

1,4-Addition von Kalium-cycloheptatrienid an (9-Phenyl-)Anthracen

Gerd Kaupp^{*,*)}, Heinz-Willi Gräter und Eberhard Teufel

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

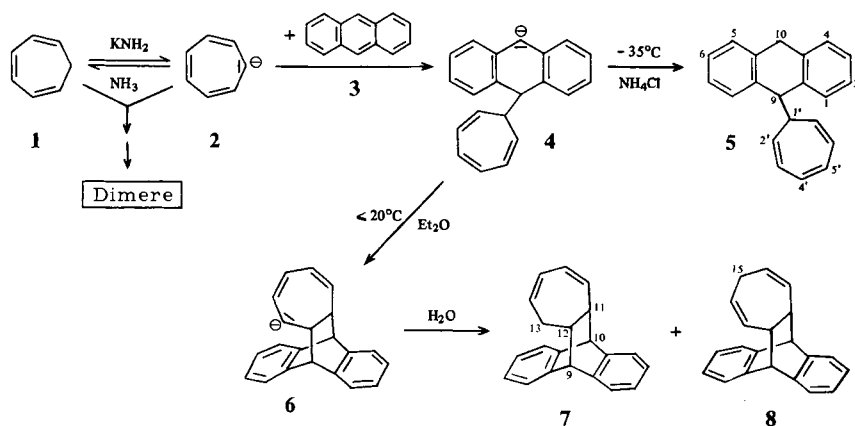
Eingegangen am 3. März 1982

1,4-Addition of Potassium Cycloheptatrienide to (9-Phenyl-)Anthracene

In liquid ammonia the cycloheptatriene anion adds to anthracene (3) and 9-phenylanthracene (9) to give the anions 4 and 10, resp., which are quenched at -35°C to give the substitutive 1,4-adducts 5 and 11 + 12, resp. Upon heating up to 20°C the intermediate anion 4 cyclizes to the Diels-Alder product 6, which is quenched to give the asymmetric and symmetric [4 + 2]-adducts 7 and 8. The structures of the products have been established primarily by high-field $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.

Die (Cyclo-)Additionsfreudigkeit des 8π -Reagens 2 ist noch kaum untersucht¹⁾. Unser Interesse an den Selektivitäten bei substituierenden Additionen und Cycloadditionen²⁾ legte nahe, Kalium-cycloheptatrienid (2) für 1,4-Additionen an Anthracen (3) und 9-Phenylanthracen (9) zu nutzen.

Die Addition von 2 in wasserfreiem flüssigem Ammoniak an 3 liefert das Anion 4, aus dem nach der Protonierung bei -35°C das 1,4-Substitutionsaddukt 5 hervorgeht. Bei etwas höherer Temperatur wird das Anion 4 zum Zwischenprodukt der Diels-Alder-Addition von 2 und 3 zu 6:

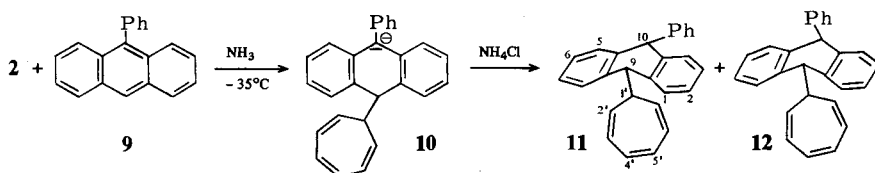


^{*)} Neue Adresse: Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie, Organische Chemie, Postfach 2503, D-2900 Oldenburg.

Der zweite Reaktionsschritt, die Cyclisierung von **4** zu **6** verläuft schon zwischen -35°C und 20°C in Diethylether. Dies wird vom Protonierungsergebnis bei ca. 20°C belegt, denn auf diese Weise entstehen statt **5** in präparativ nützlichen Ausbeuten von 24 und 17% die Cycloaddukte **7** und **8** (daneben nur 4% **5**).

