

## 4,5-NAPHTHOCYCLOHEPTATRIENYLIDEN. - REAKTIONEN, SELEKTIVITÄT, MULTIPLIZITÄT

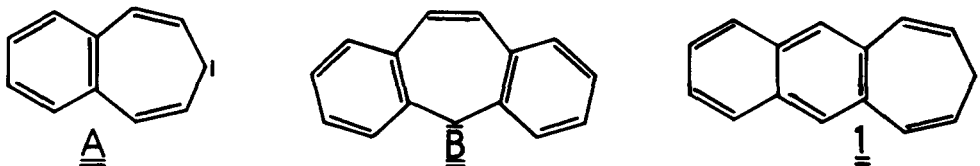
A. Hackenberger und H. Dürr\*

Fachbereich 14 - Organische Chemie der Universität des Saarlandes

6600 Saarbrücken/Germany

Summary: For the first time it has been possible to study reactions, selectivity and multiplicity of a benzoannulated tropyliene like 1.

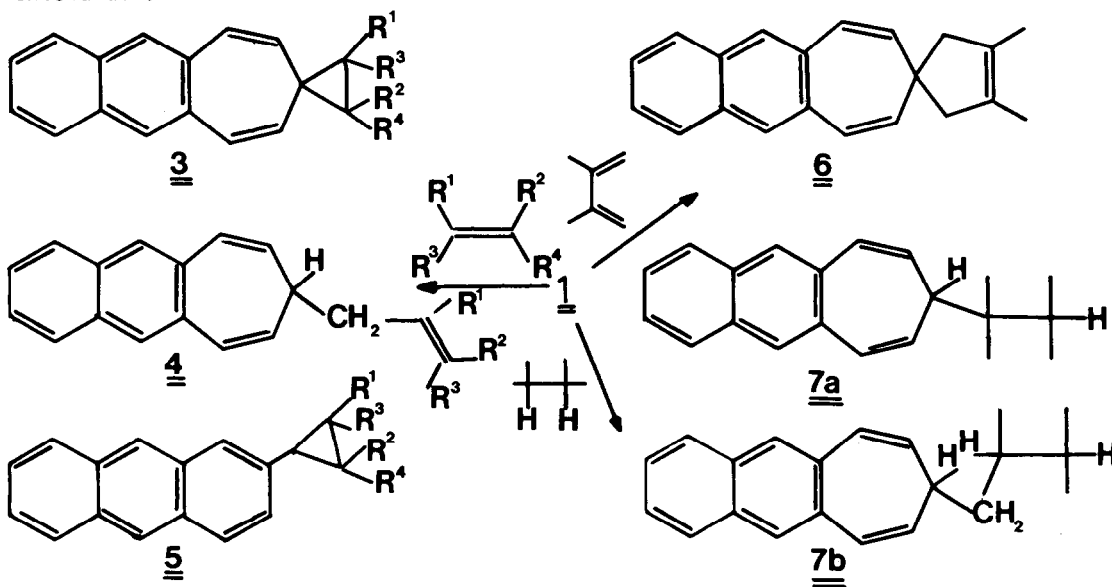
Das Cycloheptatrienyliden hat als typisches 4n-Cycloalkencarben nucleophilen Charakter<sup>1,2</sup>. Seine benzoannulierten Derivate dagegen besitzen diese für normale Carbene ungewöhnliche Eigenschaft nicht mehr. So geht das Monobenzocycloheptatrienyliden A, das in  $\alpha$ -Stellung zum Carbenzentrum eine "freie" Doppelbindung aufweist, eine Carben-Carben-Umlagerung ein, während das Dibenzo[a,d]cycloheptatrienyliden B wie ein simples Arylcarben reagiert<sup>3</sup>.



