

BENZOCYCLOPROPEN

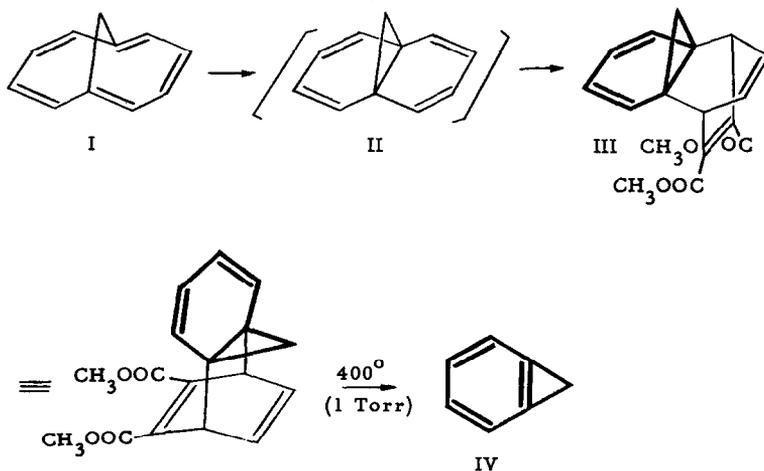
E. Vogel, W. Grimme und S. Korte

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 16 August 1965)

Benzocyclopropen (IV), von dem jüngst ein Derivat bekannt wurde ¹⁾, beansprucht theoretisches Interesse, da sein aromatischer Kern möglicherweise beträchtliche Unterschiede in den Bindungslängen aufweist, was ungewöhnliche spektrale und chemische Eigenschaften zur Folge haben sollte ²⁾.

Ein verhältnismäßig einfacher Zugang zu dem Kohlenwasserstoff zeichnete sich ab, als wir fanden, daß 1.6-Methano-cyclodecapentaen (I) ³⁾ mit Dienophilen unter Bildung von Addukten reagiert ⁴⁾, die sich von II, dem Norcaradien-typ-Valenzisomeren von I, ableiten.



Aus I und Acetylendicarbonsäuredimethylester entsteht bei 120° in Benzol (24 Stdn.) ein 1:1 Addukt vom Schmp. 86° , dem wir hauptsächlich aufgrund seines NMR-Spektrums die erwartete Struktur III zuschreiben (Abb. 1). Das komplexe Multipllett bei niedrigstem Feld ($3.6-4.5\tau$) ist offensichtlich zusammengesetzt aus einem bei 4.15τ zentrierten A_2B_2 -System, herrührend von den vier Protonen an den konjugierten Doppelbindungen und dem bei 3.8τ gelegenen A-Teil (2 olefinische Protonen) eines von den Protonen der isolierten Doppel-

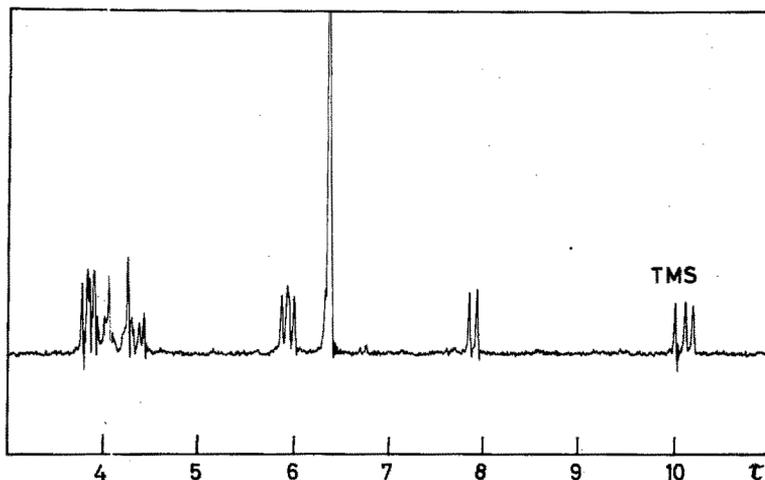


Abb. 1: NMR-Spektrum von III
(60 MHz, in CCl_4 , TMS als innerer Standard)