Diese basenkatalysierten [2 + 4]-Additionen von **1** an **3** verlaufen einheitlicher und produktchonender als die rein thermische Umsetzung bei 170°C (8% **7**)³. Bei der irreversiblen Protonierung von **6** entsteht interessanterweise neben **7** auch das energiereichere symmetrische Cycloaddukt **8** mit isolierten Doppelbindungen.

Die 1,4-Addition von **2** ist nicht auf **3** beschränkt. Sie gelingt auch mit 9-Phenylanthracen (**9**). Wie erwartet, verläuft die substituierende 1,4-Addition vollständig regioselektiv zu **10**. Es überrascht auch nicht, daß die Protonierung von **10** unspezifisch zum *cis*- (**11**) und *trans*-Produkt (**12**) führt (1 : 1-Verhältnis) und daß die Cyclisierungsneigung von **10** (vgl. **4**) noch nicht ausreicht, um bei Raumtemperatur nachweisbare Mengen an Cycloaddukten (analog **7**, **8**) zu gewinnen. Die hier deutlich höhere Adduktausbeute (zusammen 98%) spricht für eine höhere Stabilität von **10** (vgl. **4**). Sie kann aber auch die bessere Löslichkeit von **9** (vgl. **3**) in flüssigem Ammoniak widerspiegeln.



Die Konstitution und Stereochemie der Produkte wird durch ihre analytischen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten (s. Tab. 1) belegt. So wird die Symmetrie von **5**, **8**, **11**, **12** und die Asymmetrie von **7** in den Spektren erkennbar und die beobachteten Kopplungskonstanten entsprechen den Erwartungen⁴. Die *cis/trans*-Zuordnung der Stereoisomeren **11** und **12** kann mangels Kenntnis der Lage der zu erwartenden Konformerengleichgewichte nicht ohne weitere Informationen aus den Daten der Tab. 1 getroffen werden. Das Isomere mit der hochfeldverschobenen 10-H- und tieffeldverschobenen 9-H-Resonanz entsteht jedoch auch photochemisch aus **1** und **9**⁵ durch intramolekulare H-Übertragung in dem entsprechenden Diradikalzwischenprodukt (vgl. Lit.⁶) und muß daher die *trans*-Konfiguration von **12** besitzen.

Die experimentellen Ergebnisse lassen erwarten, daß auch andere Partner erfolgreich mit **1** um die Reaktion mit **2** konkurrieren können⁷. Die hier gefundenen Produktselektivitäten erklären sich aus der Stabilität der primären Anion-Zwischenprodukte **4** bzw. **10**. Photoadditionen von **1** an **3** und **9** führen zu einer größeren Produktvielfalt⁵.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. D. Hunkler danken wir für die Messung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, präparative Schichtchromatographie (DC) und Mikroanalysen: s. Lit.⁸).

9-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-9,10-dihydroanthracen (**5**): 1.56 g (40.0 mmol) Kalium werden in ca. 500 ml trockenem (K) Ammoniak nach Zugabe von 20 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bei -60°C gelöst und

Tab. 1. 250-MHz-¹H-NMR-Daten in CDCl₃ bei 22 °C [δ -Werte, Kopplungskonstanten J (Hz)] und Analysenwerte

