

Transannulare Hydridverschiebung versus Cyclokondensation bei 5-(2-Biphenyl)-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-ol-Derivaten

Dieter Hellwinkel* und Thomas Becker

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 10. April 1989

Key Words: Elimination / Hydride shift / Spirocyclization

Transannular Hydride Shift versus Cyclocondensation in 5-(2-Biphenyl)-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-ol Derivatives

The title compounds **1a–c**, stable under thermal and basic conditions, undergo a solvent-assisted concerted hydride shift/deprotonation reaction to 5-(2-biphenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptene (**4**) in weak acids such as acetic acid, acetic anhydride, phenol, and nitromethane. In strong acids like formic acid or trifluoroacetic acid cyclization to 10,11-dihydrospiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptene-5,9'-fluorene] (**3**) occurs via the carbenium ion intermediate **5**.

Als Zwischenverbindung auf dem Weg zu neuartigen polycyclischen Systemen benötigten wir Spiro[dibenzocyclohepten-5,9'-fluoren] **3**, das durch Säure-vermittelte Cyclisierung der aus Dibenzosuberone und 2-Biphenylmagnesiumiodid leicht zugänglichen Titelverbindung **1a** hergestellt werden sollte.

Erhitzt man den Alkohol **1a** oder seine Ether **1b, c** etwa 10 min mit Eisessig oder Acetanhydrid, so erhält man blaßgelbe Lösungen, aus denen nach Abkühlen stets über 90% eines einheitlichen Pro-

dukts isolierbar sind, das laut ¹H-NMR-Spektrum ein Methin- und zwei olefinische Protonen aufweist. Dessen Identität als 5-(2-Biphenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**4**) wurde durch ein Vergleichspräparat gesichert, das durch Reduktion des aus Dibenzosuberone¹¹ und 2-Biphenylmagnesiumiodid zugänglichen Alkohols **2**²⁾ mit AlCl₃/LiAlH₄ erhalten wurde. Erhitzt man hingegen **1a–c** mit Ameisensäure oder Trifluoressigsäure, so erhält man tiefrote Lösungen, die sich nach einigen Minuten entfärben und ca. 95% des gewünschten Spiroderivats **3** abscheiden.

Zur Erklärung dieser Befunde gehen wir davon aus, daß die Triarylmethanol-Derivate **1** mit starken Säuren das entsprechende Carbenium-Ion **5** liefern, das sofort von der 2-Biphenylgruppe unter Bildung eines Fluoren-Systems abgefangen wird. Schwächere Säuren hingegen können die Carbinolderivate **1** nur noch solvatisieren, sind aber durchaus auch in der Lage, ein Proton aus der Ethano-Brücke zu übernehmen. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der aus Modellbetrachtungen folgenden günstigen sterischen Verhältnisse (vgl. **6**) sind damit optimale Voraussetzungen für eine konzentrierte Protonenabstraktion/Hydridverschiebung gegeben, die faktisch eine intramolekulare Redoxreaktion darstellt.

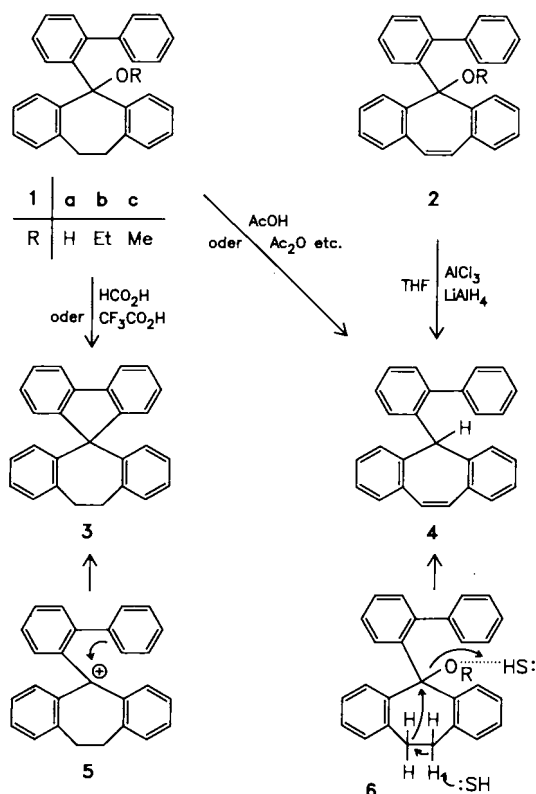
Sehr gut mit diesen Interpretationen vereinbar sind die Ergebnisse zusätzlicher Experimente, nach denen **1a** auch beim Erhitzen mit den weniger aciden Verbindungen Phenol und Nitromethan jeweils nur Hydridverschiebungsprodukt **2** liefert. In gleicher Weise führen Gemische von Essigsäure/Ameisensäure bei Anteilen bis zu 5% der stärkeren Säure nur zu **2**, bei 10% Ameisensäuregehalt zu einem Gemisch aus **2** und Cyclisierungsprodukt **3** und ab 15% Ameisensäure nur noch zu Spirocyclo **3**. Unter thermischen Bedingungen (trockenes Erhitzen auf 300°C oder mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluß in Methanol, Ethanol/Wasser oder Toluol) bzw. gegenüber Baseneinwirkung erwiesen sich die Edukte **1a, b** als stabil.

