

VALENZISOMERISIERUNGEN AM TETRAMETHYLCYCLOBUTEN

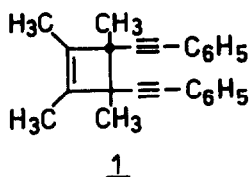
3. Mitteilung ^{x)}

Eugen Müller und Andreas Huth

Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen

(Received in Germany 11 August 1972; received in UK for publication 19 September 1972)

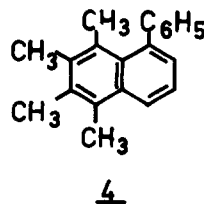
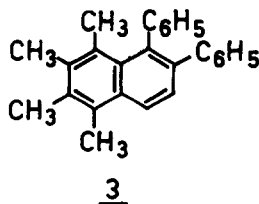
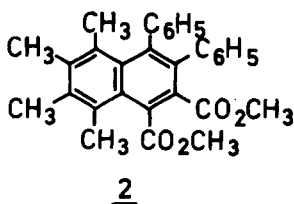
In Fortsetzung unserer Arbeiten über das Verhalten von Diäthynyl-substituierten Cyclobutenen ^{x)} haben wir trans-3, 4-Diphenyläthynyl-1, 2, 3, 4-tetramethylcyclobuten-(1) (1) mit dienophil wirk-samen Acetylenen ¹⁾ umgesetzt.



a) Umsetzung von 1 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Beim Erwärmen von 1 in benzolischer Lösung unter Stickstoff mit Acetylendicarbonsäuredime-thylester erhält man in 85%iger Ausbeute farblose Kristalle (Fp. 197 °C), die im UV-Licht (354 nm) blaugrün fluoreszieren. Das Massenspektrum der entstandenen Substanz 2 weist einen Molekülpeak bei m/e 452 auf, was auf eine 1:1 Reaktion der beiden Komponenten hindeutet. Die C, H-Analyse steht mit der sich daraus ergebenden Summenformel C₃₀H₂₈O₄ in Einklang. Im IR-Spektrum tritt eine breite Carbonylbande bei 1730-1750 cm⁻¹ auf, die für Ester charakteri-stisch ist. Im NMR-Spektrum erscheinen neben einem Aromatenberg um τ 3 (10H) zwei Signale bei τ 6, 08 (3H) und τ 6, 58 (3H) für Carbomethoxygruppen und vier Signale bei τ 7, 50 (5H), 7, 60 (3H), 7, 75 (3H) und 8, 25 (3H) für Methylgruppen. Die Verbindung enthält für jede vorhandene Carbomethoxy- wie auch für jede Methylgruppe ein eigenes Signal. Das Molekül muß daher un-symmetrisch sein.

Aufgrund dieser Daten kann man für das Reaktionsprodukt die Struktur eines 1, 2-Diphenyl-5, 6, 7, 8-tetramethylnaphthalin-3, 4-dicarbon säuredimethylesters (2) ableiten.



Der Beweis stützt sich auf die alkalische Hydrolyse des Diesters und die anschließende Decarboxylierung der entsprechenden Säure zu einem Kohlenwasserstoff, bei dem es sich um das 1,2-Diphenyl-5,6,7,8-tetramethylnaphthalin (3) handeln sollte.²⁾ Zum Vergleich wurde das bisher unbekannte 1-Phenyl-5,6,7,8-tetramethylnaphthalin (4), in dem die wichtigsten Strukturmerkmale von 3 enthalten sind, durch Umsetzung von 5,6,7,8-Tetramethyltetralon-(1)³⁾ mit Phenyllithium und anschließende Dehydratisierung und Dehydrierung⁴⁾ dargestellt. Einige Daten des Decarboxylierungsproduktes 3 sind in Tabelle 1 mit denen von 4 verglichen.

Tabelle 1

	UV nm (log ξ)	MS	NMR (CCl ₄ , TMS) τ (Mult., Integr.)	
Decarboxylierungsprodukt der Säure von <u>2</u> \equiv <u>3</u>	253 (4,75)	M ⁺ M-15 ⁺	arom. Protonen	Methylprotonen
	310 (3,93)	M-30 ⁺ M-45 ⁺ M-60 ⁺	1,95, 2,10, 2,62, 2,77 (2) (AB, J = 9 Hz) 2,98 (nicht aufgelöst, 10)	7,31 (3), 7,57 (3) 7,72 (3), 8,23 (3)
1-Phenyl-5,6,7,8-tetramethylnaphthalin (<u>4</u>)	242 (4,77)	M ⁺ M-15 ⁺	arom. Protonen	Methylprotonen
	310 (4,04)	M-30 ⁺ M-45 ⁺	1,98, 2,04, 2,09, 2,15 (1) (ABX; J = 7 Hz, 3 Hz) 2,72 (7)	7,40 (3), 7,62 (3) 7,75 (3), 8,15 (3)

