

REAKTIONEN VON DICHLORCARBEN MIT UNSUBSTITUIERTEN AROMATEN

F. Nerdel, J. Buddrus, W. Brodowski und J. Windhoff

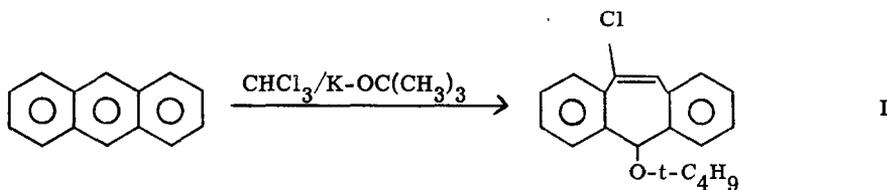
Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie, Technische Universität Berlin

D. Klamann

ESSO-Forschungslaboratorien, Hamburg-Harburg

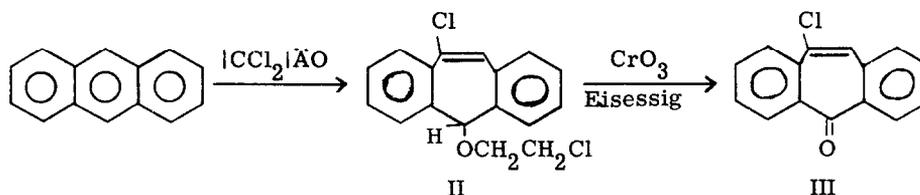
(Received in Germany 16 October 1967)

Es gibt nur wenige Beispiele für die Reaktion von Dihalogencarbenen mit aromatischen Doppelbindungen. So wird Dichlorcarben nicht nur an die olefinische Doppelbindung des Indens, sondern in geringem Maße auch an den aromatischen Kern addiert, wobei ein Chlorazulen als Nebenprodukt entsteht¹⁾. Anthracen liefert die Verbindung I in 10 Proz. Ausbeute²⁾.



Mit Hilfe des Systems Äthylenoxid/Chloroform als Carbenspender³⁾ ist es uns gelungen, nicht nur Anthracen in verhältnismäßig guten Ausbeuten umzusetzen, sondern auch Phenanthren und Naphthalin⁴⁾.

Durch Erhitzen (4 Stdn./175°) eines Gemisches aus Anthracen, Äthylenoxid (ÄO) und Chloroform (Molverhältnis 1 : 3 : 12) in Gegenwart einer katalytischen Menge Tetraäthylammoniumbromid (ca. 5 mMol auf 0.1 Mol Anthracen) im Bombenrohr wurden nach Destillation am Kugelrohr (Sdp._{0,05} 170 - 180°) und Umkristallisation aus Methanol 4 g (27 %) 10-Chlor-5-(2-chlor-äthoxy)-5H-dibenzo[a, d]cyclohepten (II) vom Schmp. 100° erhalten.

