

HOMOLOGISIERUNG VON AROMATEN MIT DIAZOMETHAN UND KUPFERSALZEN

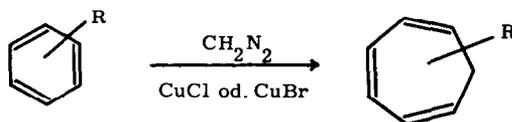
Eu. Müller, H. Fricke und H. Kessler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 7 July 1963)

Das vielseitige Interesse (1) an der mit CuCl bzw. CuBr katalysierten Homologisierung von Aromaten und Olefinen mit Diazomethan bzw. Diazoalkanen veranlaßt uns, weitere (2) Ergebnisse unserer Arbeiten auf diesem Gebiet kurz mitzuteilen.

Die Ringerweiterung substituierter Benzole und polycyclischer Kohlenwasserstoffe führt nach unserer Methode mit besseren Ausbeuten als beim photolytischen Verfahren (3, 4) und ohne Verunreinigung durch C-Alkylierungsprodukte zu den entsprechenden Cycloheptatrienderivaten (s. Tab. 1).



Die dargestellten substituierten Cycloheptatriene, die zumeist aus Isomerengemischen bestehen, wurden gaschromatographisch ^{x)} von den Ausgangsprodukten abgetrennt und auf Grund ihrer NMR-, IR- und UV-Spektren sowie der CH-Analysen identifiziert. Außerdem wurden einige Homologisierungsprodukte ohne vorherige Isolierung nach bekannten Methoden (4) in die entsprechenden Tropyliumsalze übergeführt.

x) Hauptsächlich nach Angaben von Dr. W. Kiedaisch, Chem. Institut Tübingen. Die gaschromatographischen Trennungen werden demnächst separat publiziert werden.

TABELLE 1

Kupfersalzkatalysierte Homologisierung von Benzolderivaten und
polycyclischen Kohlenwasserstoffen

| Ausgangsprodukt | Ringerweiterungsprodukte | | | |
|--------------------------------------|--|--------------------|---------|---|
| | Isomerenverhältnis 1- 2- 3- Stellung | | | Gesamtausbeute (% bez. auf CH_2N_2) |
| <u>A. Monoalkylbenzole</u> | | | | |
| Toluol | 20,7 | 43,1 | 36,1 | 75 |
| Äthylbenzol | 20,1 | 37,9 | 41,8 | 68 |
| Isopropylbenzol | 16,9 | 36,6 | 46,4 | 64 |
| tert. Butylbenzol | 12,7 | 35,1 | 51,1 | 50 |
| <u>B. Halogenbenzole</u> | | | | |
| Fluorbenzol | 23 | 25 | 52 | 41 |
| Chlorbenzol | 15 | 43 | 42 | 50 |
| Brombenzol | 6 | 60 | 34 | 34 |
| <u>C. Dialkylbenzole</u> | | | | |
| o-, m-, p-Xylol | | | | 50 - 70 |
| <u>D. 1,3,5-Trialkyl-benzole</u> | | | | |
| 1,3,5-Trimethyl-benzol | } | nur ein Reaktions- | produkt | 75 |
| 1,3,5-Triäthyl-benzol | | | | 59 |
| 1,3,5-Triisopropyl-benzol | | | | 45 |
| <u>E. Aromatische Äther</u> | | | | |
| Anisol | | | | 75 |
| β -Östradiol-dimethyläther (2) | | | | 5 |
| <u>F. Polycyclen</u> | | | | |
| 1-Methyl-naphthalin | | | | 70 |
| Tetralin | | | | 35 |
| Hydrinden | | | | 25 |
| Inden | | | | 30 |

Das angegebene Isomerenverhältnis wurde gaschromatographisch^{x)} bestimmt. Beim Toluol und Chlorbenzol gelang die Zuordnung der isomeren Ringerweiterungsprodukte nach präparativer gaschromatographischer Auftrennung als 1-, 2-, 3-Methyl- bzw. 1-, 2-, 3-Chlorcycloheptatrien durch die NMR-, IR- bzw. UV-Spektren. Auf Grund ihrer gaschromatographischen Retention lassen sich die übrigen Isomeren in die in der Tabelle angeführte Reihe einordnen. Bei den 1,3,5-trisubstituierten Benzolen erhält man, wie zu erwarten, nur ein Reaktionsprodukt. Die Auftrennung der anderen isomeren Cycloheptatriene (unter C, E und F) ist im Gange.

Aus dem Mengenverhältnis der Isomeren lassen sich Gesetzmäßigkeiten erkennen, die den angenommenen elektrophilen Reaktionsmechanismus unterstützen (2). Über präparative Einzelheiten, weitere Anwendungen unseres Verfahrens und Untersuchungen zum Mechanismus berichten wir demnächst an anderer Stelle.

Herrn Doz. Dr. H. Suhr danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

- (1) G. Wittig und K. Schwarzenbach, Angew. Chem. 71, 652 (1959);
Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1962).
W. v. E. Doering und W. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963);
Tetrahedron 19, 715 (1963).
E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison,
Tetrahedron Letters 11, 673 (1963).
- (2) E. Müller, H. Fricke und W. Rundel, Z. Naturforsch. 15b, 753 (1960);
E. Müller und H. Fricke, Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963);
E. Müller, B. Zeeh, R. Heischkeil, H. Fricke und H. Suhr,
Liebigs Ann. Chem. 662, 38 (1963);
E. Müller, H. Kessler, H. Fricke und H. Suhr, Tetrahedron Letters
No. 16, 1047 (1963).
- (3) H. Meerwein, H. Disselnkötter, F. Rappen, H. van Rintelen und
H. van de Vloed, Liebigs Ann. Chem. 604, 151 (1957);
W. v. E. Doering und L. H. Knox, J. Am. chem. Soc. 72, 2305 (1950);
75, 297 (1953).
- (4) Literaturzusammenfassung s. die Dissertation des einen von uns
(H. F.), Universität Tübingen 1963.