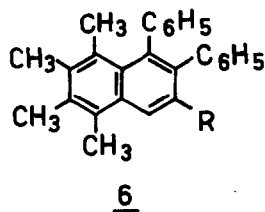
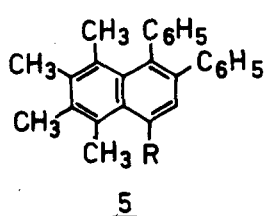
Die gute Übereinstimmung sowohl der UV-Daten als auch der Lage der Methylsignale in den NMR-Spektren beweist die Richtigkeit unseres Strukturvorschlags 2 für das Umsetzungsprodukt von 1 und Acetylendicarbonsäuredimethylester. Eine Besonderheit in den NMR-Spektren von 2, 3 und 4 ist das für aromatisch gebundene Methylgruppen sehr hoch erscheinende Signal um τ 8,2. Es wird in allen drei Fällen dadurch verursacht, daß die Phenylgruppe in der 1-Stellung sich wegen einer peri-Wechselwirkung senkrecht zur Naphthalinebene einstellen muß. Die Methylgruppe in der 8-Stellung gerät deswegen in den Wirkungsbereich oberhalb der Phenylebene, was bekanntermaßen zu einer Hochfeldverschiebung führt.

b) Umsetzung mit Propiolsäureäthylester

Bei der Umsetzung von 1 mit Propiolsäureäthylester entstehen in 76 % Ausbeute farblose, im UV (354-nm) blau fluoreszierende Kristalle vom Fp. 168-170 °C. Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, sind die Daten denen des Reaktionsproduktes der Verbindung 2 sehr ähnlich. Da außerdem bei der Verseifung und Decarboxylierung wie auch schon bei 2 das 1,2-Diphenyl-5,6,7,8-tetramethylnaphthalin (3) entsteht, ist bewiesen, daß der Propiolsäureester analog zum Acetylendicarbonsäureester mit 1 reagiert hat. Wegen der Unsymmetrie der In-Verbindung ergeben sich für das Reaktionsprodukt die zwei Möglichkeiten 5a (1,2-Diphenyl-5,6,7,8-tetramethylnaphthalin-4-carbonsäureäthylester) und 6a (1,2-Diphenyl-5,6,7,8-tetramethylnaphthalin-3-carbonsäureäthylester).

Tabelle 2

	<u>2</u>	Ums. von <u>1</u> mit Propiolsäureäthylester
UV	231 (4, 38), 265, 5 (4, 72), 340 (3, 78)	232, 5 (4, 42), 262, 5 (4, 72), 332, 5 (3, 99)
IR (Carbonyl)	1730-1750 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹
NMR (CDCl ₃ , TMS)	3, 0 (nicht aufgelöst, 10) 6, 08 (3); 6, 58 (3)	2, 28 (1), 2, 9 (nicht aufgelöst, 10) 5, 53 (q; J=7Hz; 2), 8, 58 (t; J=7Hz; 3)
τ (Mult., Integr.)	7, 50 (3), 7, 60 (3), 7, 75 (3), 8, 25 (3)	7, 46 (3), 7, 56 (3), 7, 70 (3), 8, 21 (3)



- a.) R = CO₂C₂H₅
b.) R = CH₂OH

Durch eine Lithiumalanatreduktion des Esters (5a oder 6a) zum entsprechenden Alkohol (5b oder 6b) läßt sich in einfacher Weise zwischen den beiden Strukturen 5a oder 6a entscheiden. Im NMR-Spektrum des Reduktionsproduktes (Tabelle 3) erscheinen sowohl eine der Methylgruppen als auch die Methylenprotonen der Hydroxymethylgruppe bei tieferem Feld als normal.

Tabelle 3

NMR des Reduktionsprod. von <u>5a</u> oder <u>6a</u> , (CCl ₄ , TMS), τ (Mult., Integr.)		
arom. Protonen	Methylenprotonen	Methylprotonen
2, 95 (nicht aufgelöst, 10)	der CH ₂ OH-Gruppe	7, 25 (3), 7, 60 (3), 7, 75 (3), 8, 30 (3)
2, 58 (1)	5, 00 (2)	

