

DIE ADDITION VON DIBROMCARBEN AN [6]PARACYCLOPHAN-8,9-DICARBONSÄUREDIETHYLESTER¹⁾

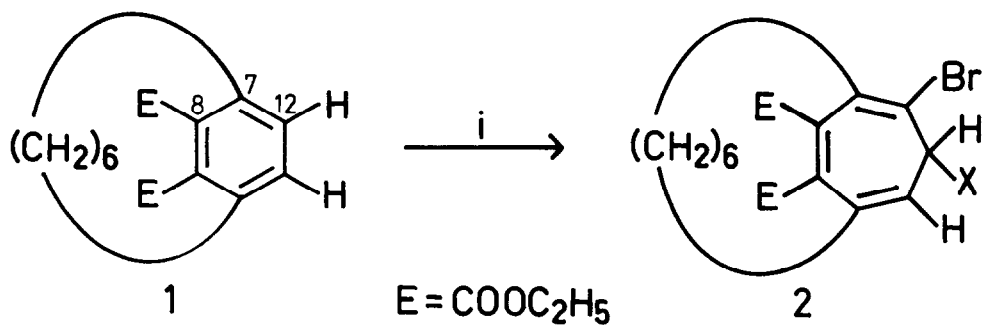
Volker Königstein und Werner Tochtermann*

Institut für Organische Chemie der Universität, Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel, FRG

Abstract: The hexano-bridged cycloheptatrienes 2 are obtained via addition of dibromocarbene to the [6]paracyclophane 1. The cyclooctatetraenes 3 and 4 are formed as by-products.

[6]Paracyclophane des Typs 1 zeichnen sich durch eine hohe Alkenreaktivität an der C(7)-C(12)-Bindung des Benzolringes aus²⁾. Daher interessierte uns das Verhalten von 1 gegenüber Dihalogencarbenen, zumal bislang nur mit geringen Ausbeuten verlaufende Additionen dieser Carbene an elektronenreiche Benzolderivate³⁾ beschrieben sind.

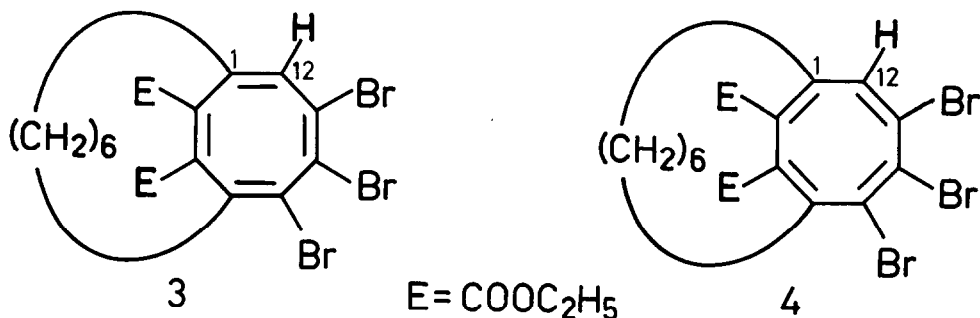
Wir berichten hier über den Verlauf der Umsetzung von Dibromcarben, das unter Phasentransfer-Katalyse-Bedingungen erzeugt wird, mit der Titelverbindung 1.



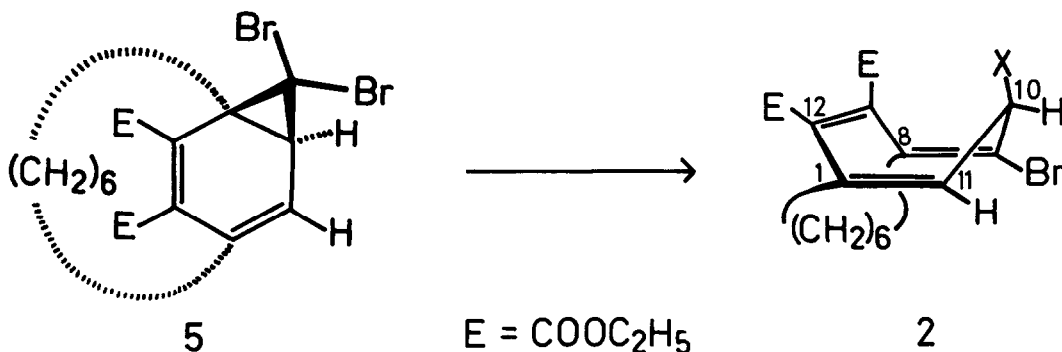
i) CHBr_3 , TEBA, CH_2Cl_2 ,
 50-proz.NaOH, 6 h, RT

a: X = Br
 b: X = OH
 c: C=O statt CHX

Hierzu wurden 3 mmol 1 in 20 ml Dichlormethan mit 17 mmol Bromoform, 0.2 mmol Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) und 10 ml 50-proz. Natronlauge versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das resultierende Rohprodukt trug man zur Hydrolyse von 2a auf basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe V) auf, ließ 5 h stehen, extrahierte mit Ether und chromatographierte anschließend an Kieselgel mit Dichlormethan/Ether (15:1). Zunächst wurden überschüssiges Bromoform und die Nebenprodukte 3 und 4 eluiert; die letzten Fraktionen lieferten in 33-proz. Ausb. das Carbinol 2b, welches aus Ether/Pentan kristallisierte (Schmp. 64 – 66°C).