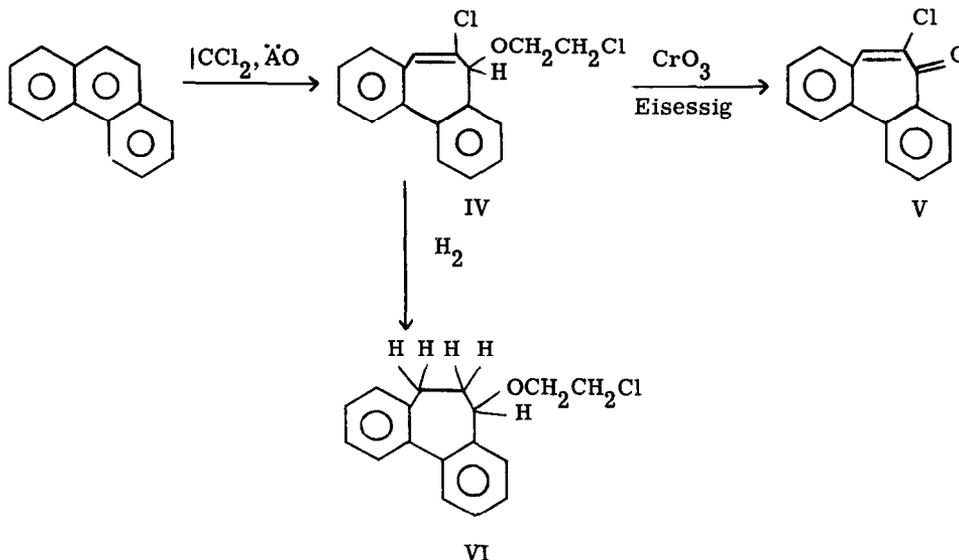


Die Analysenwerte entsprechen der Summenformel von II [Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}$: C 66.90, H 4.62, Cl 23.23; gefunden: C 66.98, H 4.79, Cl 23.00]. Das UV-Spektrum von II $\left[\lambda_{\text{max.}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 282 \text{ m}\mu, \log \epsilon = 4.35 \right]$ stimmt mit dem von I²⁾ $\left[\lambda_{\text{max.}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 282 \text{ m}\mu, \log \epsilon = 4.04 \right]$ überein. Das IR-Spektrum⁵⁾ [KBr: 1605, 1595, 1485, 1135, 1100 cm^{-1}] steht ebenfalls in Einklang mit der angenommenen Struktur. Das NMR-Spektrum⁶⁾ (CDCl_3) von II zeigt ein Multiplett bei $\tau = 2.1 - 2.9$ (8 arom. H und 1 olef. H) und zwei Pseudo-Singulets bei $\tau = 5.15$ (1 benzyl. H) und $\tau = 6.25$ ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$).

Die Oxydation von II mit Chromtrioxyd in Eisessig (Raumtemp.) liefert das bekannte 10-Chlor-5H-dibenzo[\bar{a} , \bar{d}]cycloheptenon-(5) (III) [Schmp. 129° (Lit.⁷⁾: $125 - 6^\circ$]; IR(KBr): 1645, 1595, 1312, 740 cm^{-1} ; UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda_{\text{max.}} = 255$ (mit Schulter bei 234), 304 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 5.13$); NMR (CDCl_3): m 1.8 - 2.6 τ (Lit.⁷⁾: m 1.8 - 2.6 τ].

Phenanthren liefert mit Chloroform, Äthylenoxid (Molverhältnis 1 : 8 : 6) und Tetraäthylammoniumbromid durch 16 stdg. Erhitzen auf 155° und Aufarbeitung durch Chromatographie (Kieselgel/Petroläther/Äther) oder sorgfältige Destillation am Kugelrohr (Sdp._{0.05} ca. $155 - 160^\circ$) in 20 proz. Ausbeute ein Addukt vom Schmp. 73° (aus Methanol), dessen physikalische Daten die Struktur eines 6-Chlor-5-(2-chlor-äthoxy)-5H-dibenzo[\bar{a} , \bar{c}]cycloheptens (IV) nahelegen [UV: $\lambda_{\text{max.}} = 238$ ($\log \epsilon = 4.63$) mit Schulter bei 263 $\text{m}\mu$; NMR (CDCl_3): m 2.2 - 2.9 τ (8 arom. H), s 3.28 τ (1 olef. H), m bei 5.25 - 5.6 (1 allyl. H), m 6.1 - 6.9 τ ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)].

Die Elementaranalyse [Berechnet für $C_{17}H_{14}ClO$: C 66.88, H 4.59, Cl 23.27; gefunden: C 66.98, H 4.68, Cl 23.23] stimmt mit dieser Formulierung überein.

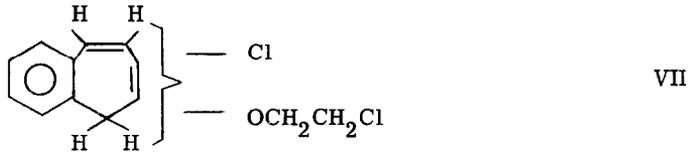


IV läßt sich durch Druckhydrierung (150 at/Raumtemp.) im alkalischen Medium und Raney-Nickel als Katalysator in 5-(2-Chlor-äthoxy)-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (VI) überführen [NMR ($CDCl_3$): m 2.4 - 2.8 τ (8 arom. H), m 5.75 - 5.85 τ ($=CH-O-$), m 6.35 - 6.5 τ ($-OCH_2CH_2Cl$), m 7.4 - 7.6 τ ($2CH_2$)].