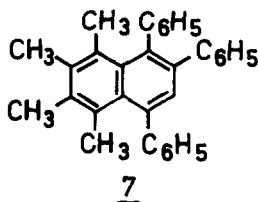
Dieser Effekt läßt sich auf eine sterische Behinderung beider Gruppen zurückführen. Wie eine Modellbetrachtung zeigt, enthält aber nur das der Formel 5 entsprechende Reduktionsprodukt eine CH₃- und eine CH₂OH-Gruppierung, die sich - aufgrund der peri-Stellung - behindern können. Damit ist sichergestellt, daß bei der thermischen Reaktion von 1 mit Propiolsäureäthylester 1,2-Diphenyl-5,6,7,8-tetramethylnaphthalin-4-carbonsäureäthylester (5a) entsteht.

c) Umsetzung mit Phenylacetylen

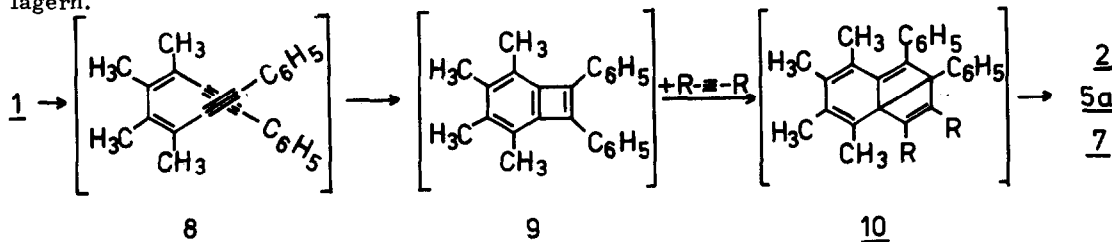
Die Umsetzung liefert in 85 % Ausbeute farblose Kristalle (Fp. 226 °C). Aus dem NMR-Spektrum (Tabelle 4) ist ersichtlich, daß eine weitere Methylgruppe eine Hochfeldverschiebung erfahren hat. Daraus läßt sich für das Reaktionsprodukt die Struktur eines 1,2,4-Triphenyl-5,6,7,8-tetramethylnaphthalins (7) ableiten.

Tabelle 4

NMR des Umsetzungsprod. von <u>1</u> mit Phenylacetylen, (CCl ₄ , TMS) τ' (Mult., Integr.)		
Phenylprotonen	Naphthalinproton	Methylprotonen
2, 6 $\frac{5}{5}$ (5), 2, 95 (nicht aufgelöst, 10)	2, 71 (1)	7, 68, 7, 70 (nicht aufgelöst, 6)
		8, 07 (3), 8, 25 (3)

d) Zum Reaktionsmechanismus

Analog der Umsetzung mit O₂^{x)} nehmen wir als ersten Schritt die conrotatorische Ringöffnung von 1 zum cis-cis-1, 8-Diphenyl-3, 4, 5, 6-tetramethyloctadien-(3, 5)-diin-(1, 7) (8) an. Eine direkte Weiterreaktion von 8 mit den Acetylenen ist sehr unwahrscheinlich, da die gebildeten unsymmetrischen Produkte 2, 5, 7 nur über Umwege erklärt werden könnten. Deswegen bleibt als einzige Möglichkeit, daß sich aus dem Ringöffnungsprodukt 8 zunächst das 7, 8-Diphenyl-1, 2, 3, 4-tetramethylbenzocyclobutadien (9) bildet, das mit den Acetylenen in einer Diels-Alder-Reaktion zu den entsprechenden Dewar-Naphthalinen (10) reagiert, die sich zu den Naphthalinen 2, 5a, 7 umlagern.



Gestützt wird dieser Mechanismus durch die Tatsache, daß Benzocyclobutadien mit dem Dienophil N-Phenylmaleinimid ebenfalls unsymmetrisches 1, 2-Dihydro-naphthalin-1, 2-dicarbonsäureanhydrid bildet⁵⁾. Die im vorangehenden beschriebene Reaktion, deren wichtigster Teil in der Valenzisomerisierung eines Cyclobutens^{x)} besteht, eröffnet einen neuen Zugang zu einer Reihe hochsubstituierter Naphthaline. Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle.

L i t e r a t u r

^{x)} E. Müller und A. Huth, *Tetrahedron Letters* 1972, 1035.

- 1) Mit Acetylenen zu geringen Dienophilcharakters wie Butin-(2) und Butin-(2)-1, 4-diol oder mit solchen sterischer Hinderung wie Tolan gelingt die Umsetzung nicht.
- 2) Für diese Verbindungen liegen ausreichende Elementaranalysen vor.
- 3) dargestellt nach: M. C. Klötzel, R. P. Dayton, H. L. Herzog, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 273 (1950)
- 4) analog zu W. Carruthers und J. D. Gray, *J. Chem. Soc.* 1958, 1280.
- 5) M. P. Cava, M. J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5409 (1959).