

1H-3,8-METHANO-CYCLOPROPA[10]ANNULEN

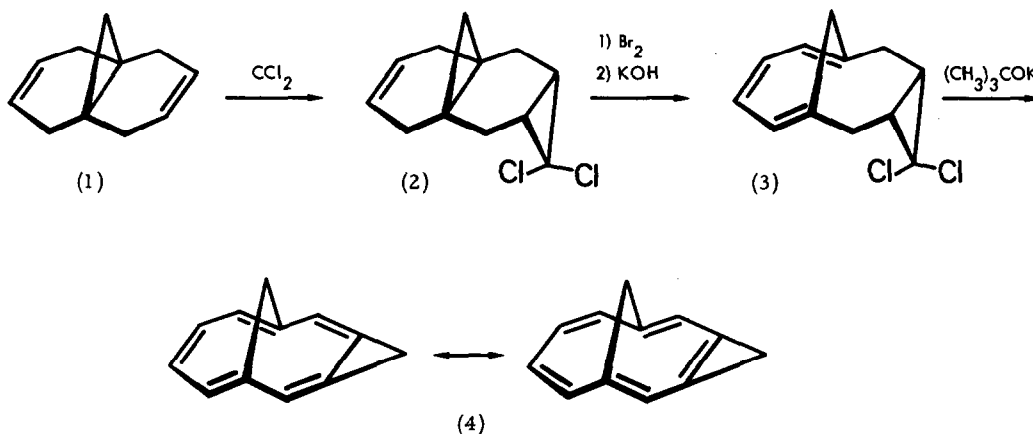
E. Vogel und J. Sombroek

Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln

5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

(Received in Germany 11 March 1974; received in UK for publication 20 March 1974)

Benzocyclopropen wurde erstmals im hiesigen Arbeitskreis durch Thermolyse der Diels-Alder-Addukte von 1,6-Methano-[10]annulen und Acetylendicarbonsäureester bzw. Dicyanacetylen gewonnen [1]. Inzwischen konnte der Zugang zu diesem interessanten Benzocycloalken durch eine einfache Synthese von Billups [2] – die Dehydrohalogenierung von 7,7-Dichlorbicyclo[4.1.0]hepten-(3) mit Kalium-tert.-butanolat – wesentlich verbessert werden. Analog dem Benzocyclopropen wurde kürzlich auch das Naphtho[b]cyclopropen dargestellt [3]. Unter Anwendung des Billups' schen Reaktionsprinzips gelang uns jetzt eine ergiebige Synthese des 1H-3,8-Methano-cyclopropa[10]annulens (4), eines Kohlenwasserstoffs, der sich als nützliches Synthon für die Präparierung zahlreicher bislang nicht oder nur schwer erhältlicher Annulen-Verbindungen erweist.



Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecadien-(3,8) (1) liefert bei der Umsetzung mit Chloroform und Kalium-tert.-butanolat bevorzugt das Monoaddukt (2) (Fp = 45-46°C; Ausb. 37 %; 78 % bez. auf umgesetztes Dien) mit anti-Anordnung der beiden Cyclopropanringe. Behandelt man (2) mit einem Mol Brom (-78°C) und unterwirft das hierbei gebildete Dibromid (Fp = 140°C;

Ausb. 93 %) der Dehydrohalogenierung, so resultiert (3) ^[4] (Fp = 98°C; Ausb. 88 %), dessen Cycloheptatrien-Struktur durch die Spektren belegt ist. Die Dichlorverbindung (3) ergibt bei der Einwirkung von Kalium-tert.-butanolat (6-facher Überschuß) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur in bemerkenswert glatter Reaktion schwach-gelbes 1H-3,8-Methano-cyclopropa[10]annulen (4) vom Kp = 65-67°C/0.1 Torr (Ausb. 81 %), das sich auf diesem Wege unschwer im 50-100 g-Maßstab präparieren läßt. Der Kohlenwasserstoff neigt relativ stark zur Polymerisation, so daß eine umgehende Weiterverarbeitung zweckmäßig ist.

