

ZUR BILDUNG VON SPIRONONATRIENEN AUS METHYLIERTEN AROMATEN UND CCl_2

G. Blume und P. Weyerstahl

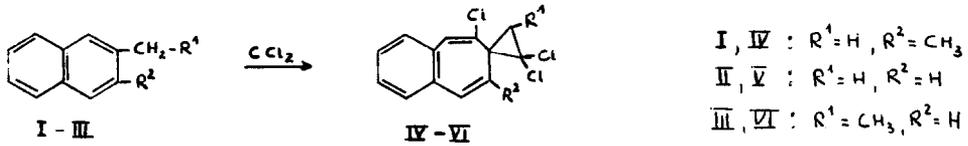
Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 29 July 1970; received in UK for publication 10 August 1970)

Im allgemeinen reagieren Dihalogencarbene mit den meisten Aromaten nicht. Nur sehr reaktionsfreudige Verbindungen wie Anthracen, Phenole und Naphtholäther lassen sich umsetzen (1). Nerdel und Mitarbeiter hatten dagegen schon früher gefunden, dass das aus dem System CHCl_3 /Aethylenoxid/Tetraäthylammoniumbromid (TEAB) entstehende Dichlorcarben Aromaten besser angreift als das nach den üblichen Methoden gewonnene CCl_2 (2).

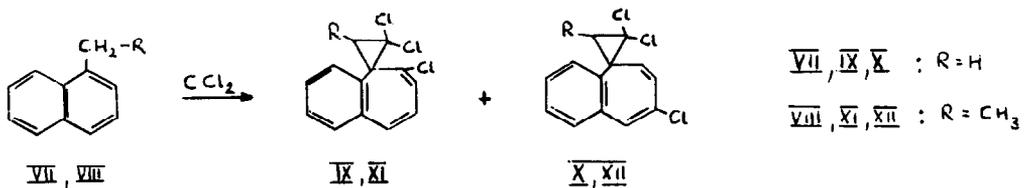
Wir haben diese Arbeiten fortgesetzt und untersucht, wie fixiert bzw. elektronenreich eine aromatische Doppelbindung sein muss, um mit CCl_2 aus CHCl_3 /Aethylenoxid/TEAB noch zu reagieren. Dazu wurde eine Reihe substituierter Naphthaline und Benzole im Bombenrohr mit überschüssigem Chloroform und Aethylenoxid in Gegenwart katalytischer Mengen TEAB bei 150 - 175^o einige Stunden erhitzt und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Vor allem bei den Ansätzen mit geringen Ausbeuten waren die Trennungen schwierig und konnten oft nur durch wiederholte Chromatographie erreicht werden.

Am besten reagierten in 2-Stellung alkylierte Naphthaline (I-III). Die Benzo-spiroonatriene IV-VI entstanden als Hauptprodukt, wobei die absolute Ausbeute nicht sehr hoch war. Der grösste Teil der Ausgangsaromaten blieb unverändert, auch bei drastischer Erhöhung der Reaktionszeit.

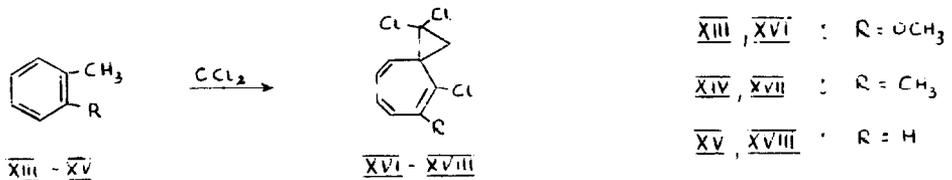


Als Nebenprodukt bildete sich in geringen Mengen das entsprechende C-H-Einschiebungsprodukt, so z. B. aus II 2-(2,2-Dichlorisopropyl)-naphthalin; MS: m/e 238 (M⁺), 168 (M-2 Cl), 155 (M-CHCl₂); IR: 3030, 905/cm; NMR: m 2.15 - 2.8 (7), d 4.10 (J = 4.5, 1), dq 6.45 (J₁ = 4.5, J₂ = 7, 1), d 8.38 (J = 7, 3).

In 1-Stellung alkylierte Naphthaline (VII, VIII) ergaben ein Gemisch isomerer Benzo-spiro-natriene.