Verb.	Allyl- und Alkyl-H	Benzyl-H	Olefin-H	Aromaten-H	Analysenwerte C H
5	2.02 (1'-H, dt, $J = 10.5$; 6.5)	4.03 (10-H _a , br. AB, $J = 18$; $\Delta\nu_{1/2} = 3.5$), 3.99 (9'-H, d, $J = 10.5$), 3.79 (10-H _b , BA, $J = 18$)	6.65–6.55 (4'-, 5'-H), 6.16 (3'-, 6'-H, mAB, $J =$ 9.5), 5.36 (2'-, 7'-H, dBA, $J = 9.5$; 6.5)	7.31–7.15 (8H)	Ber. 93.29 6.71 Gef. 93.26 6.94
11	1.51 (1'-H, dt, $J = 11$; 7)	5.28 (10-H, br.s, $\Delta\nu_{1/2} = 2.5$), 3.84 (9-H, d, $J = 11$)	6.44–6.35 (4'-, 5'-H), 6.06 (3'-, 6'-H, dm, $J =$ 9.5), 5.17 (2'-, 7'-H, dd, $J = 9.5$; 7)	7.50–7.43 (2H), 7.35–7.23 (7H), 7.09–7.02 (2H), 7.01–6.94 (2H)	Ber. 93.60 6.40 Gef. 93.40 6.20
12	2.16 (1'-H, dt, $J = 10.5$; 7)	5.04 (10-H, br.s, $\Delta\nu_{1/2} =$ 3.5), 4.11 (9-H, d, $J = 10.5$)	6.69–6.60 (4'-, 5'-H), 6.20 (3'-, 6'-H, mAB, $J =$ 9), 5.38 (2'-, 7'-H, dBA, $J = 9$; 7)	7.44–7.31 (5H), 7.24–7.14 (4H), 7.11–7.04 (2H), 6.78–6.71 (2H)	Ber. 93.60 6.40 Gef. 93.76 6.70
7	2.81–2.69 (11-, 12-H), 2.07 (13-H _a , ddm, $J = 12$; 8), 1.60–1.45 (13-H _b)	4.22 (10-H, d, $J = 1.5$), 3.94 (9-H, br.s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$)	6.07–5.96 (1H), 5.82–5.64 (3H)	7.31–7.20 (4H), 7.17–7.05 (4H)	Ber. 93.29 6.71 Gef. 92.99 6.53
8	2.91 (11-, 12-H, br.s, $\Delta\nu_{1/2} = 6$), 2.11 (15-H _a , tAB, $J = 17.5$; 6.5), 1.20 (15-H _b , br.tBA, $J = 17.5$; 4)	4.13 (9-, 10-H, br.s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$)	5.59 (14-, 16-H, ddAB, $J =$ 11; 6.5; 4), 5.52 (13-, 17-H, br.BA, $J = 11$)	7.40–7.03 (8H)	Ber. 93.29 6.71 Gef. 93.16 6.76

zu Kaliumamid umgesetzt. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe fügt man unter Rühren 0.712 g (4.00 mmol) Anthracen (**3**) hinzu, erwärmt auf -35°C und tropft innerhalb von 30 min 1.84 g (20.0 mmol) frisch destilliertes 1,3,5-Cycloheptatrien (**1**) in 40 ml absol. (LiAlH_4) Diethylether ein. Die schwarze Lösung wird unter Rühren mit 2.14 g (40.0 mmol) NH_4Cl versetzt. Man verdampft das Ammoniak, versetzt den Rückstand bei $20-25^{\circ}\text{C}$ mit Wasser, säuert mit verd. Salzsäure an, extrahiert erschöpfend mit Diethylether, wäscht die organische Phase mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung sowie Wasser, filtriert durch ein wasserabweisendes Faltenfilter (597 hy1/2, Fa. Schleicher & Schüll), verdampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak. und trennt den Rückstand durch präp. DC auf (200 g SiO_2 , Cyclohexan). Man eluiert 380 mg (53%) unverbrauchtes **3**, 960 mg (52%) Cycloheptatrien-Dimere¹⁾ und 335 mg (31%) **5**; Schmp. 111°C (Ethanol) (Lit.³⁾ $112-113.5^{\circ}\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1.

