

ÜBER DIE KATALYSIERTE HOMOLOGISIERUNG VON
NAPHTHALIN UND PHENANTHREN MIT DIAZOMETHAN [†])

Eugen Müller, Horst Fricke und Horst Kessler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 27 April 1964)

NAPHTHALIN läßt sich nach unserem Verfahren mit überschüssigem gasförmigen Diazomethan unter Kupfer-I-bromidkatalyse in der Schmelze homologisieren. Das Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches zeigt das Vorhandensein dreier, höher als das Naphthalin siedender Substanzen (I, II und III) an.

Das Mengenverhältnis von I und II ist von der Reaktionstemperatur abhängig, und zwar nimmt der Anteil von I mit steigender Temperatur auf Kosten von II zu. Bei 120 - 140° beträgt das Verhältnis von I : II 5 : 95, bei 170 - 190° dagegen 40 : 60. Der Anteil von III beträgt bei einem 4,5 fachen Überschuß an Diazomethan ~ 18% und nimmt mit noch größerem Diazomethanüberschuß rasch weiter zu. Durch fraktionierte Kristallisation wird die Hauptmenge unveränderten Naphthalins entfernt und die Reaktionsprodukte gaschromatographisch getrennt. Die Gesamtausbeute an Reaktionsprodukten, bezogen auf umgesetztes Naphthalin, ist ~ 30%.

I ist eine ölige Substanz, deren NMR-Spektrum aromatische, olefinische und aliphatische Protonen aufweist. In der Methylenregion tritt bei τ 7,0 ein Dublett auf; Cyclopropanbanden sind nicht vorhanden. Dies deutet auf ein 1,2-Benzo-cycloheptatrien-(1,3,5) hin, wofür auch das UV-Spektrum [λ_{\max} (log ϵ) 220 m μ (4,2); 272 m μ (3,7); λ_{\min} 242 m μ (3,4) in Äthanol] und das IR-Spektrum sowie dessen

Identität mit dem schon früher (1) dargestellten 1,2-Benzocycloheptatrien-(1,3,5) spricht. Hydrierung mit PtO_2/H_2 in Eisessig liefert unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff das 1,2-Benzocyclohepten-(1).

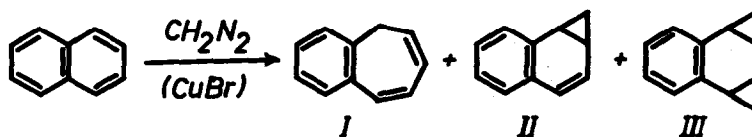
II ist eine farblose Flüssigkeit, deren NMR-Spektrum aromatische, olefinische und Cyclopropanprotonen (Multipletts bei τ 7,5 - 7,9, sowie Banden bei τ 8,6 und 10,7) zeigt. Das IR-Spektrum, Banden bei 1035 und 860 cm^{-1} , weist auf einen Cyclopropanring hin. Das Intensitätsverhältnis von Olefin- zu Cyclopropanprotonen im NMR-Spektrum von etwa 2 : (2 : 1 : 1) läßt sich nur mit der Struktur des bereits vor einiger Zeit (2) dargestellten Benzonorcaradiens vereinigen. Auch das UV-Spektrum [λ_{max} ($\log \epsilon$) 220 $\text{m}\mu$ (4,39), 273 $\text{m}\mu$ (3,68), Schultern bei 235 und 304 $\text{m}\mu$, in Äthanol] stimmt mit den Angaben der Literatur überein. Hydrierung mit PtO_2/H_2 in Eisessig ergibt unter Aufnahme von 0,98 Mol Wasserstoff das 2,3-Benzonorcaren-(2).

III ist eine farblose Flüssigkeit [Sdp. 240 - 244° (738 mm) Zers., unkor., nach Siwoloboff] mit Absorptionsmaxima im UV bei 219 und 274 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,2$ bzw. 3,18) sowie Schultern bei 223, 282 und 304 $\text{m}\mu$ (in Äthanol), worin es sich als ähnlich mit den Spektren von II sowie von Tetralin erweist. Im NMR-Spektrum sind ausschließlich aromatische und Cyclopropanprotonen vorhanden, was sich nur durch eine zweifache Homologisierung des Naphthalins im Ring A zu 7,8-Benzo-tricyclo[4,2,0^{1,3},0^{4,6}]-octen erklären läßt. Eine Stütze dafür ist das abgeschätzte Intensitätsverhältnis von aromatischen zu Cyclopropanprotonen von 4 : (4 : 2 : 2) und die Elementaranalyse:

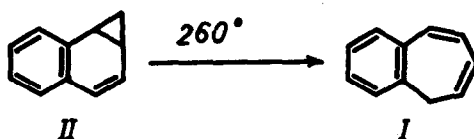
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$	Ber. C 92,26	H 7,74
	Gef. C 91,83	H 7,80.

Über die sterische Anordnung der beiden Cyclopropanringe soll hier nichts ausgesagt werden.

Die katalysierte Homologisierung des Naphthalins mit Diazomethan nimmt demnach folgenden Verlauf:



Die thermische Umlagerung von II in I wurde anhand des NMR-Spektrums verfolgt. Erst bei einstündigem Erhitzen auf 260° trat in Analogie zum Benzonorcaradiencarbonester (3) Umlagerung ein.



