

DIMERISIERUNG VON BENZOCYCLOBUTEN ZU 1-ETHYL-9,10-DIHYDROPHENANTHREN
UNTER DEM EINFLUSS VON NATRIUM-KALIUM-LEGIERUNG IN TETRAHYDROFURAN

Adalbert Maercker* und Willi Berkulin
Institut für Organische Chemie der Universität Siegen
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

Peter Schiess
Institut für Organische Chemie der Universität Basel
St.-Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel

Abstract: Benzocyclobutene is cleaved by sodium-potassium alloy in THF at a $C_{\text{aryl}}-CH_2$ bond whereby in contrast to the corresponding reaction with lithium a dimeric product, 1-ethyl-9,10-dihydrophenanthrene, is formed.

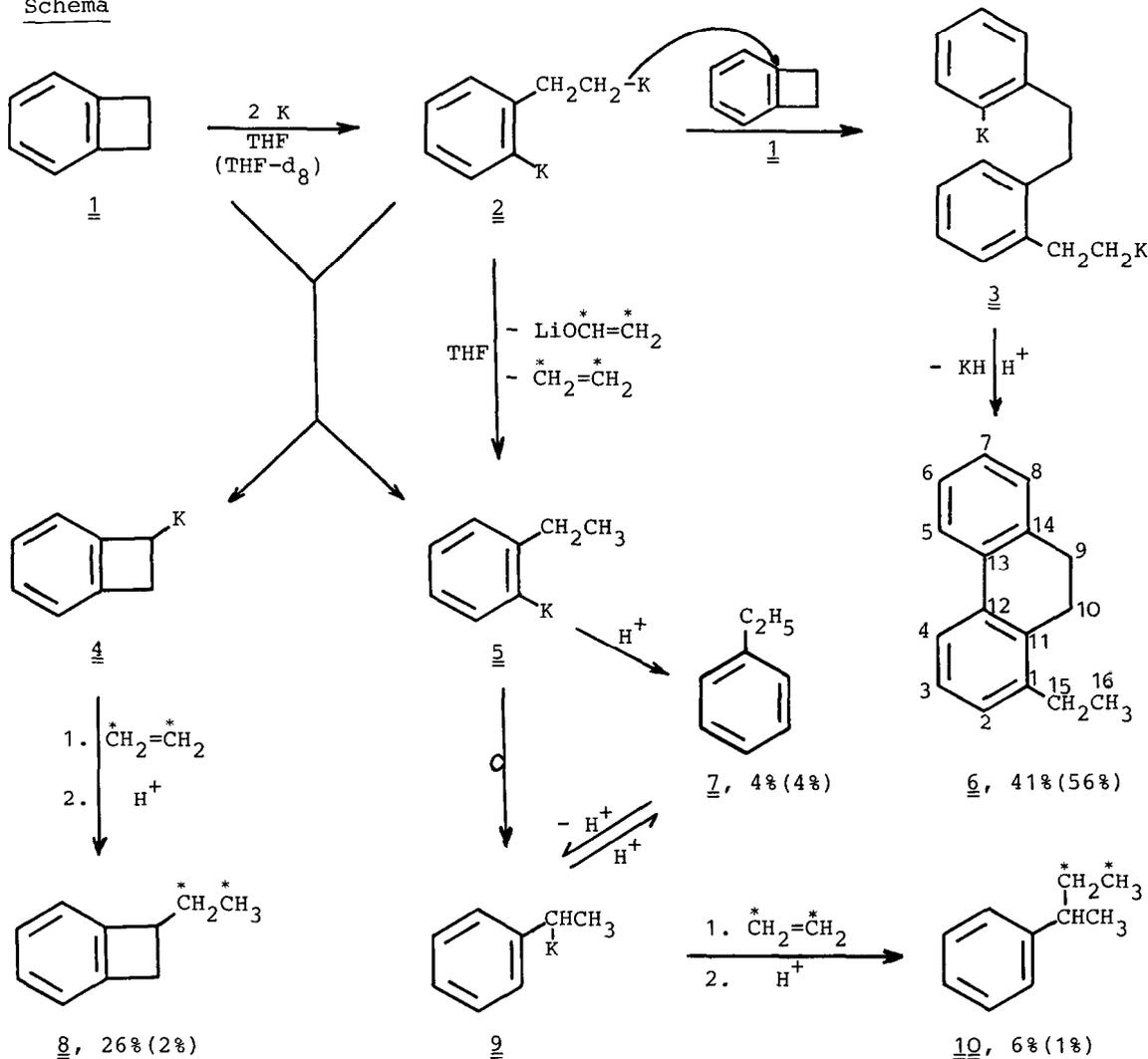
Bei der Umsetzung von Benzocyclobuten mit Lithiumpulver in Tetrahydrofuran (THF) erfolgt Öffnung des Vierrings, wobei interessanterweise eine $C_{\text{Aryl}}-CH_2$ -Bindung gespalten wird¹⁾. Die Reaktion verläuft allerdings sehr langsam, der Umsatz betrug nach vier Wochen bei Raumtemperatur nur 20%. Es lag daher nahe, anstelle von Lithium die reaktivere Natrium-Kalium-Legierung zu verwenden.

