moläquiv. 18-Krone[6], $[\text{D}_8]\text{THF}$) 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 Dicyclopropa[a,c]naphthalin **8** tatsächlich durchlaufen worden ist, oder ob nicht zwei durch konsequente 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 benzyli-scher Wasserstoffatome 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 Spannungsincrement 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 Dicyclopropa[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. Schopphoff, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7175; b) P. Müller, H. C. Nguyen Thi, J. Pfyffer, *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 Cycloproparene 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.