bindung und den beiden Brückenkopfprotonen gebildeten A_2X_2 -Systems. Die X-Hälfte dieses Systems stellt das bei 5.9τ erscheinende quasi-Triplett dar. Besonders aufschlußreich bezüglich der Frage, ob das Addukt ein Norcaradien- oder Cycloheptatrien-Strukturelement enthält, ist das auf die CH_2 -Protonen zurückzuführende AX-System; denn dessen Lage bei 7.87 und 10.15τ ⁵⁾, gepaart mit einer geminalen Kopplungskonstanten von 5 Hz ⁶⁾ und einer ^{13}C -H-Kopplung von $168 \pm 2\text{ Hz}$ ^{6) 7)},

kann als zuverlässiges Indiz für die Gegenwart eines Cyclopropanrings gewertet werden. Die Annahme, daß der Angriff des Acetylendicarbonsäureesters von der sterisch weniger behinderten Seite erfolgte, der Dreiring also der Doppelbindung mit den Estergruppen abgewandt ist, wird durch das Ausbleiben einer Zweitaddition des Dienophils nahegelegt.

Unterwirft man III der Pyrolyse bei 400° (1 Torr), so zerfällt es nach dem Alder-Rickert-Schema in einen C_7H_6 -Kohlenwasserstoff (Ausbeute 45 %) von unangenehmem Geruch und Phthalsäuredimethylester. Der durch nachstehende Befunde als Benzocyclopropen (IV) erkannte Kohlenwasserstoff, Sdp. $_{30} 35^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.5482$, ist bei Raumtemperatur über Wochen haltbar, zersetzt sich jedoch bei dem Versuch, ihn unter Normaldruck zu destillieren.

Das NMR-Spektrum der Verbindung besteht lediglich aus zwei Singulets bei 2.88 und 6.89 τ mit dem für Benzocyclopropen geforderten Flächenverhältnis von 2:1. Fast die gleichen chemischen Verschiebungen beobachtet man bei den aromatischen und aliphatischen Protonen des Benzocyclobutens (3.03 bzw. 6.89 τ). Eine ähnliche Lage der CH_2 -Protonen-Resonanz in IV und seinem Vierring-Homologen ist einleuchtend; zwar sollte der Übergang vom Vier- zum Dreiring mit einer Verschiebung der CH_2 -Absorption nach höherem Feld verbunden sein, doch dürfte dieser Effekt dadurch kompensiert werden, daß in IV die aliphatischen Protonen "doppelt benzylich" geworden sind. Für die ^{13}C -H-Kopplungskonstante der CH_2 -Protonen wurde der Wert von 178 ± 2 Hz gefunden.

Wie Abb. 2 veranschaulicht, besitzt der Kohlenwasserstoff ein dem Benzocyclobuten sehr ähnliches UV-Spektrum⁸⁾. In seinem IR-Spektrum (Abb. 3) fällt vor allem die im Bereich einer C=C-Doppelbindungsfrequenz liegende ungewöhnlich intensive Bande bei 1666 cm^{-1} auf. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die höchste Ringschwingung des aromatischen Systems, die durch die Angliederung des Dreirings an den Benzolkern von ihrer normalen Lage (1590-1610) zu diesem hohen Frequenzwert heraufgewandert ist.