Wenn bei den aus Alkoholen des Typs **1** intermediär erzeugten Carbenium-Ionen der Art **5** eine Konkurrenz durch intramolekularen Aromatenangriff *nicht* gegeben ist, findet die transannulare Hydridverschiebung auch in starken Säuren statt. Dies ist bereits vor vielen Jahren anhand der **1a**-analogen 5-Phenyl- bzw. 5*H*-Derivate des 10,11-Dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptens beobachtet worden, die in Ameisensäure bzw. konz. Salzsäure glatt zu den entsprechenden Dibenzocycloheptenen **4** (Phenyl bzw. H anstelle von 2-Biphenyl) umlagern^{3,4)}.

Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, sowie über den Forschungsschwerpunkt HD-NW 35 des *Landes Baden-Württemberg* gefördert.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz. — DC: Alufolie Kieselgel



60 der Fa. Merck, Darmstadt. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. — ¹H-NMR-Spektren: 69 MHz: EM 360, Varian Ass.; 90 MHz: EM 390, Varian; 300 MHz: WH 300, Bruker-Physik.

Absolute Lösungsmittel, Diethylether, Tetrahydrofuran und Benzol wurden frisch über Natriumdraht/Benzophenonketyl destilliert.

5-(2-Biphenyl)-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ol (1a): Zu einer aus 1.83 g (75.3 mmol) Magnesiumspänen und 21.1 g (75.3 mmol 2-Iodbiphenyl⁵) in 100 ml absol. Ether bereiteten Grignard-Lösung tropft man unter Rückfluß innerhalb 10 min eine Lösung von 10 g (48 mmol) 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (Dibenzosuberon⁶) in 100 ml absol. Benzol. Die Lösung nimmt hierbei sofort eine tiefrote Farbe an. Nach 48stdg. Rühren unter Rückfluß hat sich eine hellgelbe Suspension gebildet, die vorsichtig mit 100 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert wird. Man trennt die organische Schicht ab und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Benzol. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und vom Solvens befreit. Der gelbe feste Rückstand wird aus Benzol/Petrolether (60–70°C) (1:1) und dann aus Ethanol umkristallisiert: 12.9 g (74%) farblose Plättchen vom Schmp. 156°C. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.72 (m, 2H), 2.87 (m, 2H), 2.82 (s, 1H, D₂O-Austausch), 6.68–7.50 (m, 17H).

C₂₇H₂₂O (362.5) Ber. C 89.47 H 6.12 Gef. C 88.74 H 6.68

Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (Dibenzosuberon) wurde durch Umsetzung von Dibenzosuberon mit Br₂ bei 140°C mit 70% Ausb. erhalten. Aus Ethanol: gelbliche Nadeln vom Schmp. 85–86°C (Lit.¹¹ 88–89°C).

5-(2-Biphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ol (2) wurde durch Grignard-Reaktion von 2-Biphenylmagnesiumiodid mit Dibenzosuberon mit 60% Ausb. hergestellt. Aus Ethanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 192–193°C (Lit.² 194–194.5°C).