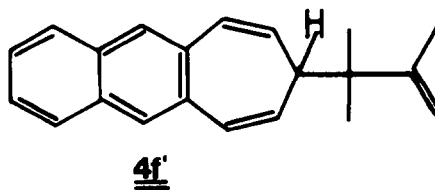
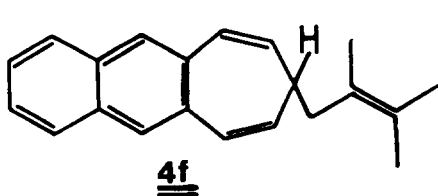
Carben-Carben-Umlagerungen vom Typ A zu Naphthylcarben A' wurden in Bezug auf die auftretenden Zwischenstufen und das Reaktionsverhalten der Arylcarbene sehr eingehend von W.M. Jones untersucht<sup>4</sup>. Wegen der hohen Umlagerungstendenz konnten insbesondere Selektivität und Multiplizität der Systeme vom Typ A bisher noch nie studiert werden. Als geeignetes Modellsystem für das aus synthetischen Gründen unbekanntes [15]-Annulienyliden wählten wir das Naphthocycloheptatrienyliden 1 aus. Bei weitgehender Delokalisierung der Elektronen sollte in 1 die typische Carben-Umlagerung weitgehend unterbleiben, sodaß erstmals die Eigenschaften eines annulierten Tropyliens überprüfbar werden sollten.

In der vorliegenden Arbeit wird über 1.) Reaktionen von 1 mit elektronenreichen und -armen Olefinen, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 2,3-Dimethylbutan und 2.) erstmals über gezielte Selektivitäts- und 3.) Multiplizitätsstudien an einem benzoannulierten Tropyliiden wie 1 berichtet. Das Carben 1 wurde photochemisch (Hanovia 450 W, Filter:

$\lambda > 345\text{nm}^*$ ) aus dem Na-Salz des Naphthotropontosylhydrazons 2 in Olefinen, Diolefinen und Dimethylbutan erzeugt. Chromatographie des Photolysates lieferte dabei sowohl Cycloaddukte 3 als auch Insertionsprodukte 4 des Naphthocycloheptatrienylidens (Schema 1). Die Addukte des umgelagerten Anthranylcarbens waren nur als Nebenprodukte entstanden.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausbeute [%]			A/I
					<u>3</u> (Schmp.)	<u>4</u> (Schmp.)	<u>5</u> (Schmp.)	
a	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-	-	30(122°)	1 (168°)	0/100
b	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	-	-	70/30
c	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	32(105°)	-	-	100/0
d	H	H	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	-	-	-	58/42
e	CH <sub>3</sub>	H	H	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	-	-	65/35
f	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	15	-	0/100
g	H	H	H	OEt	30(90°)	-	-	-
h	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	10(161°)	-	1,5(162°)	-
i	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	21(141°)	-	-	-



Die Struktur der Cycloadditionsprodukte 3 bzw. Insertionsprodukte 4 folgt aus den spektroskopischen Daten. Als Beispiel seien die Werte von 3h sowie 4a angegeben:

3d:  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (ppm) 7,87-7,30 (m, 6H), 6,63 (d, 2H,  $J_{12} = 12$  Hz), 5,53 (d, 2H), 3,70 (s, 6H), 2,63 (s, 2H);

IR(KBr) 3060, 3020, 2960, 1715  $\text{cm}^{-1}$ ; MS(m/e) 334( $\text{M}^+$ ), 275( $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 216( $\text{M}^+ - 2x \text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

4a:  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (ppm) 7,88-7,36 (m, 6H), 6,78 (d, 2H,  $J_{12} = 11$  Hz), 6,08-5,79 (dd, 2H,  $J_{12} = 11$  Hz,  $J_{12} = 5,5$  Hz), 5,8 (m, 2H), 3,00-2,65 (m, 1H), 2,50-2,22 (m, 1H), 2,17-1,13 (m, 6H);

IR: (KBr) 3050, 3010, 2920, 2860, 880, 740  $\text{cm}^{-1}$ ; MS(m/e) 272( $\text{M}^+$ ), 191 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9$ ).