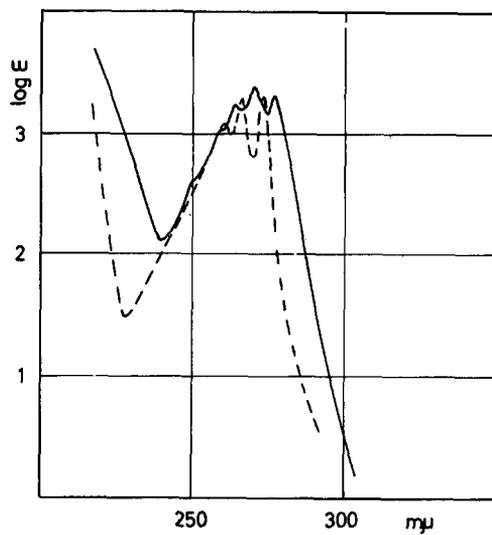


Abb. 2: UV-Spektren in Cyclohexan-von:
Benzocyclopropen (IV) — , Benzocyclobuten - - -

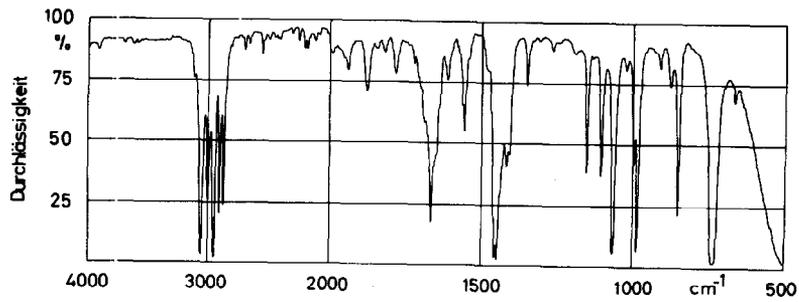
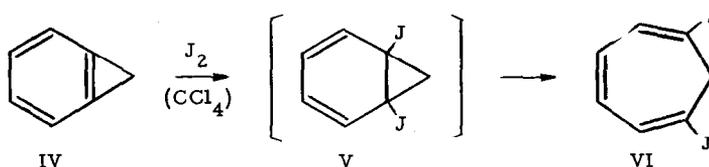


Abb. 3: IR-Spektrum von Benzocyclopropen (IV) (in Substanz)
NaCl-Zelle 0,027 mm, Perkin Elmer Gitterspektrometer 125

Der chemische Strukturbeweis für IV stützt sich auf das Ergebnis der katalytischen Hydrierung, die je nach dem, ob Platin (in Eisessig) oder Raney-Nickel (in Methanol) Verwendung fand, zu Cycloheptan und Methylcyclohexan bzw. zu Toluol führte.

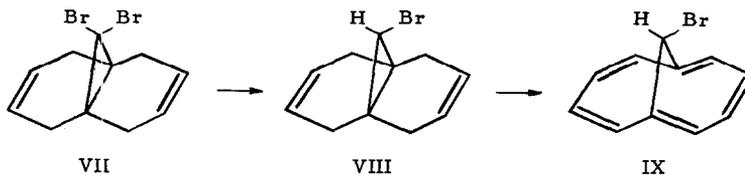
Während nach Aussage der Spektren der aromatische Charakter des Benzolkerns in IV durch die Ringspannung nicht wesentlich beeinträchtigt zu sein scheint, entspricht die chemische Reaktivität der Verbindung eher der eines Olefins als der eines Aromaten. Die Umstimmung im reaktiven Verhalten des Kerns manifestiert sich sehr eindrucksvoll in der Bereitschaft des Benzocyclopropens, elementares Jod (in CCl_4) zu addieren. Hierbei entsteht unter Spaltung des Dreirings o-Jod-benzyljodid⁹⁾ sowie interessanterweise auch 1,6-Dijod-cycloheptatrien (VI) vom Schmp. $37-38^\circ$, das nur aus intermediär gebildetem 1,6-Dijod-norcaradien (V) hervorgegangen sein kann.