9,10,12,13-Tetrahydro- (7) und 9,10,12,15-Tetrahydro-11H-9,10[1',2']-endo-cycloheptanthracen (8): Die wie bei der Synthese von **5** erhaltene schwarze Lösung wird 1 h bei -35°C gerührt. Anschließend tropft man im Verlauf von 2 h 250 ml absol. (LiAlH_4) Diethylether zu und verdampft dabei das Ammoniak. Die Etherlösung wird mit 50 g Eis geschüttelt, mit verd. Salzsäure angesäuert und erschöpfend mit Diethylether extrahiert. Man wäscht die organische Phase mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung sowie Wasser, filtriert durch ein wasserabweisendes Faltenfilter, verdampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak. und trennt den Rückstand durch präp. DC auf (300 g SiO_2 , Cyclohexan/Benzol = 4:1). Es werden 350 mg (49%) unverbrauchtes **3**, 1.01 g (55%) Cycloheptatrien-Dimere¹⁾, 259 mg (24%) **7** (Schmp. 162°C , aus Ethanol; Lit.³⁾ $164-166^{\circ}\text{C}$), 184 mg (17%) **8** (Schmp. 81°C , aus Ethanol) und 40 mg (4%) **5** eluiert. – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1.

cis- (11) und trans-9-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-9,10-dihydro-10-phenylanthracen (12): 1.56 g (40.0 mmol) Kalium werden in ca. 500 ml trockenem (K) Ammoniak nach Zugabe von 20 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bei -60°C gelöst und zu Kaliumamid umgesetzt. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe fügt man unter Rühren 1.02 g (4.00 mmol) 9-Phenylanthracen (**9**) hinzu, erwärmt auf -35°C und tropft innerhalb von 30 min 1.84 g (20.0 mmol) **1** in 40 ml absol. (LiAlH_4) Diethylether ein. Die tiefrote Lösung wird mit 2.14 g (40.0 mmol) NH_4Cl versetzt. Man verdampft das Ammoniak, versetzt den Rückstand bei $20-25^{\circ}\text{C}$ mit Wasser, säuert mit verd. Salzsäure an, extrahiert erschöpfend mit Diethylether, wäscht die organische Phase mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung sowie Wasser, filtriert durch ein wasserabweisendes Faltenfilter, verdampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak. und chromatographiert über eine kleine Säule an 130 g SiO_2 mit CCl_4 . Nach den Cycloheptatrien-Dimeren¹⁾ (1.33 g, 72%) werden 1.36 g (98%) eines 1:1-Gemisches ($^1\text{H-NMR}$ -Integration) aus **11** und **12** eluiert. Durch fraktionierende Kristallisation aus 150 ml Ethanol bei 4°C erhält man 620 mg kristallines **11** (Schmp. 163°C) und anschließend aus 50 ml Methanol bei -30°C 140 mg kristallines **12** (Schmp. 163°C). – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1.

Bei einem entsprechenden Ansatz mit Hydrolyse bei ca. 20°C (vgl. **7**, **8**) konnten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Hinweise auf die Bildung von [4 + 2]-Cycloaddukten neben **11** und **12** gewonnen werden.

1) Basenkatalysierte Cyclodimerisierung von **1**: S. W. Staley und A. W. Orvedal, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1618 (1974).

2) G. Kaupp und H.-W. Gräter, Chem. Ber. **114**, 2844 (1981).

3) T. Sasaki, K. Kanematsu und K. Hayakawa, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5632 (1973).

4) Das ebenfalls asymmetrische 9,10-[4 + 4]-Addukt aus **3** und **1** zeigt Kopplungskonstanten von 11.5 Hz für die Resonanzen der Benzyl-H⁵⁾.

5) G. Kaupp, H.-W. Gräter und E. Teufel, Manuskript in Vorbereitung.

6) G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. **114**, 2217 (1981).

7) Vgl. die 1,4-Substitutionsadditionen an 1,3-Diphenylbenzo[c]furan in Lit.⁵⁾.

8) G. Kaupp und H.-W. Gräter, Chem. Ber. **113**, 1458 (1980).