Bei den substituierten Benzolen XIII-XV nimmt die Ausbeute an den Spiro-natrienen XVI - XVIII nochmals stark ab. Das aus Toluol (XV) gebildete XVIII liess sich nur mit einer GC/MS-Kombination nachweisen. Auch hier wurden die entsprechenden Einschiebungsprodukte stets in geringen Mengen isoliert und identifiziert.



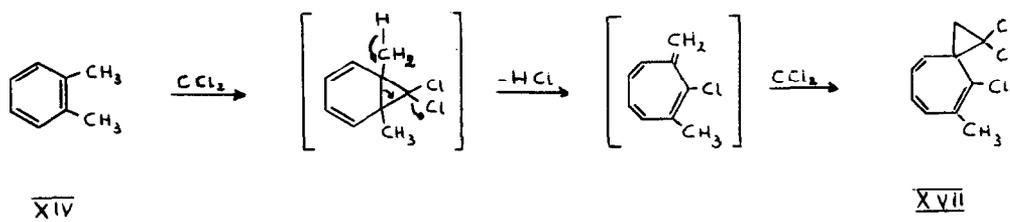
Die Daten der erhaltenen Spiro-natriene sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst (3):

Verb.	Ausb. (%)	Schmp.	MS (m/e)	IR (cm ⁻¹)	UV (λ _{max})	NMR (τ)
IV	25	93 ⁰	284 249	1620	238	s 2.74 (4), s 2.92 (1), q 3.21 (J=1, 1), AB 7.88, 8.08 (J=8, 2), d 8.05 (J=1, 3)
V	6	65.7 ⁰	270 235	1620	-	s 2.74 (4), s 2.88 (1), d 3.08 (J=10, 1) d 4.52 (J=10, 1) AB 7.73, 8.21 (J=7.5, 2)
VI	2	90 ⁰	284 269	1620	-	s 2.64 (4), s 2.85 (1) d 2.96 (J=10, 1), d 4.45 (J=10, 1), q 7.70 (J=6.5, 1), d 8.63 (J=6.5, 3)
IX	2	72 ⁰	270 235 200	1625	-	m 2.5-3.0 (5), d 3.49 (J=6, 1), dd 3.65 (J ₁ =6, J ₂ =11, 1), s 7.72 (2)
X	4	Oel	270 235 200	1620	-	m 2.5-3.1 (5), dd 3.67 (J ₁ = 10, J ₂ =1.3, 1), d 4.54 (J=10, 1), AB 7.77, 8.17 (J=7, 2)
XI	0,3	Oel	284 249 213	-	-	m 2.4-3.0 (5), m 3.60 (2), q 7.60 (J=6.5, 1), d 8.50 (J=6.5, 3)
XII	3	93.7 ⁰	284 249 213	1620	-	m 2.2-3.0 (5), dd 3.62 (J ₁ = 10, J ₂ =1, 1), d 4.55 (J=10, 1), q 7.75 (J=6, 1), d 8.57 (J=6, 3)
XVI	0,2	54 ⁰	250 235 215	1615 1600	-	d 3.36 (J=6, 1), dd 3.62 (J ₁ =6.5, J ₂ =10, 1), dd 3.95 (J ₁ =6, J ₂ =10, 1), d 4.32 (J= 6.5, 1), s 6.35 (3), AB 7.74, 7.91 (J=7.5, 2)

XVII	0, 1	44°	234 199 163	1605	222 280	d 3.38 (J=6, 1), m 3.45 - 3.9 (3), AB 7.92, 8.08 (J= 6, 2), s 8.12 (3)
XVIII	-	-	220 184 149	-	-	-