Die Entstehung von 2b läßt sich durch die Annahme einer Addition von Dibromcarben an die C(7)–C(12)–Bindung von 1 von der der Hexanokette abgewandten Seite²⁾ her zum Norcaradien 5 und einer Cyclopropyl–Allyl–Umlagerung von 5 mit Wanderung des endo-ständigen Bromsubstituenten⁴⁾ unter Bildung des quasi-axialen Bromids 2a deuten. 2a hydrolysiert stereospezifisch unter Retention⁵⁾ zum Carbinol 2b. Die Stereochemie für 2a (Daten aus dem Rohprodukt) und für 2b folgt aus den ¹H-NMR-Spektren^{6,7)}: Der jeweilige Wert der vicinalen Kopplungskonstanten $J_{10,11}$ von 6 – 7 Hz ist nur mit einer quasi-equatorialen Stellung von 10-H zu vereinbaren⁸⁾. Aus stereoelektronischen Gründen sollte auch nur ein quasi-axiales Bromid schnell hydrolysieren⁵⁾.



Die Nebenprodukte 3 und 4 konnten durch nochmalige Chromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:3) getrennt werden. 3 fiel danach als farbloses Öl in 4-proz.Ausb., 4 als farblose Kristalle vom Schmp. 80 - 81°C (aus Ether/Pentan) zu weniger als 1% an. Die Strukturzuordnungen für 3 und 4 stützen sich vor allem auf die 300-MHz-¹H-NMR-Spektren⁶⁾: Bei 3 ist das Vinylproton 12-H bei $\delta = 6.42$ ppm durch allylische ⁴J-Kopplungen von 3.3 und 0.4 Hz mit den Protonen an C-2 zu einem doppelten Dublett aufgespalten. Daraus folgen die Lagen von 12-H und der Doppelbindungen im Achtring⁹⁾. Die Tieffeldverschiebung von 12-H des Isomeren 4 (Singulett bei $\delta = 7.67$ ppm) und das Fehlen von Allylkopplungen⁹⁾ lassen andererseits dort auf eine C(11)-C(12)-Doppel- und eine C(1)-C(12)-Einfachbindung schließen. Das Vorliegen eines stark gespannten Cyclooctatetraens 4 ist auch mit dem Auftreten eines Protons der Hexanokette bei hoher Feldstärke ($\delta = 0.25 - 0.3$ ppm) im Einklang. Nach Molekülmodellen liegt in 4 ein Wasserstoff direkt oberhalb einer Doppelbindung. Anhand der Spektren von 4 läßt sich lediglich eine vertauschte Lage von 12-H und 11-Br nicht ausschließen. Dies ist jedoch sowohl aufgrund der Struktur von 1 als auch aufgrund des anzunehmenden Reaktionsweges wenig wahrscheinlich. Die Bildung von 3 und 4 kann man zwanglos über 5, dessen Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomerisierung, eine nochmalige Dibromcarben-Addition an die dann vorliegende CH=CH-Bindung und eine Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung, auf die noch eine Bromwasserstoff-Eliminierung folgt, formulieren. Die Isolierbarkeit der Doppelbindungsisomeren 3 und 4 ist angesichts der Fixierung der Cyclooctatetraen-Konformationen durch die kurze Hexanobrücke nicht überraschend¹⁰⁾.