Die Struktur von VI ergibt sich eindeutig aus dem NMR-Spektrum, das lediglich aus einem bei 3.56τ zentrierten A_2X_2 -System (vier olefinische Protonen) und einem Singulett bei 6.63τ (CH_2 -Protonen) besteht. Ein gleichartiges Spektrum beobachteten A. Eschenmoser und Mitarbeiter¹⁰⁾ beim Cycloheptatrien-1,6-dicarbon säuredimethylester. Schließlich erhält man Cycloheptan, wenn VI mit Platin in Natriumacetat enthaltendem Eisessig katalytisch hydriert wird.

Ein eingehendes Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Benzocyclopropens ist in Angriff genommen. Gleichzeitig wird versucht, nach obigem Syntheseprinzip (I-IV) zu CH_2 -substituierten Benzocyclopropenen zu gelangen, indem brückensubstituierte 1,6-Methanocyclodecapentaene als Ausgangsverbindung eingesetzt werden.

11-Brom-1.6-methano-cyclodecapentaen (IX), eine zitronengelbe Substanz vom Schmp. 122-123° [UV-Spektrum in Cyclohexan: λ_{\max} = 258 m μ (ϵ = 49500), 295 m μ (5300), 386 m μ (335), 395 m μ (325) und 405 m μ (240); NMR-Spektrum: Multiplett bei 2.6-3.3 τ (8 vinyliche Protonen) und Singulett bei 8.1 τ (Brückenproton)] ist über das Addukt VII (Schmp. 124-125°) von Dibromcarben an Isotetralin dadurch erhältlich, daß das Dibromid mittels Tri-n-butyl-zinnhydrid¹¹⁾ zunächst



in das Monobromid VIII (Schmp. 51°) übergeführt und letzteres sukzessive mit zwei Mol Bromsuccinimid und Chinolin umgesetzt wird¹²⁾. Wie schon die Bildungsweise von IX erkennen läßt, zeichnet sich das Brückenbromatom durch auffallende Reaktionsträgheit aus; Substitutionen vom S_N¹- und S_N²-Typ ließen sich bisher nicht realisieren. Inzwischen konnten über die Schlüsselverbindung VIII außer IX auch 11-Methyl-, 11-Cyano- und 11-Carbomethoxy-1.6-methano-cyclodecapentaen präpariert werden, wovon demnächst in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

Für die Diskussion der IR- und NMR-Spektren sei den Herren Prof. W. Lüttke (Göttingen) und Dr. H. Günther (Köln) bestens gedankt.

LITERATUR

- 1) R. Anet und F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. **86**, 525 (1964).
- 2) vgl. hierzu die Diskussion von E. F. Ullman und E. Buncel, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2106 (1963).

- 3) E. Vogel und H.D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); E. Vogel und W. A. Böll, ebenda 76, 784 (1964).
- 4) Wie in letzterer der vorstehend zitierten Arbeiten berichtet, ist I in siedendem Benzol inert gegenüber Maleinsäureanhydrid. In Chlorbenzol konnte nunmehr durch achtstündiges Erhitzen unter Rückfluß ein 1:1-Addukt vom Schmp. 151-152° gewonnen werden, das sich von II ableitet.
- 5) vgl. das NMR-Spektrum von Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2.4-dien, E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.
- 6) D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 85, 3218 (1963).
- 7) N. Muller und D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. 31, 768 (1959).
- 8) M. P. Cava und D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. 80, 2255 (1958).
- 9) Die bei 72° schmelzende Substanz ist identisch mit einem nach R. N. Castle und J. L. Riebsomer, J. org. Chemistry 21, 142 (1956) hergestellten Vergleichspräparat (Schmp. 72°).
- 10) R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro und A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 46, 2893 (1963).
- 11) G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes und J. G. A. Luijten, J. Appl. Chem. [London] 7, 356 (1957); D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. org. Chemistry 28, 703 (1963).
- 12) Nach Versuchen mit Dipl. -Chem. H. Lepper.

Über diese Benzocyclopropen-Synthese wurde bereits am 7. Juli 1965 vor der Chemischen Gesellschaft Zürich (ETH) berichtet.