Rührte man 200 mg (1.9 mmol) Benzocyclobuten 1²⁾ mit 100 μ l Natrium-Kalium-Legierung vier Wochen bei Raumtemperatur in 2 ml THF und versetzte dann mit D_2O , so entstand das bisherige Hauptprodukt der Ansätze mit Lithium, Ethylbenzol 7 und dessen Folgeprodukt 10 nur in untergeordneten Mengen (vgl. Schema). Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgte mit Hilfe einer GC-MS-Kombination, angegeben sind die Relativausbeuten, der Umsatz betrug 37%. Deuterium konnte in keinem der Produkte nachgewiesen werden.

Hauptprodukt war mit 41% eine dimere Verbindung, bei der es sich nach dem Massenspektrum sowie den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit größter Wahrscheinlichkeit um 1-Ethyl-9,10-dihydrophenanthren 6 handelt³⁾. Neben 6 und den im Schema aufgeführten Reaktionsprodukten waren noch ethyliertes 6 und Reduktionsprodukte von 6 sowie einfach und zweifach ethylierte Reduktionsprodukte von 6 nachweisbar. Auch 8 und 10 wurden zum Teil noch einmal ethyliert.

Daß die Ethylgruppe in diesen Verbindungen tatsächlich aus dem Lösungsmittel stammt, konnte durch Verwendung von Perdeuteriotetrahydrofuran (THF- d_8) gezeigt werden (Relativausbeuten in Klammern, Umsatz nach vier Wochen: 92%). Die mit einem Stern markierten Kohlenstoffatome tragen in diesem Falle jeweils zwei Deuteriumatome. Wegen des Isotopieeffektes wird das THF- d_8 jedoch wesentlich langsamer zersetzt⁴⁾, so daß weniger Ethylen zur Verfügung steht und die Ethylierungsreaktionen stark zurückgedrängt werden (< 5%). Neben den im Schema aufgeführten Reaktionsprodukten konnten nur noch Reduktionsprodukte (35%) des 1-Ethyl-9,10-dihydrophenanthrens 6 nachgewiesen werden, nicht dagegen ethyliertes 6 oder ethylierte Reduktionsprodukte von 6, wie dies im 1. Ansatz der Fall war.

Schema



Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

References

- 1) A.Maercker, W.Berkulin und P.Schiess, *Angew.Chem.* **95**, 248 (1983); *Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.* **22**, 246 (1983).
- 2) P.Schiess, M.Heitzmann, S.Rutschmann und R.Stäheli, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4569.
- 3) ¹³C-NMR (CDCl₃): 145.6 (C1), 126.9 (C2), 128.4 (C3), 121.1 (C4), 125.5 (C5), 129.8 (C6), 127.5 (C7), 127.7 (C8), 29.1 (C9), 29.7 (C10), 136.7 (C11), 141.9 (C12), 144.1 (C13), 138.2 (C14), 26.1 (C15), 15.5 (C16).
- 4) A.Maercker und W.Theysohn, *Liebigs Ann.Chem.* **747**, 70 (1971).

(Received in Germany 5 January 1984)