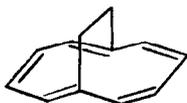


ÜBER DAS VALENZISOMERE SYSTEM
9.10-DIHYDRO-9.10-ÄTHANO-NAPHTHALIN
— 1.6-ÄTHANO-CYCLODECAPENTAEN

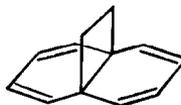
E. Vogel, W. Maier und J. Eimer
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 21 December 1965)

1.6-Methano-cyclodecapentaen (I) ¹⁾ ist gegenüber seinem Valenzisomeren vom Norcaradienotyp, dem 9.10-Dihydro-9.10-methano-naphthalin (II), energetisch begünstigt, da es einerseits von der Delokalisierungsenergie seines weitgehend planaren 10π -Elektronensystems ²⁾ und andererseits von der teilweisen Freisetzung der Cyclopropan-Ringspannung ³⁾ in II profitiert. Beim homologen 1.6-Äthano-cyclodecapentaen III bewirkt die erweiterte Brücke eine extreme sterische Konjugationsbehinderung im peripheren Zehnring, die auch durch beträchtliche Bindungswinkel-Deformationen nicht wesentlich gemindert zu werden vermag. Man konnte des-



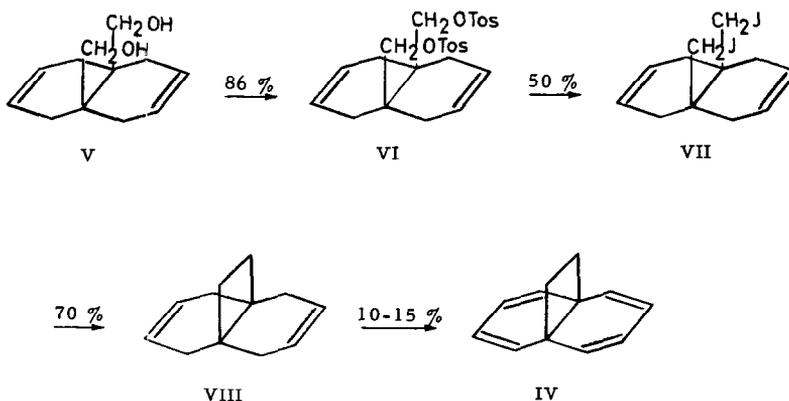
III



IV

halb annehmen, daß III entweder als nichtaromatisches Cyclodecapentaen-Derivat vorliegt oder sogar instabil ist relativ zu seinem Vierring-Valenzisomeren IV, zumal seine Geometrie den Ringschluß zum Vierring geradezu herausfordert (annähernd coaxiale p-Orbitale an C_1 und C_6). Eine Lösung dieses Strukturproblems wurde wie im System I - II durch die einfacher erscheinende Synthese des 9.10-Dihydronaphthalin-Valenzisomeren (IV) angestrebt.

Ausgehend vom cis-1.4.5.8.9.10-Hexahydronaphthalin-9.10-dicarbonsäureanhydrid ⁴⁾ gewann man durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion das Diol V ⁵⁾, das mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin in das Ditosylat VI (Schmp. 126°) und dieses weiter durch 12-stündiges Erhitzen mit Natriumjodid in Aceton bei 135° in das Dijodid VII (Schmp. 99°) umgewandelt wurde. Wie am Beispiel von cis-1.2-Bis-jodmethyl-cyclohex-4-en ⁶⁾ vorgezeichnet, erfuhr das Dijodid mit Phenyllithium in Äther leicht Ringschluß zum Vierring, und man erhielt 1.4.5.8.9.10-Hexahydro-9.10-äthano-naphthalin (VIII), Sdp. ₁₁ 85°, $n_D^{20} = 1.5115$. Versuche, das aus VIII bereitete Tetra-bromid (möglicherweise ein Isomerengemisch) nach der bei I bewährten



Methode mittels methanolischer KOH zu dehydrohalogenieren, ergaben keine definierten Produkte ⁷⁾. VIII wurde daraufhin mit zwei Molen N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt und die hierbei gebildeten Bromide (nicht isoliert) mit Chinolin auf 140° erhitzt. Es entstand ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus dem durch präparative Gaschromatographie ein Polyolefin vom Sdp. ₁₁ 80-82°, $n_D^{20} = 1.5493$, abgetrennt werden konnte, das sich als 9.10-Dihydro-9.10-äthano-naphthalin (IV) erwies (Ausbeute 10-15 %, bezogen auf VIII).

Die Struktur des Äthano-Kohlenwasserstoffs geht eindeutig aus NMR-spektroskopischen Vergleichen hervor (Abb. 1).

