

ZUM MECHANISMUS DER REAKTION VON ALKYLIIERTEN AROMATEN MIT DICHLORCARBEN

B. MÜLLER und P. WEYERSTAHL*

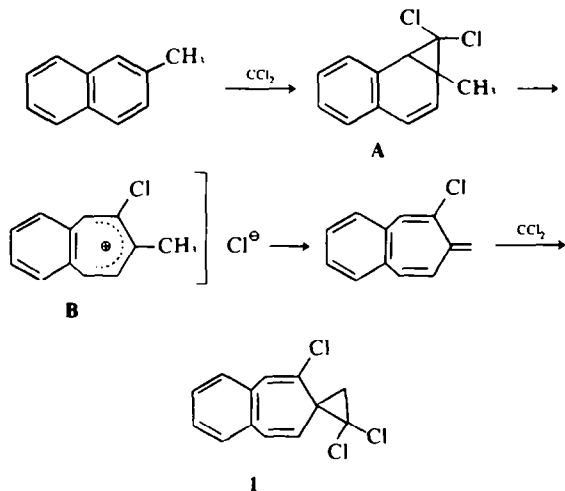
Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Germany

(Received in Germany 9 July 1975; Received in the UK for publication 9 October 1975)

Abstract—Tropylium halides (type B) are not stable. When trying to prepare these from 4 resp. 7 subsequent products are obtained. Makosza reaction of 4 gives the same product 1 as from 2-methyl naphthaline. Thus, B is an intermediate.

Zusammenfassung—Tropyliumhalogenide vom Typ B sind nicht stabil. Beim Versuch ihrer Darstellung aus 4 bzw. 7 werden Folgeprodukte erhalten. Die Makosza-Reaktion von 4 ergibt das gleiche Reaktionsprodukt 1 wie aus 2-Methyl-naphthalin. Damit wird B als Zwischenstufe bewiesen.

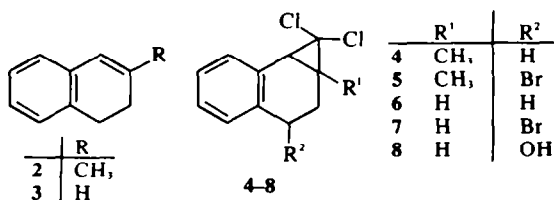
Für die Bildung der Spiroonatriene aus alkylierten Aromaten (z. B. 2-Methyl-naphthalin) haben wir den folgenden Mechanismus vorgeschlagen, den wir durch einige Experimente stützen konnten.¹



Zum weiteren Beweis sollten Verbindungen vom Typ A oder B auf unabhängigem Weg dargestellt und in die Dichlorcarben-Reaktion nach Makosza^{1,2} eingesetzt werden.

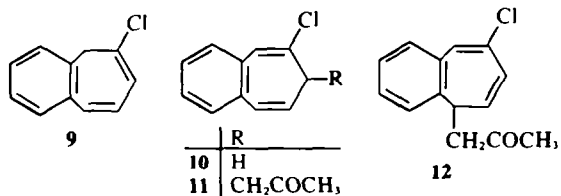
Dazu wurde aus 2-Methyl-3,4-dihydronaphthalin (2) das CCl₂-Addukt 4 und durch dessen Bromierung mit NBS 5 synthetisiert.

Da beim Versuch der HBr-Abspaltung aus 5 mit Hünig-Base zu A bzw. B rasch Polymerisation eintrat, wurde die Reaktionsweise dieses Verbindungstyps an der Modellsbstanz 7, die analog aus 1,2-Dihydronaphthalin (3) über 6 leicht zugänglich war, studiert.



Auch aus 7 wurden bei der HBr-Abspaltung mit Kalium-*tert*-butylat bzw. Hünig-Base bei verschiedenen Temperaturen nur harzartige Produkte isoliert. ¹H-NMR spektroskopisch¹ war kein Tropylium Salz nachweisbar. Wahrscheinlich bilden sich unter diesen Reaktionsbedingungen zwar die entsprechenden Tropyliumsalze, die jedoch als Chlorid bzw. Bromid instabil sind. Von Benzotropyliumsalzen ähnlicher Struktur sind bisher auch nur Perchlorate, Hexachloroantimonate³ und Hexachloroplatinate⁴ bekannt.