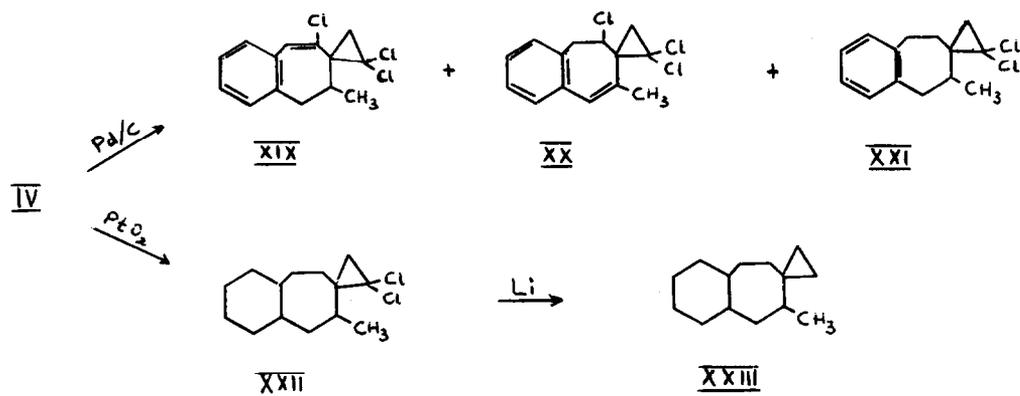
Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass in Abhängigkeit von der Entstehungsweise CCl_2 auch mit minder reaktionsfähigen aromatischen Verbindungen zu reagieren vermag, wobei die Ausbeuten, wie zu erwarten, von 2.3-Dimethylnaphthalin (I) zu Toluol (XV) stark absinken. Dass die höhere Reaktionstemperatur bei unserem Verfahren nicht die entscheidende Rolle spielt, zeigen uns Versuche, die wir mit der Methode von Makosza und Wawrzyniewicz (4) angestellt haben. Obwohl die Reaktion hier bei 20 - 40° stattfindet, sind die Ausbeuten an Spiroonatrienen in der gleichen Grössenordnung, oft sogar besser.

Entscheidend dürfte sein, dass das Primärprodukt nach isomerisierender Ringöffnung und HCl -Abspaltung intermediär in ein Heptafulven-Derivat übergehen kann, das zwar selbst äusserst instabil sein wird, dessen elektronenreiche exocyclische Doppelbindung aber sofort mit einem weiteren CCl_2 reagieren kann. Der Mechanismus sei am Beispiel des o-Xylols (XIV) dargestellt:



Die gebildeten Spiroonatriene sind überraschend reaktionsträge. So gelang es uns nicht, weiteres CCl_2 zu addieren. Auch Säuren und Basen reagieren normalerweise nicht. Dagegen konnten wir unter verschiedenen Bedingungen Hydrierungsprodukte erhalten, wobei z. T.

Entchlorierung eintrat.



So ergab IV mit Pd/C bei 20° unter Normaldruck hydriert ein Gemisch von 3 Hydrierungsprodukten, die chromatographisch getrennt wurden: XIX, 33 % Ausb., Schmp. 96.1° (aus Methanol); MS: m/e 286, 190; UV: λ_{max} 205 (24300), 256 (14200); NMR: m 2.75-3.0 (4), s 3.10 (1), m 7.1-7.8 (3), d 8.55 (J=6, 3), AB 8.90, 9.05 (J=7, 2).

XX, 3 % Ausb., Schmp. 90° (aus Methanol); NMR: s 2.91 (4), q 3.30 (J=1.7, 1), A₂B 5.78, 6.90 (J=8.5, 3), AB 8.88, 9.12 (J=7, 2).

XXI, 10 % Ausb., Schmp. 136° (aus Methanol); MS: m/e 254, 158; NMR: s 2.95 (4), m 6.8-7.5 (4), m 7.7-8.4 (3), s 8.70 (2), d 9.17 (J=7, 3).

Die schärfere Hydrierung mit PtO₂ führte unter Erhalt der geminalen Chloratome im Cyclopropanring zum Perhydrosystem XXII. Oel, 62 % Ausb., MS: m/e 164; NMR: m 7.8-9.2.

Entfernung der Chloratome mit Li in tert.-Butanol/Aether ergab den Kohlenwasserstoff XXIII, 85 % Ausb., Sdp. 0.1 90°; MS: m/e 192 (M⁺), 164 (M⁺ - CH₂=CH₂), 149, 108, 81; NMR: m 8.0-9.0 (17), d 9.32 (J=6, 3) A₂B₂ 9.6-9.9 (4).

Die spektrale und chemische Untersuchung der Spiroonatriene (5) wird fortgesetzt.

- 1) W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie 1969, S. 121.
 - 2) F. Nerdel, J. Buddrus, W. Brodowski, J. Windhoff und D. Klamann, Tetrahedron Letters (London), 1968, 1175.
 - 3) Alle dargestellten Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard aufgenommen.
 - 4) M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters (London), 1969, 4659.
 - 5) Ein Spiroonatrien-Derivat wurde aus Cycloheptatrienyliden und Malein- bzw. Fumarsäure-ester isoliert.
- T. Mukai, T. Nakazawa und K. Isobe, Tetrahedron Letters (London) 1968, 565.