

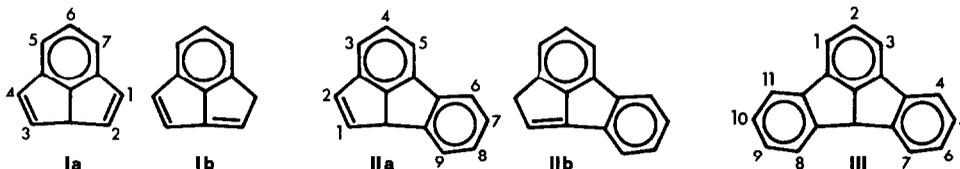
DARSTELLUNG VON 2H-CYCLOPENT [j.k]FLUOREN UND SUBSTITUIERTEN FLUORADENEN^{*)}

Christian Tuchscherer, Manfred Bruch und Dieter Rewicki¹⁾

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 15 January 1973; received in UK for publication 3 February 1973)

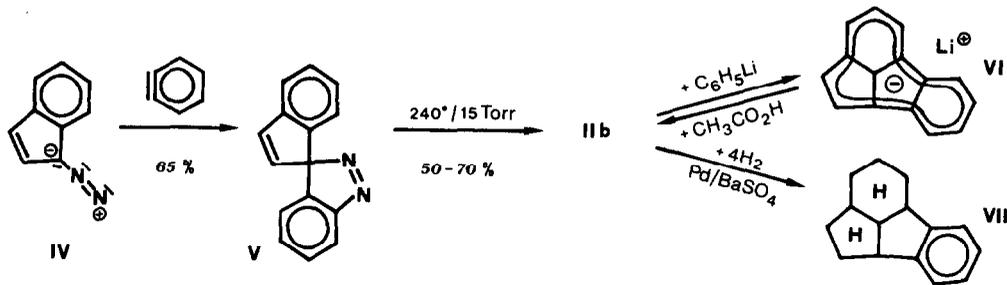
Cyclopent[c.d]inden (Ia-b) und seine benzoanellierte Abkömmlinge, Cyclopent[j.k]fluoren (IIa-b) und Fluoraden^{2,3)} (III), sind aus folgenden Gründen von besonderem Interesse: 1) MO-Berechnungen⁴⁾ sagen für einige der Verbindungen (Ia, IIa, III) hohe CH-Aciditäten voraus; 2) Für den mit dem Pentalen-System zweifach anellierten Benzolring ist aufgrund der Ringspannung des Systems eine beträchtliche Deformation und ungewöhnliche Reaktivität zu erwarten²⁾; 3) Da das durch Oxydation des Fluoradenyl-Anions dargestellte Difluoradenyl²⁾ keine Tendenz zur Dissoziation in Radikale zeigt, stellt sich die Frage nach der Struktur dieser Dimeren und dem Einfluß von Substituenten auf deren Dissoziationstendenz.



Eine eingehende Untersuchung der Eigenschaften von Verbindungen des Typs I und II war wegen ihrer schweren Zugänglichkeit bislang nicht möglich. Zwei Arbeitskreisen^{5,6)} gelang die Synthese des 1H-Cyclopent[c.d]indens (Ib), einer außerordentlich thermolabilen Verbindung. Wir berichten hier über die Synthese und Eigenschaften des 2H-Cyclopent[j.k]fluorens (IIb).

1-Diazo-inden⁷⁾ (IV) liefert bei der Umsetzung mit Dehydrobenzol (aus Anthranilsäure) in 1.2-Dichlor-äthan/Dioxan in ca. 65% Ausbeute Spiro[indazol-3.1'-inden] (V), farblose Kristalle vom Fp. 159-160°C⁸⁾ [NMR (CCl₄): τ = 1.65-1.96 (1H,m); 2.25-3.15 (7H,m); 3.62 (1H,m); 4.31 (1H,d), J = 5.5 Hz]. Das Indazol V läßt sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren. Die Thermolyse von V bei 240°C/15 Torr führt dagegen unter N₂-Abspaltung, Ringschluß und Wasserstoffverschiebung in hoher Ausbeute zu IIb, dem thermodynamisch stabileren Isomeren des Cyclopent[j.k]fluorens. Der Kohlenwasserstoff IIb fällt nach Chromatographie an desaktiviertem Kieselgel in Form farbloser Nadeln vom Fp. 74-75°C (Zers.) an, die beim Stehenlassen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme langsam polymerisieren.