5-(2-Biphenyl)-5-ethoxy-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (1b): Man löst 400 mg (1.105 mmol) **1a** durch gelindes Erwärmen in 15 ml Ethanol. Dann gibt man 0.1 ml konz. Salzsäure in 5 ml Ethanol zu, läßt 1 h bei Raumtemp. stehen, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Ethanol um: 350 mg (81%) farblose Nadeln vom Schmp. 149°C. — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₅NO₂): 24°C: δ = 0.96 (s, br.), 1.47 (s, br.), 1.93 (s, sehr br.), 2.53 (s, br.), 2.95 (s, br.), 3.53 (s, br.), 6.55–7.48 (m); 130°C: δ = 1.24 (t, 3H), 2.52 (m, 2H), 2.68 (m, 2H), 3.23 (q, 2H), 6.53 (d, 2H), 6.82–7.00 (m, 11H), 7.26–7.36 (m, 2H), 7.48 (s, 1H).

C₂₉H₂₆O (390.5) Ber. C 89.19 H 6.71 Gef. C 88.93 H 6.81

5-(2-Biphenyl)-10,11-dihydro-5-methoxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (1c): 400 mg (1.105 mmol) **1a** in 15 ml Methanol werden wie vorstehend mit 0.1 ml konz. HCl in 5 ml Methanol behandelt. Aus Methanol: 390 mg (94%) farblose Nadeln vom Schmp. 145–146°C. — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₅NO₂): 24°C: δ = 2.55 (s, br.), 2.88 (s, br.), 3.27 (s, br.), 6.78–7.49 (m); 130°C: δ = 2.52 (m, 2H), 2.68 (m, 2H), 3.14 (s, 3H), 6.52 (d, 2H), 6.77–7.50 (m, 15H).

C₂₈H₂₄O (376.5) Ber. C 89.33 H 6.42 Gef. C 88.74 H 6.68

Umsetzungen von 1a, 1b und 1c mit den schwachen Säuren Eisessig und Acetanhydrid (Ausbeuten siehe Tab.)

5-(2-Biphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (4): Die Identität der aus verschiedenen Edukten erhaltenen Substanzen wurde immer durch Misch.-Schmp. und ¹H-NMR-Vergleich gesichert. — Eine Lösung von 400 mg **1a** (1.1 mmol), **1b** (1.03 mmol) oder **1c** (1.06 mmol) in 5 ml der entsprechenden Säure (siehe Tabelle) wird zum Sieden erhitzt. Man hält die blaßgelbe Lösung noch 10 min unter Rückfluß und läßt dann auf Raumtemp. abkühlen. Man saugt

den Niederschlag ab (gelbes Pulver aus Eisessig, feine Nadeln aus Acetanhydrid, Schmp. von 171 bis 175°C) und kristallisiert aus Ethanol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 176°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.62 (s, 5-H), 6.87 (s, 10,11-H), 6.90–7.30 (m, 17H).

C₂₇H₂₀ (344.5) Ber. C 94.15 H 5.85 Gef. C 93.84 H 5.90

Erhitzen von 1a mit Phenol: 500 mg (1.38 mmol) **1a** werden mit 6 g Phenol unter Rühren 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, löst das Phenol mit 15 ml Methanol heraus, saugt den Rückstand ab und erhält 318 mg (67%) farblose Nadelchen vom Schmp. 171–173°C. Aus Ethanol: 291 mg (61%) farblose Nadeln vom Schmp. 176°C.

Erhitzen von 1a mit Nitromethan: Eine Lösung von 400 mg (1.1 mmol) **1a** in 5 ml Nitromethan wird 30 h unter Rückfluß erhitzt. Die schwach orange Lösung läßt man abkühlen und saugt das auskristallisierte Produkt ab. Ausb. 292 mg (77%) braune Kristalle vom Schmp. 168–169°C. Aus Ethanol: 250 mg (66%) farblose Nadeln vom Schmp. 176°C.

Vergleichspräparat zu 4 durch Reduktion von 2 mit LiAlH₄/AlCl₃: Zu einer Lösung aus 53 mg (1.4 mmol) LiAlH₄ und 187 mg (1.4 mmol) AlCl₃ in 2 ml absol. Ether tropft man unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 400 mg (1.1 mmol) **2** in 5 ml absol. Ether. Man läßt noch 30 min rühren und hydrolysiert anschließend mit 10 ml verd. H₂SO₄. Man trennt die klaren Phasen, extrahiert die wäßrige dreimal mit je 5 ml Ether und trocknet die vereinigten organischen Phasen nach Waschen mit Wasser mit Na₂SO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand um. 320 mg (85%) feinkristallines weißes Pulver vom Schmp. 176°C.