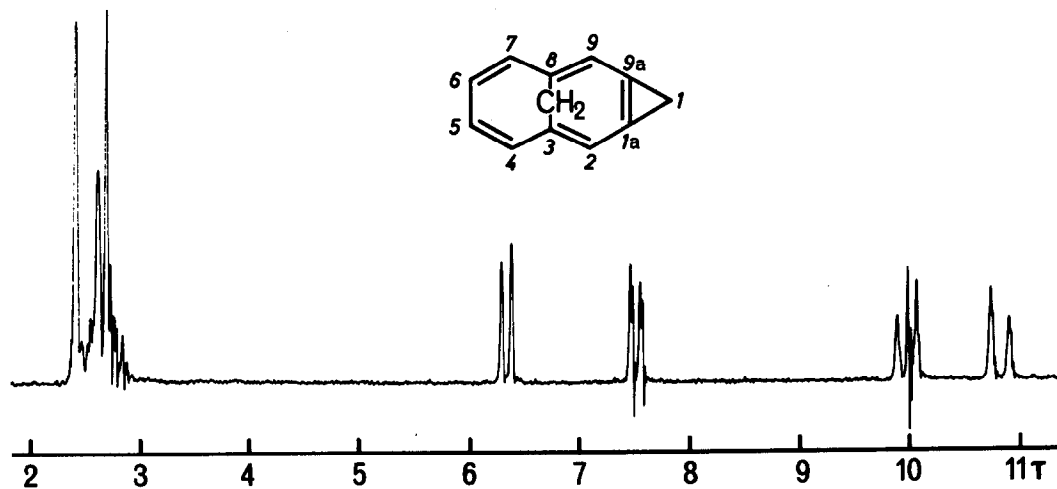
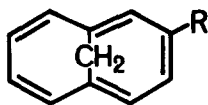


Abb. 1: 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 1H-3,8-Methano-cyclopropa[10]annulen (4) in CCl₄ (TMS als interner Standard)

Wie aus den Spektren von 1H-3,8-Methano-cyclopropa[10]annulen (4) hervorgeht, besitzt die Verbindung ungeachtet ihrer hohen chemischen Reaktivität ein delocalisiertes 10 π -Elektronensystem. Das NMR-Spektrum von (4), das in Abb. 1 wiedergegeben ist, zeigt für die vinylicchen Protonen ein Singulett bei $\tau = 2.6$ (H-2, H-9) sowie ein AA'BB'-System mit $\tau_A = 2.7$ (H-4, H-7) und $\tau_B = 2.9$ (H-5, H-6) ($J_{4,5} = J_{6,7} = 8.4$ Hz, $J_{5,6} = 9.8$ Hz), für die Brücken-Protonen ein AB-System bei $\tau = 9.98$ und 10.82 ($J = 10.0$ Hz) und für die Dreiring-Protonen ein weiteres AB-System bei $\tau = 6.46$ und 7.60 ($J = 5.5$ Hz). Dieses Spektrum weist im Rahmen der Vergleichsmöglichkeiten unverkennbare Verwandtschaft mit dem NMR-Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulens ^[5] auf. Auch das UV-Spektrum von (4), in dem Hauptabsorptionsbanden bei $\lambda = 268$ ($\epsilon = 73\,500$), 302 ($11\,800$), 377 ($1\,070$, Schulter), 387 ($1\,370$), 396 ($1\,370$) und 406 nm (780) (in Dioxan) erscheinen, ist vom gleichen Typ wie das des Stammkohlenwasserstoffs. Im IR-Spektrum (in CCl₄/CS₂) von (4) tritt bei 1633 cm⁻¹ eine der "aromatischen Doppelbindung" zuzuordnende scharfe Bande auf.

Die vorliegenden spektralen Befunde machen deutlich, daß sich (4) und 1,6-Methano-[10]-

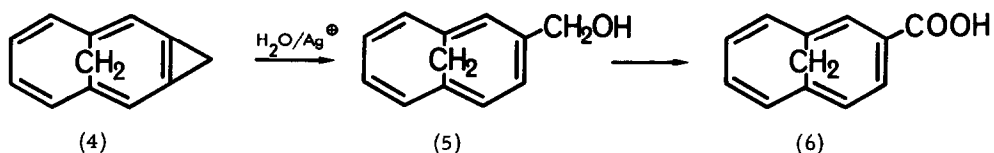
Tab.: Physikalische Daten der 3-substituierten 1,6-Methano-[10]annulene