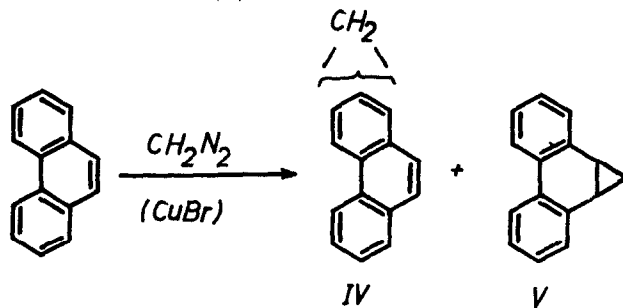
Die bemerkenswerte Beständigkeit von II beruht offenbar auf der Stabilisierung der Norcaradienstruktur durch den ankondensierten Benzolring. Eine Umwandlung von II in I ist nicht durch einfache Valenztautomerie möglich (letztere würde unter Aufhebung der Benzolringmesomerie zu einem o-benzochinoiden System führen); es muß vielmehr eine C-H-Bindung gelöst und eine neue geknüpft werden.

PHENANTHREN ergibt bei analoger Einwirkung von überschüssigem Diazomethan (150 - 160°) mindestens zwei Reaktionsprodukte IV und V. Ihr Mengenverhältnis beträgt ca. 60 : 40 (gaschromatographisch bestimmt) und ihre Ausbeute ~ 30% d. Th., bezogen auf umgesetztes Phenanthren. Die gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte bereitet Schwierigkeiten. Erster und zweiter Reaktionspeak überlappen sich und dazwischen tritt eine Schulter auf. Die erste Fraktion enthält neben IV etwas Phenanthren sowie andere

noch unbekannte Nebenprodukte. Bei der Vorfraktionierung zeigt das NMR-Spektrum dieser Fraktion aromatische, olefinische, Methylen- und Cyclopropanprotonen an. Im Bereich τ 6,7 bis 7,1 treten vier nahezu gleichgroße Peaks auf, die nur von den CH_2 -Gruppen einer oder gar zweier Cycloheptatrienstrukturen stammen können. Diese Substanzen konnten wegen ihrer geringen Menge noch nicht isoliert werden.

Bei einer zweiten feineren Fraktionierung läßt sich eine Substanz isolieren, deren Spektrum nur noch aromatische, olefinische und Cyclopropanprotonen aufweist. Demnach muß in IV ein Cyclopropanphenanthren vorliegen, bei dem die Homologisierung im Ring A erfolgt ist. Die Stellung des Cyclopropanringes ist noch fraglich. Das UV-Spektrum von IV [λ_{max} ($\log \epsilon$) 221 $\text{m}\mu$ (4,5), 253 $\text{m}\mu$ (4,35) und 292 $\text{m}\mu$ (3,87) in Äthanol] ist dem des Phenanthrens ähnlich, was sich aber nicht allein auf eine Phenanthrenverunreinigung zurückführen läßt. Das IR-Spektrum bestätigt die Cyclopropanstruktur von IV.

V, das gut abtrennbar ist, stellt eine farblose feste Substanz vom Smp. 89° dar, die im UV sehr charakteristisch absorbiert [λ_{max} ($\log \epsilon$) 223 $\text{m}\mu$ (4,5), 253 $\text{m}\mu$ (4,74) 296 $\text{m}\mu$ (4,03) und Schultern bei 276 und 284 $\text{m}\mu$; in Äthanol]. Hier zeigt das NMR-Spektrum anders als bei IV keine olefinischen Protonen, dagegen wieder aromatische und Cyclopropanprotonen an, was nur mit der Struktur eines Dibenzonorcaradien (V) vereinbar ist.



Die Elementaranalyse steht hiermit in Übereinstimmung

$C_{15}H_{12}$ Ber. C 93,71 H 6,29
Gef. C 93,41 H 6,55.

Bei der Umsetzung von Phenanthren mit Diazomethan findet demnach neben der Cyclopropanbildung in 9,10-Stellung offenbar auch eine Ringerweiterung in einem der äußeren Ringe statt. Diazoessigester reagiert in der Hitze mit dem Phenanthren unter Bildung des Dibenzonorcaradiencarbonsäureesters (4).

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen danken wir Herrn Dr. W. Kiedaisch, für die NMR-Untersuchungen Herrn Doz. Dr. H. Suhr, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützungen.

LITERATUR

- [†]) Letzte Mitteilung: E. Müller, H. Fricke und H. Kessler, Tetrahedron Letters No. 16, 1047 (1963);
siehe auch: E. Müller, H. Kessler, H. Fricke und W. Kiedaisch, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 1 G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).
 - 2 W. von E. Doering und M. J. Goldstein, Tetrahedron 5, 53 (1959).
 - 3 E. Buchner und S. Hediger, Chem. Ber. 36, 3502 (1903);
N. L. Drake und T. R. Sweeney, J. org. Chemistry 11, 67 (1946);

G. M. Badger, B. J. Christie, H. J. Rodda und J. M. Pryke,
J. chem. Soc. (London) 1958, 1179;

R. Huisgen und G. Juppe, Chem. Ber. 94, 2332 (1961).

- 4 N. L. Drake und T. R. Sweeney, J. org. Chemistry 11, 67 (1946);
J. W. Cook, G. T. Dickson und J. D. Loudon, J. chem. Soc.
(London) 1947, 746.