Umsetzungen von 1a, 1b und 1c mit den starken Säuren Ameisensäure und Trifluoressigsäure (Ausbeuten siehe Tab.)

10,11-Dihydrospiro[5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5,9'-[9H]fluoren (3): Alle Proben wurden wieder durch Misch.-Schmp. und ¹H-NMR-Vergleich identifiziert. — Eine Lösung von 400 g **1a** (1.1 mmol), **1b** 1.03 mmol) oder **1c** (1.06 mmol) in 5 ml der entsprechenden Säure (siehe Tabelle) wird unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Nach kurzem Erhitzen fällt das Produkt aus. Man hält noch solange am Sieden, bis sich die Lösung vollständig entfärbt hat, läßt dann abkühlen und saugt ab. Farblose bis gelbliche Pulver vom Schmp. 200–203°C. Aus Benzol/Petrolether: farblose Nadeln vom Schmp. 203–204°C. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.37 (s, 10,11-H), 6.36 (dd, 4,6-H), 6.74 (td, 3,7-H), 6.97 (td, 3',6'-H), 7.11 (m, 6H), 7.31 (td, 2,7'-H), 7.78 (d, 4',5'-H).

C₂₇H₂₀ (344.5) Ber. C 94.15 H 5.85 Gef. C 93.92 H 5.97

Tab. Rohausbeuten (bzw. Reinausbeuten) an **4** (oben) bzw. **2** (unten) bei den Umsetzungen von **1a–c** mit schwachen und starken Säuren (alle Angaben in %)

Edukt	1a (OH)	1b (OC ₂ H ₅)	1c (OCH ₃)
CH ₃ CO ₂ H	90 (71)	96 (81)	94 (80)
CH ₃ CO ₂ H/HCO ₂ H (95:5)	66 (38)	—	—
(CH ₃ CO) ₂ O	91 (82)	91 (84)	91 (81)
C ₆ H ₅ OH	67 (61)	—	—
CH ₃ NO ₂	77 (66)	—	—
HCO ₂ H	87 (81)	97 (88)	94 (85)
CF ₃ CO ₂ H	95	94 (87)	97 (88)
CH ₃ CO ₂ H/HCO ₂ H (85:15)	57 (34)	—	—

1b und Kalium-*tert*-butylat in THF: Eine Mischung aus 100 mg (0.256 mmol) **1b** und 100 mg (0.89 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 15 ml absol. THF wurde unter Rühren 48 h unter Rückfluß erhitzt. Da sich im DC [Laufmittel Benzol/Petrolether (60–70°C) 1:1] keine Umsetzung zeigte, wurde die Reaktion abgebrochen.

1b und *n*-Butyllithium in Ether: 200 mg (0.513 mmol) **1b** wurden in 20 ml absol. Ether mit 0.35 ml (0.56 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Anschließend wurde 24 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Da das DC (Laufmittel siehe oben) keine Umsetzung zeigte, wurden weitere 0.15 ml (0.24 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung zugesetzt, worauf nochmals 24 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Es wurde mit 10 ml Methanol hydrolysiert und das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand war laut DC und ¹H-NMR-Spektrum unverändertes Edukt.

Erhitzen von **1a** in Methanol, Ethanol/Wasser und Toluol: Eine Lösung von jeweils 500 mg (1.38 mmol) **1a** in 25 ml Methanol, 20 ml Ethanol/Wasser oder 25 ml Toluol wurde 72 h unter Rühren

und Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der Lösungsmittel konnte der Rückstand stets als Edukt identifiziert werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 120788-45-6 / **1b**: 120788-46-7 / **1c**: 120788-47-8 / **2**: 120788-48-9 / **3**: 120788-49-0 / **4**: 120788-50-3 / 2-Biphenylmagnesiumiodid: 23533-35-9 / Dibenzosuberon: 1210-35-1 / Dibenzosuberenon: 2222-33-5

¹⁾ W. Treibs, H.-J. Klinkhammer, *Chem. Ber.* **84** (1951) 671.

²⁾ S. Bohnet, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1985.

³⁾ G. Häfelinger, A. Streitwieser, *Chem. Ber.* **101** (1968) 672.

⁴⁾ V. Mychajlyszyn, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **24** (1959) 3955.

⁵⁾ H. Gilman, J. E. Kirby, C. R. Kinney, *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 2252, 2260.

⁶⁾ Bezogen von Merck-Schuchardt, Darmstadt.

[109/89]