Mit der Gewinnung von 2 ist unseres Wissens erstmals die Addition von Dibromcarben an ein relativ elektronenarmes Benzolderivat^{2,11)} in brauchbaren Ausbeuten gelungen. 2b läßt sich glatt nach Corey und Kim¹²⁾ zum Tropon 2c oxidieren (Ausb. 68%; Schmp. 50°C aus Ether/Pentan)^{6,7)}. Da 1 aus einem Oxepin (2a, O statt CHBr, H statt Br an C-9) hergestellt wird²⁾, eröffnen unsere hier beschriebenen Resultate die Möglichkeit, einen Oxepinsauerstoff durch eine Carbonylgruppe zu ersetzen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für gewährte Unterstützung. Herrn Dr. Ch. Wolff schulden wir Dank für zahlreiche NMR-Spektren.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Synthese mittlerer und großer Ringe, XVII; XVI.Mitteil.: J.Hunger, Ch.Wolff, W.Tochtermann, E.-M.Peters, K.Peters und H.G. von Schnering, eingereicht bei Chem.Ber.
- 2) J.Liebe, Ch.Wolff, C.Krieger, J.Weiss und W.Tochtermann, Chem.Ber. 118, 4144 (1985); dort frühere Literatur.
- 3) Ch.M.Starks und Ch.Liotta, Phase Transfer Catalysis, S.269 ff., Academic Press New York 1978; E.V.Dehmlow und S.S.Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, S.200 ff., Verlag Chemie Weinheim 1980.
- 4) Nguyễn Trong Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, S.33 ff., Verlag Chemie 1972 und dort zitierte Literatur.
- 5) W.Tochtermann und H.-O.Horstmann, Chem.Ber. 104, 365 (1971).
- 6) Für 2b, 2c, 3 und 4 liegen zutreffende Elementaranalysen, Massenspektren und ^{13}C -NMR-Spektren vor.
- 7) Ausgewählte spektroskopische Daten neuer Verbindungen: 2b: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (m; 1H, HCH), 1.17 (m; 1H, HCH), 1.31 (t, ^3J = 7.1 Hz; 6H, 2CH_3), 1.2 - 1.65 (m; 6H, 3CH_2), 1.94 (ddd, ^2J = 13.5 Hz, ^3J = 12.3 Hz, ^3J = 3.4 Hz; 1H, HCH an C-2), 2.0 - 2.3 (s, breit, austauschbar; 1H, OH), 2.5 - 2.6 (m; 2H, CH_2 an C-7), 2.83 (dddd, ^2J = 13.5 Hz, ^3J = 4.9 Hz, ^3J = 3.3 Hz, $^4\text{J}_{\text{allyl}}$ = 1.6 Hz; 1H, HCH an C-2), 4.28 (q, ^3J = 7.1 Hz; 4H, 2 OCH_2), 5.06 (d, ^3J = 6.6 Hz; 1H, CH-O), 6.17 ppm (ddd, ^3J = 6.6 Hz, $^4\text{J}_{\text{allyl}}$ = 1.2 Hz, $^4\text{J}_{\text{allyl}}$ = 0.5 Hz; 1H, $=\text{CH}$). - 2c: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.98 (mc; 1H, HCH), 1.2 - 1.8 (m; 7H, 3CH_2 + HCH), 1.295, 1.305 (2t, ^3J = 7.1 Hz; 6H, 2CH_3), 2.11 (dddd, ^2J = 13.5 Hz, ^3J = 11.6 Hz, ^3J = 3.8 Hz, $^4\text{J}_{\text{allyl}}$ = 0.3 Hz; 1H, HCH an C-2), 2.64 (ddd, ^2J = 13.8 Hz, ^3J = 6.1 Hz, ^3J = 4.8 Hz; 1H, HCH an C-7), 2.73 (ddd, ^2J = 13.8 Hz, ^3J = 8.4 Hz, ^3J = 5.1 Hz; 1H, HCH an C-7), 2.91 (dddd, ^2J = 13.3 Hz, ^3J = 5.1 Hz, ^3J = 4.0 Hz, $^4\text{J}_{\text{allyl}}$ = 1.9 Hz; 1H, HCH an C-2), 4.256, 4.263 (2q, ^3J = 7.1 Hz; 4H, 2 OCH_2), 6.17 ppm (dd, $^4\text{J}_{\text{allyl}}$ = 1.9 Hz, $^4\text{J}_{\text{allyl}}$ = 0.4 Hz; 1H, $=\text{CH}$). Ein COSY-Experiment und Einstrahlungen bei 2.11, 2.91 und 6.17 ppm bestätigen die getroffenen Zuordnungen. - IR (KBr): 1728 (O-C=O), 1701 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C).
- 8) F.R.Jensen und L.A.Smith, J.Am.Chem.Soc. 86, 956 (1964).
- 9) S. dazu auch Ch.Schnieders, W.Huber, J.Lex und K.Müllen, Angew.Chem. 97, 579 (1985); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 24, 576 (1985).
- 10) S. zu diesem Problem L.A.Paquette, Pure Appl.Chem. 54, 987 (1982) und dort zitierte Literatur.
- 11) Erst kürzlich wurde die Addition von Methylen aus Diazomethan an [8]Paracyclophan beschrieben: R.P.Thummel und P.Chayangkoon, Tetrahedron Lett. 25, 5601 (1984); dort weitere Literatur zur Methylenaddition an Cyclophane.
- 12) E.J.Corey und C.U.Kim, J.Am.Chem.Soc. 94, 7586 (1972).

(Received in Germany 23 April 1986)