Die Struktur von IIb folgt eindeutig aus dem Massenspektrum (Molpeak: 190), dem NMR-Spektrum [in CCl₄: τ = 2.30-2.50 (2H,m); 2.50-3.10 (5H,m); 3.44 (1H,t), J = 1.9 Hz; 6.15 (2H,d), J = 1.9 Hz] und dem UV-Spektrum [in n-Hexan: 321(3.863)



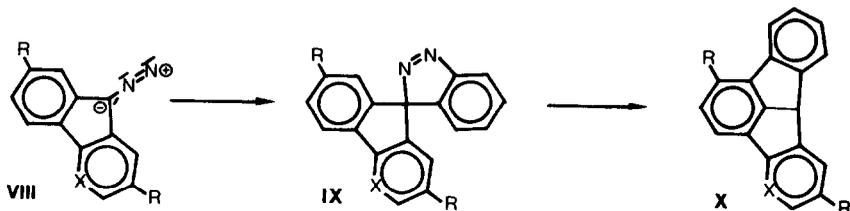
306 (3.870), 278 (3.895), 256 (4.801), 247 (4.618) nm ($\log \epsilon$)]. Die längstwellige UV-Absorption entspricht in Lage und Intensität einem Fluorenyliden-Chromophor. In Äthanol/Natriumäthanolat geht IIb teilweise, in DMSO/Natriumäthanolat vollständig in das rote Carbanion (VI, Na^\ominus anstelle von Li^\ominus) über [$\lambda_{\text{max}} = 500$ (3.58), 361 (4.02), 333 (4.36) nm ($\log \epsilon$)]. Mit Phenyllithium in Benzol liefert IIb eine gelbe kristalline Lithiumverbindung (VI), deren rasche Protonierung mit überschüssigem Eisessig nicht zum 9bH-Cyclopent[j.k]fluoren (IIa), sondern quantitativ zum 2H-Isomeren IIb zurückführt. Dieses Ergebnis überrascht insofern, als die nach der HMO-Theorie berechnete π -Elektronendichteverteilung für das Anion VI am C-Atom 9b einen höheren Wert ($q = 1.210$) ergibt als am C-Atom 2 ($q = 1.196$). Bei kinetisch kontrollierten Protonierungen von Carbanionen ergab sich in vergleichbaren Fällen eine Bevorzugung der Position mit höchster berechneter π -Elektronendichte⁹⁾.

Eine Erklärung für diesen Befund könnte der außergewöhnlich große Unterschied in der thermodynamischen Stabilität der Isomeren IIa und IIb geben, der sich in den berechneten Gesamt- π -Elektronenenergien widerspiegelt (IIa: 2.28 β , IIb: 1.86 β)¹⁰⁾. Dieser Differenz entsprechend, ist für IIb eine wesentlich niedrigere Acidität zu erwarten als für IIa. Die spektralphotometrische Bestimmung des auf Wasser bezogenen pK-Werts in $\text{DMSO/C}_2\text{H}_5\text{OH/C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ¹⁰⁾ ergab pK = 16.9. Demnach ist IIb um ca. 4 Zehnerpotenzen acider als Fluoren und um ca. 3 Zehnerpotenzen weniger acid als Fluoraden. Diese Abstufung in den pK-Werten steht in vollem Einklang mit HMO-Berechnungen¹⁰⁾, nach denen der π -Elektronenenergie-Gewinn beim Übergang der Kohlenwasserstoffe in die Carbanionen in der Reihe Fluoren, IIb und III stark zunimmt (1.52, 1.86 und 2.12 β).

Die Reaktivität des mit dem Pentalen-System zweifach anellierten Benzolrings spiegelt sich in dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung von IIb mit Pd/BaSO_4 in Dioxan wider. Diese führt in glatter Reaktion (4 Moläquivalente in 30 Min. bei Raumtemperatur) zu einem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ vom Fp. 14-15°C. Nach den spektroskopischen Daten [NMR (in CCl_4): $\tau =$ ca. 2.96 (4H,m); 6.38 (1H,t), $J =$ ca. 7 Hz¹¹⁾; 6.70 (1H,t), $J =$ ca. 7 Hz; 7.27 (1H,q), $J =$ ca. 8 Hz¹¹⁾; 7.55-9.40 (1H,m).- UV-Spektrum (in n-Hexan): 275 (3.274), 267 (3.174), 263 (2.976) nm ($\log \epsilon$)] handelt es sich dabei um 1.2a.3.4.5.5a.9b.9c-Octahydro-2H-cyclopent[j.k]-

fluoren (VII). 1.9-Dialkyl-fluorene sind unter vergleichbaren Bedingungen nicht hydrierbar.

Auf dem beschriebenen Syntheseweg lassen sich in guten Ausbeuten (bis 60% d. Th., bezogen auf Diazofluorene) auch substituierte Fluoradene gewinnen^{12,13}:



VIIIa: Fp. 121.5°

b: 145.5°

c: 55-59°

IXa: Fp. 202-203°

b: 160-161°

c: 162-164°

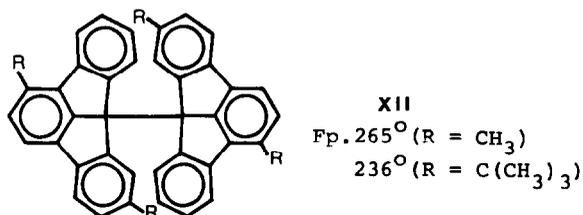
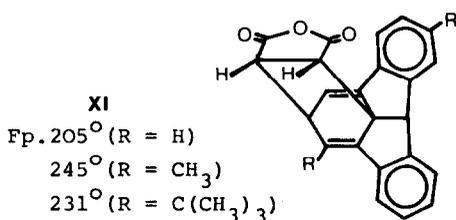
Xa: Fp. 114-116°