R	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	UV λ_{\max} [nm] (ϵ)	60 MHz- ¹ H-NMR (τ) [ppm] (TMS als interner Standard)
CH ₂ OH	hellgelbe Flüssigkeit 125-127/0.01	259 (72 200), 298 (6 600), 363 (220), 371 (215), 380 (185, Sch), 402 (103) (Dioxan)	2.5-3.1 (m, 7 H), 5.33 (s, 2 H), 7.22 (s, 1 OH), 10.42 (s, 2 H) (CDCl ₃)
CHO	gelbe Flüssigkeit 117-119/0.05	272 (54 300), 321 (9 850), 387 (685, Sch), 398 (805), 407 (825), 417 (590, Sch) (Dioxan)	0.03 (s, CHO), 2.02 (s, H-2), 2.15-3.05 (m, 6 H), 10.25 (s, 2 H) (CDCl ₃)
COOH	blaßgelbe Kristalle 148-149	266 (61 550), 313 (8 150), 380 (520, Sch), 391 (603), 401 (612), 410 (430, Sch) (Dioxan)	-2.16 (s, COOH), 1.63 (s, H-2), 2.01 (d, H-4, J _{4,5} = 9.5 Hz), 2.37-3.12 (m, 5 H), 10.22 (s, 2 H) (CDCl ₃)
CO ₂ CH ₃	blaßgelbe Kristalle 36-37	265 (64 300), 312 (8 300), 370 (400, Sch), 380 (480, Sch), 391 (570), 401 (590), 411 (410) (Cyclohexan)	1.83 (s, H-2), 2.18 (d, H-4, J _{4,5} = 9.4 Hz), 2.50-3.27 (m, 5 H), 6.16 (s, CH ₃), 10.35 (s, 2 H) (CCl ₄)
NH ₂	gelbe Flüssigkeit 114-115/0.03	272 (46 300), 326 (7 700), 398 (1 310, Sch), 403 (1 350), 414 (1 170, Sch), 426 (625, Sch) (Cyclohexan)	2.50-3.45 (m, 5 H), 3.71 (s, H-2), 3.84 (d, H-4, J _{4,5} = 9.0 Hz), 6.50 (s, NH ₂), 10.27 (d, J = 9.0 Hz), 10.45 (d, J = 9.0 Hz) (CCl ₄)

annulen bezüglich der Natur ihrer 10 π -Elektronensysteme nicht nennenswert unterscheiden, obwohl der Dreiring in (4) die Bindungswinkel und Bindungslängen im 1,6-Methano-[10]annulen-Gerüst merklich verändert haben dürfte.

1H-3,8-Methano-cyclopropa[10]annulen (4) erfährt unter dem katalytischen Einfluß von Ag^{\oplus} -Ionen in Wasser/Dioxan rasche Hydrolyse zum 3-Hydroxymethyl-1,6-methano-[10]annulen (5) (Ausb. 70 %) [6], von dem aus sich eine Vielzahl in 3-Stellung substituierter 1,6-Methano-[10]annulene erschließt. Auf dem Wege über 1,6-Methano-[10]annulen sind derartige Verbindungen, von Ausnahmen abgesehen, kaum zugänglich, da der Kohlenwasserstoff durch elektrophile Agentien bevorzugt in 2-Stellung angegriffen wird.



1,6-Methano-[10]annulen-3-carbonsäure (6), die u. a. im Hinblick auf die Darstellung der 3-Amino- und 3-Hydroxyderivate des 1,6-Methano-[10]annulens interessierte, läßt sich nunmehr leicht gewinnen, indem (5) mit Mangandioxid in Chloroform (Raumtemperatur) oxidiert und der dabei erhaltene Aldehyd anschließend mit Ag_2O behandelt wird (Ausb. (5) \rightarrow (6): 81 %). Unterwirft man (6) dem Curtius-Abbau, so isoliert man 3-Amino-1,6-methano-[10]annulen [7] (Ausb. 30 %), das neben dem schon früher beschriebenen 2-Amino-1,6-methano-[10]annulen [8] das bisher einzige bekannte Amino-Derivat eines $[4n+2]$ Annulens mit $n > 1$ repräsentiert (zu den Eigenschaften der hier referierten neuen 3-substituierten 1,6-Methano-[10]annulene siehe vorstehende Tabelle).

LITERATUR

- [1] E. Vogel, W. Grimme und S. Korte, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3625.
- [2] W. E. Billups, A. J. Blakeney und W. Y. Chow, *Chem. Comm.* **1971**, 1461.
- [3] W. E. Billups und W. Y. Chow, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 4099 (1973).
- [4] J. Reisdorff und E. Vogel, *Angew. Chem.* **84**, 208 (1972).
- [5] E. Vogel und H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); H. Günther, *Z. Naturforschg.* **20b**, 948 (1965).
- [6] Zur Chemie von Benzocyclopropenen, siehe die Zusammenfassung von B. Halton, *Chem. Rev.* **73**, 113 (1973).
- [7] Nach Versuchen mit Dipl.-Chem. H. Schmitz.
- [8] E. Vogel, W. Schröck und W. A. Böll, *Angew. Chem.* **78**, 753 (1966).