

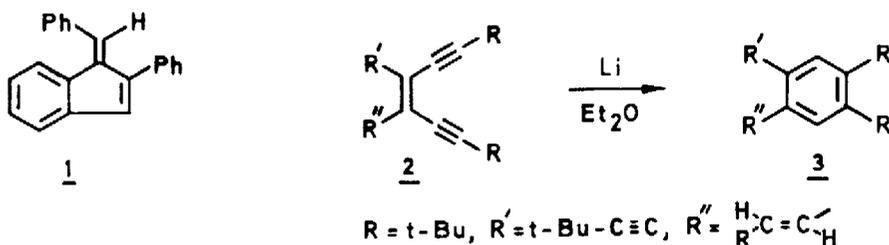
REDUKTIVE CYCLISIERUNGEN AM (Z)-3-HEXEN-1,5-DIIN-SYSTEM -
 ZUR DARSTELLUNG DES 2,3,6,7-TETRA-TERT-BUTYLNAPHTHALINS

H. Hauptmann* und M. Mader

Chemisches Institut der Universität Regensburg

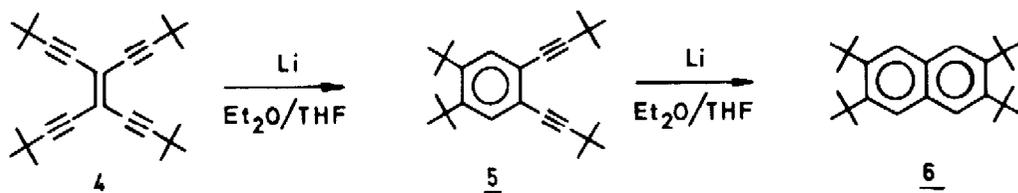
Summary: The o-diethynylbenzene 5 and the 2,3,6,7-tetra-tert-butyl-naphthalene 6 are derived from 4 resp. 5 by reductive cyclization reactions with lithium or lithium(dilithium) naphthalenide.

Reduktive Cyclisierungen von (Z)-3-Hexen-1,5-diinen bzw. strukturverwandten Verbindungen mit Elektronendonatoren wie Lithium oder Naphthalin-lithium kennt man vom o-Bis(phenylethynyl)-benzol, das mit diesen Reagentien nach hydrolytischer Aufarbeitung das Benzofulven 1 ergibt [1] sowie von 2, das mit Lithium in Ether zum Benzolderivat 3 reagiert [2].



Daß die Art des Ringschlusses (zum Fulven- bzw. Benzolsystem) von den terminalen Acetylen-substituenten abhängt, zeigen die folgenden Untersuchungen zu Cyclisierungsreaktionen des 3-Hexen-1,5-diins 4 und des o-Diethynylbenzols 5 mit Lithium und Naphthalin-lithium bzw. -dilithium.

4 [3] setzt sich mit überschüssigem Lithium in Ether/THF bei Raumtemperatur in 48 Stdn. über die Zwischenstufe des o-Diethynylbenzols 5 zum 2,3,6,7-Tetra-tert-butyl-naphthalin 6 um (Ausb. 21 %, Fp 253-255 °C; MS: 352, M⁺ (100 %); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,58 (s, 36H), 7,75 (s, 4H); UV (Hexan): λ_{max} (log ε) = 270 (3,66), 237 (5,10), 232 nm Sch (4,95)).

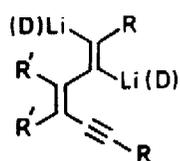


Die Zwischenstufe der Bildung von 6, das o-Diethynylbenzol 5, erhält man in 12 % Ausbeute, wenn die Reaktion nach 24 Stdn. abgebrochen wird. 5 selbst reagiert mit Lithium in Ether/THF in 43 % Ausbeute zum Naphthalin 6 (zu einer günstigeren Darstellung von 5 s. [2]).

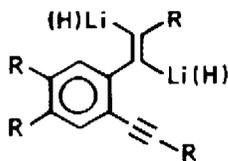
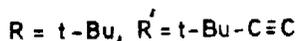
Wird 4 in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit Moläquiv. Lithium in Gegenwart von Naphthalin (Naphthalin-lithium [4] als Elektronenüberträger) umgesetzt, so entsteht in rascher Reaktion (30 Min.) das Dianion 7; Deuterolyseprodukt ist 8 (43 % Ausb., [2,5]). Arbeitet man erst nach 24 Stdn. auf, so erhält man das o-Diethinylbenzol 5 (25 % Ausb.).

5 wird in Tetrahydrofuran bei -78°C durch 2 Moläquiv. Naphthalin-dilithium [4] zum Dianion 9 metalliert; Hydrolyseprodukt ist 3 (15 % Ausb., [2]). Bringt man die Lösung von 9 auf Raumtemperatur, so ist nach 12 Stdn. das Naphthalin 6 isolierbar (18 % Ausb.).

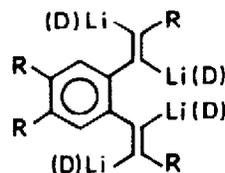
Mit 2 Moläquiv. Naphthalin-dilithium erfolgt Bildung des Tetraanions 10, dessen Deuterolyse zu 11 führt (12 % Ausb., [6]).



7(Li), 8(D)



9(Li), 3(H)



10(Li), 11(D)

Das Dianion 7 bzw. 9 kann als reaktive cyclisierende Zwischenstufe der Bildung von 5 bzw. 6 angesehen werden. Es ist jedoch, insbesondere bei den Reaktionen mit Lithium, nicht auszuschließen, daß auch Radikalanionen, die aus 4 bzw. 5 durch Übertragung eines Elektrons gebildet werden, für den Ringschluß verantwortlich sind.

Das 2,3,6,7-Tetra-tert-butyl-naphthalin 6 ist das erste Naphthalinderivat dieses Substitutionstyps mit tert-Butylresten. Es gehört zur Verbindungsklasse gespannter Aromaten durch sterische Hinderung vicinaler sperriger Reste [7]. Die Störung des aromatischen Systems von 6 äußert sich im Fehlen der Feinstruktur der langwelligen UV-Absorptionsbande (270 nm) im Vergleich zum 2,3,6,7-Tetramethylnaphthalin [8].

[1] H.W. Whitlock, Jr., P.E. Sandvik, L.E. Overman und P.B. Reichardt, *J.Org.Chem.* **34**, 879 (1969).

[2] H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1931.

[3] H. Hauptmann, *Angew.Chem.* **87**, 490 (1975); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **14**, 498 (1975).

[4] J. Smid, *J.Am.Chem.Soc.* **87**, 655 (1965); H.L. Hsieh, *J.Organomet.Chem.* **7**, 1 (1967).

[5] 8: Ausb. 37 %, Fp 205-207 $^{\circ}\text{C}$; MS: 352, M^+ (100 %); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.05$ (s,9H), 1.28 (s,18H), 1.32 (s,9H); IR (KBr): 2240, 2210 cm^{-1} (=C-D, C=C).

[6] 11: Fp 132-134 $^{\circ}\text{C}$; MS: 358, M^+ (100 %); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.13$ (s,18H), 1.52 (s,18H), 7.35 ppm (s,2H); UV (Hexan): λ_{max} (log ϵ) = 264 Sch (4,3 1), 241 nm (4,48); IR (KBr): 2210 cm^{-1} (=C-D).

[7] Übersicht: A. Greenberg und F.J. Liebmann, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York - San Francisco - London, 1978.

[8] W.L. Mosby, *J.Am.Chem.Soc.* **75**, 3348 (1953).

(Received in Germany 17 December 1979)