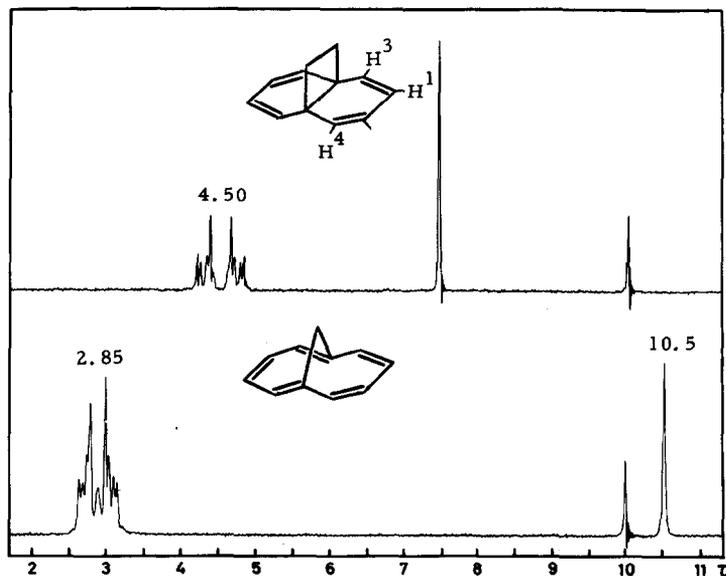


Abb. 1: NMR-Spektren von 9,10-Dihydro-9,10-äthano-naphthalin (IV) und 1,6-Methano-cyclodecapentaen (60 MHz, in CCl_4 , TMS als innerer Standard)

In seinem NMR-Spektrum erscheinen die vinyllischen Protonen als ein bei $4,50\tau$ zentriertes A_2B_2 -System, das sowohl in seiner Lage als auch hinsichtlich der Kopplungskonstanten ($J_{12} = 5,48 \text{ Hz}$, $J_{13} = 9,71 \text{ Hz}$, $J_{14} = 0,72 \text{ Hz}$, $J_{34} = 1,09 \text{ Hz}$)⁸⁾ mit der Absorption der olefinischen Protonen bekannter *cis*-9,10-Dihydronaphthaline⁹⁾ gut übereinstimmt. Wie Abb. 1 veranschaulicht, ist gegenüber dem Zentrum des A_2B_2 -Systems der entsprechenden Protonen im 1,6-Methano-cyclodecapentaen-Spektrum eine Verschiebung um 1,6 ppm nach höherem Feld eingetreten. Umgekehrt verhält es sich mit den Resonanzen der Methylenprotonen, denn diese wandern beim Übergang von der Methano- zur Äthano-Verbindung von $10,5$ nach $7,45\tau$ (jeweils Singulets). Im Äthano-Kohlenwasserstoff verspüren demzufolge die Methylenprotonen nicht mehr die abschirmende Wirkung eines Ringstroms, ein zusätzliches Argument dafür, daß mit der Erweiterung der

1.6-Brücke in I ein Strukturwechsel vom Cyclodecapentaen- zum 9.10-Dihydronaphthalin-System verbunden ist.

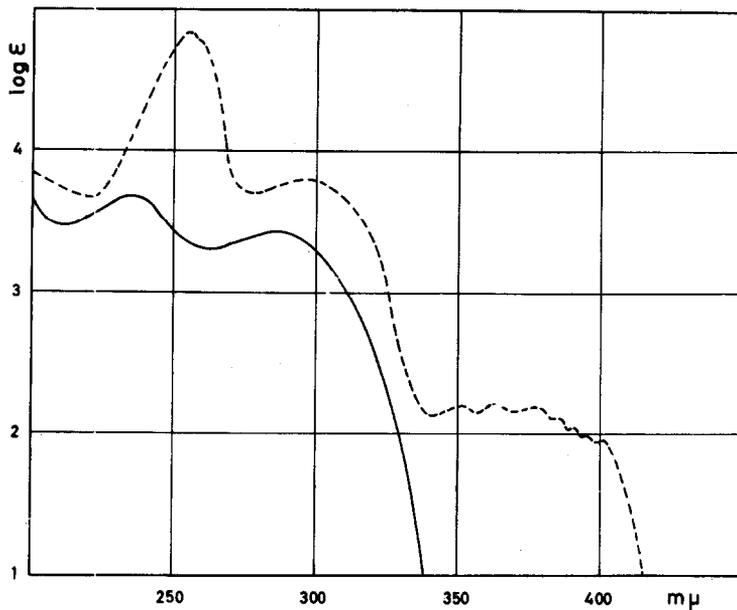


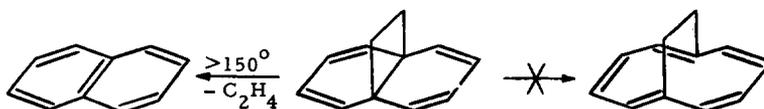
Abb. 2: UV-Spektren in Cyclohexan von:

9.10-Dihydro-9.10-äthano-naphthalin (IV) ———
1.6-Methano-cyclodecapentaen (I) - - - - -

Auch in den UV-Spektren von IV und I (Abb. 2) kommt deutlich zum Ausdruck, daß man es mit verschiedenen Strukturtypen zu tun hat. Das UV-Spektrum von IV weist zwei Maxima bei 235 mμ ($\epsilon = 4700$) und 285 mμ ($\epsilon = 2600$) auf, während im 1.6-Methano-cyclodecapentaen-Spektrum drei Absorptionsbanden auftreten, von denen die längstwellige, schon ins Sichtbare reichende Bande Schwingungsstruktur erkennen läßt. Andererseits bestehen zwischen dem Spektrum von IV und denen der bislang beschriebenen cis-9.10-Dihydronaphthaline⁹⁾ erhebliche Abweichungen, deren Ursache in der Gegenwart des gespannten Vierrings in IV zu suchen ist.

IV nimmt bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Eisessig vier

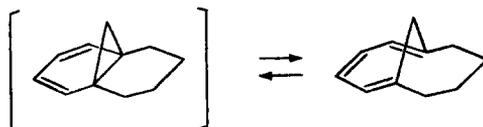
Moläquivalente Wasserstoff auf, wobei es in einen als 9.10-Äthano-decalin (Tricyclo[4.4.2.0^{1.6}]dodecan), Sdp. ₁₁ 91°, $n_D^{20} = 1.4938$, angesprochenen Kohlenwasserstoff übergeht. Daß letzterer als einziges Hydrierungsprodukt entsteht, untermauert die aufgrund der Spektren getroffene Strukturzuordnung auf chemischem Wege. Maleinsäureanhydrid vereinigt sich mit IV bereits bei Raumtemperatur unter Bildung eines 1:1-Adduktes (Schmp. 178°); zum Unterschied hiervon reagiert I mit diesem Dienophil erst oberhalb 100°.



Die Vermutung, bei höherer Temperatur die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen IV und III beobachten zu können, bestätigte sich nicht, denn IV unterliegt schon ab 150° der Fragmentierung in Naphthalin und Äthylen¹⁰⁾. Bis zu dieser Temperatur waren im NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs keine Veränderungen festzustellen.

LITERATUR

- 1) E. Vogel und H.D. Roth, Angew. Chem. **76**, 145 (1964); E. Vogel und W.A. Böll, ebenda **76**, 784 (1964).
- 2) Zur Geometrie des 1.6-Methano-cyclodecapentaen-Gerüsts siehe die Röntgenstrukturanalyse der 1.6-Methano-cyclodecapentaen-2-carbonsäure, M. Dobler und J.D. Dunitz, Helv. chim. Acta **48**, 1429 (1965).
- 3) In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bereits in dem System Tricyclo[4.4.1.0^{1.6}]undeca-2.4-dien – Bicyclo[4.4.1]undeca-1.3.5-trien



das bicyclische Isomere das thermodynamisch stabilere ist; Dissertation H.D. Roth, Köln 1965; vgl. hierzu ferner L.H. Knox, E. Velarde

- und A. D. Cross, J. Amer. chem. Soc. 87, 3727 (1965).
- 4) K. Alder und K. H. Backendorf, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2199 (1938).
 - 5) Dissertation W. Meckel, Köln 1965; weitere Literaturhinweise siehe dort.
 - 6) K. Alder und H. A. Dortmann, Chem. Ber. 87, 1492 (1954).
 - 7) Nach Kenntnis des gaschromatographischen Verhaltens von IV ließ sich rückschließen, daß das Produkt etwa 5 % des gesuchten Kohlenwasserstoffs enthielt.
 - 8) Zur Analyse der NMR-Spektren von IV und anderer cis-9.10-Dihydro-naphthalin-Derivate siehe H. Günther und H. H. Hinrichs, Tetrahedron Letters (zur Publikation eingereicht).
 - 9) E. E. van Tamelen und B. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3296 (1963); J. J. Bloomfield und W. T. Quinlin, ebenda 86, 2738 (1964); E. Vogel, W. Meckel und W. Grimme, Angew. Chem. 76, 786 (1964).
 - 10) 1.6-Methano-cyclodecapentaen zeigt nach 1-stündigem Erhitzen auf 220° in einer evakuierten Ampulle (Pyrexglas) keine Veränderung. Oberhalb dieser Temperatur beginnt es sich in 1.2-Benzo-cyclohepta-1.3.5-trien, G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958), umzulagern.

Nach Abschluß dieser Untersuchung wurde uns bekannt, daß 9.10-Dihydro-9.10-äthano-naphthalin inzwischen auch von J. J. Bloomfield, University of Oklahoma, synthetisiert wurde (Privatmitteilung von Prof. Bloomfield).