b: 201-202°

c: 255-257°

a: R = CH₃, X = -CH=; b: R = C(CH₃)₃, X = -CH=; c: R = H, X = -N=

Die Struktur der Verbindungen VIII-X⁸⁾ wurde durch ihre Spektren eindeutig gesichert. Die Dialkylfluoradene Xa-b nehmen - wie das Fluoraden²⁾ - bei der katalytischen Hydrierung 3 Moläquivalente Wasserstoff unter Bildung der entsprechenden 1.2.3.3a.11b.11c-Hexahydro-fluoradene auf. Bisher noch nicht beobachtet wurde die Diels-Alder-Reaktion der Fluoradene mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol zu den Addukten XI¹⁴⁾, eine Reaktion, die auch das nicht substituierte Fluoraden eingeht. Die Struktur der Addukte XI folgt aus den NMR-Spektren; z.B. zeigt das NMR-Spektrum von XI (R = H) [in DMSO/Aceton: τ = 2.04-2.81 (8H,m); 3.30 (1H,d), J = 5.5 Hz; 3.35 (1H,d), J = 5.5 Hz; 4.81 (1H,s); 5.57 (1H,dt), J = 5.5 bzw. 2.8 Hz; ca. 4.34 (2H,m)], daß die Addition an dem zweifach anellierten Benzolring (8 Aromatenprotonen) in den Positionen 2 und 11c (Dubletts der olefinischen Protonen an C-1 und C-3 mit typischem Wert der ³J-Kopplungskonstanten mit dem Proton an C-2) erfolgt.



Unter den synthetisierten Fluoradenen ist das 1.6-Di-tert.-butyl-Derivat Xb wegen seiner raumerfüllenden Gruppen von besonderem Interesse. Die Entladung seines Anions mit K₃Fe(CN)₆ in DMSO lieferte in praktisch quantitativer Ausbeute 1.1'.6.6'-Tetra-tert.-butyl-[7b.7b']-difluoradenyl in Form eines 6:1-Gemischs der beiden möglichen diastereomeren Formen. Mit der angegebenen Struktur eines eingeebneten Hexaphenyläthans stehen alle analytischen Daten in Einklang, insbesondere die dampfdruckosmometrische Bestimmung des Molgewichts (MG: 690), das Massenspektrum

(Molpeak: 702) und das NMR-Spektrum [in CDCl_3 : $\tau = 2.20-3.40$ (18H,m); 8.49 (15.4H, s); 8.67 (2.6H,s); 8.77 (2.6H,s); 8.75 (15.4H,s)], das bei einem Intensitätsverhältnis von Aromaten- zu Aliphatenprotonen von 1:2 vier tert.-Butyl-Signale mit paarweise gleicher Intensität, jedoch keine Signale im olefinischen Bereich aufweist.

Das Dimere XII[R = C(CH₃)₃] zeigt beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln keine Tendenz zur Dissoziation in Radikale. Offenbar sind die raumerfüllenden Gruppen noch zu weit von dem Zentrum, über das die Dimerisierung erfolgt, entfernt. Versuche zur Synthese von in 7-Stellung substituierten Fluoradenen und entsprechenden Dimeren sind im Gange.

Literatur

- Vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Heidelberg, April 1972. - Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- (1) Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, D-1 Berlin 33, Thielallee 63/67.
- (2) H.Rapoport und G.Smolinsky, J.Amer.chem.Soc. 82, 934 (1960).
- (3) G.Baum, R.Bernard und H.Shechter, J.Amer.chem.Soc. 89, 5307 (1967).
- (4) A.Streitwieser jr., Tetrahedron Lett. 1960, 23.
- (5) P.Eilbracht und K.Hafner, Angew. Chem. 83, 802 (1971).
- (6) B.L.McDowell und H.Rapoport, J.Org.Chemistry 37, 3261 (1972); die Autoren geben auch eine Synthese für ein Gemisch IIa/IIb im mg-Maßstab auf einem anderen Weg an. Ein Vergleich mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Produkt ist aufgrund der von den Autoren angegebenen Daten nicht möglich, zum Teil weichen die Eigenschaften unseres Produkts erheblich von denen des beschriebenen Gemischs ab.
- (7) D.Rewicki und Ch.Tuchscherer, Angew. Chem. 84, 31 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 44 (1972).
- (8) Alle beschriebenen Substanzen lieferten korrekte Analysen und Molgewichte.
- (9) R.Kuhn und D.Rewicki, Tetrahedron Lett. 1965, 3513.
- (10) H.Fischer und D.Rewicki, Progr. in Org. Chem. 7, 116 (1968).
- (11) Die Signale sind durch weitere Kopplung zusätzlich aufgespalten bzw. verbreitert.
- (12) Im Prinzip folgten wir einem von Shechter und Mitarbeitern³⁾ in anderem Zusammenhang aufgefundenen, aber praktisch unbeachtet gebliebenen Syntheseweg.
- (13) Unter Mitarbeit von Dipl.-Chemiker K.Roth.
- (14) Unter Mitarbeit von D.Blađauski.