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, reagiert Carben 1 sowohl mit elektronenreichen Olefinen (Addukte 3c-g) als auch mit elektronenarmen (Addukte 3h,i). Der nucleophile Charakter des Cycloheptatrienylidens geht also durch den Naphthoannelanden verloren. Das folgt aus einem Konkurrenzexperiment, bei dem Carben 1 in einem äquimolaren Gemisch aus 2-Methyl-1-buten/Ethoxy-ethylen erzeugt wird. Das Addukt 3g aus 1 und dem elektronenreichen Vinyläther bildet sich dabei bevorzugt. Mit Olefinen, die allylischen Wasserstoff besitzen, entstehen, bedingt durch sterische Hinderung an der Doppelbindung, Addukte, Insertionsprodukte oder Gemische <sup>6</sup>. In der Tabelle ist das Verhältnis von Addition zu Insertion (A:I) für verschiedene Olefine angegeben.

Im Gegensatz zum Cycloheptatrienyliden und Benzocycloheptatrienyliden, bei denen keine Insertion in gesättigte C-H-Bindungen beobachtet wurde <sup>4</sup>, bildet 1 beim Bestrahlen in 2,3-Dimethylbutan ein Gemisch der Insertionsprodukte 7a,b (7%). Das Insertionsverhältnis betrug hierbei  $3^0/1^0 = 6,8$ , d.h. 1 ist als relativ reaktives Carben anzusehen.

**Multiplizität:** Zum Nachweis des Spinzustandes von 1 wurden drei verschiedene Experimente durchgeführt: 1.) 1 addierte sich an cis- bzw. trans-4-Methyl-2-penten nicht-stereospezifisch (NMR). 2.) In einem Konkurrenzversuch in 2-Methyl-1-buten/2,3-Dimethyl-1,3-butadien (1:1) reagierte 1 bevorzugt mit dem Dien ( $6/3c = 20:1$ ). 3.) Die Insertion von 1 in die allylische C-H-Bindung des Tetramethylethylens lieferte zwei Insertionsprodukte 4f und 4f' ( $4f:4f' = 7:5$ ). Dies kann nur durch einen für Triplet-Carbene charakteristischen Abstraktions-Rekombinations-Mechanismus erklärt werden, in dessen Verlauf ein mesomeriestabilisiertes Allylradikal entsteht.<sup>7</sup>

Diese Resultate beweisen, daß sich  $\underline{\underline{1}}$  wie ein typisches Triplettcarben verhält.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß:

- 1) Erstmals das Studium der Elektronenkonfiguration eines nichtumgelagerten Benzocycloheptatrienylidens im Falle von  $\underline{\underline{1}}$  mit chemischen Methoden möglich war;
- 2) ein benzoanneliertes Tropyliiden wie  $\underline{\underline{1}}$  erstmals eindeutig als Triplett-Spezies charakterisiert werden konnte, das direkten Abfangtechniken zugänglich ist;
- 3) die Carben-Carben-Umlagerung auf den Restanteil der Singulett-Spezies von  $\underline{\underline{1}}$  zurückzuführen ist;
- 4)  $\underline{\underline{1}}$  ein typisch intermolekular reagierendes Cycloalkenyliden darstellt, das im Unterschied zum nucleophilen Tropyliiden eindeutige elektrophile Eigenschaften aufweist und
- 5)  $\underline{\underline{1}}$  mit geringer Selektivität sowohl Additions- als auch Insertionsreaktionen eingeht

#### LITERATUR

- 1) W.M. Jones und C.L. Ennis, J. Am. Chem. Soc. 89, 3069 (1967).
  - 2) T. Mukai, J.J. Nakasawa und K. Jacob, Tetrahedron Letters 1968, 565.
  - 3) S.J. Muralaski, J. Montani und M. Nishino, Tetrahedron 27, 5131 (1971).
  - 4) K.E. Krajca, J. Mitsuhashi und W.M. Jones, J. Am. Chem. Soc. 94, 3661 (1972).
  - 5) Alle Verbindungen ergaben korrekte Analysen.
  - 6) Die Gemische fielen als Öle an.
  - 7) W.J. Baron, M.E. Hendrick und M. Jones jr., J. Am. Chem. Soc. 95, 6286 (1973).
- (Received in Germany 10 September 1979)