IV ergibt mit Chromtrioxid/Eisessig (bei Raumtemp.) neben Phenanthrenchinon 6-Chlor-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten-5-yl (V) [Schmp. 98° (Lit.⁸): $95.5 - 97^\circ$ (Ligroin); UV (95 % C_2H_5OH); $\lambda_{max.} = 318, 265, 238$ (intensivste Bande) $m\mu$ (Lit.⁸): $\lambda_{max.}^{95\% C_2H_5OH} = 315$ ($\log \epsilon = 3.58$), 265 ($\log \epsilon = 4.19$), 238 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.33$); IR (KBr): 1663 (stark), 1605 (mittel), 1592 (mittel)/ cm (Lit.⁷): 1665 (stark), 1610, 1595/ cm].

Naphthalin gibt mit CCl_2/AO (3 Stdn./ 155°) in ca. 5 proz. Ausbeute ein bei 65° (Petroläther $30 - 70^\circ$) schmelzendes Reaktionsprodukt der Summenformel $C_{13}H_{12}Cl_2O$, dessen endgültige Struktur noch offensteht (VII) (Berechnet: C 61.58, H 4.71, Cl 27.83;

gefunden: C 61.30, H 4.81, Cl 27.40).

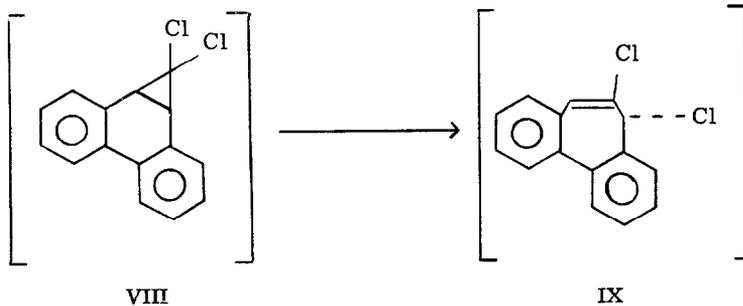


Das UV-Spektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei 285 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3.82$). Im IR-Spektrum (KBr) weist eine mittelstarke Bande bei 1630/cm auf einen Enoläther hin.

Die Strukturformel VII ergibt sich aus dem NMR-Spektrum ($CDCl_3$): m 2.05 - 2.85 τ (4 arom. H), d 3.88 τ ($J = 7$ Hz) (1 olef. H), d 4.40 τ ($J = 7$ Hz) (1 olef. H), symm. m 5.7 - 6.3 τ ($-OCH_2CH_2Cl$), s 6.6 τ (2 benzyl. H).

Die Verbindung $C_{13}H_{12}Cl_2O$ gibt mit 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung eine chlorfreie, mit dem 2.4-Dinitrophenylhydrazon des 4.5-Benzotropions nicht identische Verbindung der Summenformel $C_{23}H_{18}N_8O_8$ [Schmp. 256° (Äthanol/Chloroform). Berechnet: C 51.68, H 3.37, N 20.97; gefunden: C 51.85, H 3.26, N 20.40].

Es ist anzunehmen, daß diese Ringerweiterungen in der Weise erfolgen, daß sich Dichlorcarben zunächst an die reaktionsfähigste Doppelbindung des Aromaten addiert und der dabei gebildete Dihalogencyclopropanring unter Ausbildung einer halogentragenden Doppelbindung isomerisiert (z. B. VIII \rightarrow IX); siehe auch Lit.²⁾.



Die Überführung der allylständigen $\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ -Gruppe in den $\text{C}=\text{C}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ -Rest mit Äthylenoxid liefert die Endprodukte II, IV und VII.

Literatur und Anmerkungen

- (1) W. E. Parham und H. E. Reiff, J. Amer. chem. Soc. 77, 1177 (1955)
- (2) R. W. Murray, Tetrahedron Letters [London] 7, 27 (1960)
- (3) F. Nerdel und J. Buddrus, Tetrahedron Letters [London] 40, 3585 (1965); P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, Chem. Ber. 100, 1858 (1967); D. Klamann, M. Fligge, P. Weyerstahl, K. Ulm und F. Nerdel, Chemie-Ing. Techn. 39, 1024 (1967)
- (4) vgl. Nachr. Chem. Techn. 15, 1967, Nr. 5
- (5) Sämtliche IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer 125-Gitterspektrophotometer gemessen.
- (6) Varian A60-Spektrometer; innerer Standard Tetramethylsilan.
- (7) J. J. Looker, J. org. Chemistry 31, 3599 (1966)
- (8) W. E. Parham, D. A. Bolon und E. E. Schweizer, J. Amer. chem. Soc. 83, 603 (1961)