Durch Rühren einer ätherischen Lösung von 7 mit Kieselgel wurde glatt HBr abgespalten, jedoch stabilisierte sich das Zwischenprodukt durch Hydrid-Übertragung (wahrscheinlich aus dem Äther) zu einem Gemisch von 9 und 10, aus dem 9 chromatographisch rein erhalten wurde. 9 und 10 entstanden auch durch Reaktion von Naphthalin mit CCl₂.⁵ Die Struktur von 9 wurde durch die spektroskopischen Daten, vor allem die Spinsimulation des ABC-Systems der olefinischen Protonen bewiesen.



Die an ähnlichen Systemen mit Erfolg durchgeführte HBr-Abspaltung durch Erhitzen mit wässrigem Aceton⁶ führte im Falle von 7 zu einem trennbaren Gemisch der Verbindungen 8, 11 und 12. Dabei sind 11 und 12 wiederum durch ein Nucleophil stabilisierte Tropylium-Systeme.

Aus all diesen Versuchen ist zu folgern, dass Tropylium-Salze des Typs B zu instabil sind. Deshalb wurde 5 direkt in die Makosza-Reaktion eingesetzt und als einziges Reaktionsprodukt das Spiroonatrien 1 isoliert. Dabei dürfte die Norcaradien-Zwischenstufe A entweder gar nicht auftreten oder sich nach sehr kurzer Zeit zur Tropyliumstufe B umwandeln, da sonst in gewisser Menge das CCl₂-Addukt an die 3, 4-Doppelbindung als stabiles Endprodukt^{7,8} hätte isoliert werden müssen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparative Ausrüstung: Perkin-Elmer 257 (IR, in CCl_4), Varian A-60 D (NMR, in CCl_4 mit TMS als innerem Standard), Varian M-66 (MS, 70 eV), Beckman DK-2 A (UV, 20°C in Methanol, Bereich $\lambda = 200\text{--}360$ nm), Mettler FP-1 (Schmp.).

Die Eingabe der Daten für die Spinsimulation erfolgte durch eine Teletype in einen Varian 620i Computer. Das nach einem Programm der Fa. Varian berechnete Spektrum wurde über das Spektrosystem 100 als Interface durch das Varian-Spektrometer A-60 D ausgeschrieben.

1,1 - Dichlor - 1a - methyl - 1a,2,3,7b - tetrahydro - 1H - cyclopropa[a]naphthalin (4). 3,0 g (0,02 Mol) 2-Methyl-3,4-dihydronaphthalin (2), 10 ml Chloroform, 10 ml 50-proz. Natronlauge, und 0,3 g Triäthylbenzylammoniumchlorid (TEBAC) werden 3 h bei Raumtemp. gerührt, mit 50 ml Wasser verdünnt, mehrmals mit Äther extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen wird am Kugelrohr destilliert. Ausb. 4,4 g (93%), Sdp._{0,02} 80°C. ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (227,1) Ber. C, 63,45; H, 5,33; Cl, 31,22; Gef. C, 63,37; H, 5,29; Cl, 31,66%); NMR: δ 1,51 (s, 3H, CH_3), 1,8–2,2 (m, 2H, CH_2), 2,19 (s, 1H, Cyclopropyl-H), 2,5–2,8 (m, 2H, benzyl, CH_2), 6,85–7,1 ppm (m, 4H, Phenyl). UV: $\lambda = 225$ nm (Schulter), 268, 275. MS: *m/e* 226 (M^+ , 10), 211 ($\text{M}-\text{CH}_3$, 100), 191 ($\text{M}-\text{Cl}$, 80), 175 ($\text{M}-\text{CH}_2-\text{HCl}$, 15), 162 (22), 155 (27).

3 - Brom - 1,1 - dichlor - 1a - methyl - 1a,2,3,7b - tetrahydro - 1H - cyclopropa[a]naphthalin (5). 2,0 g (9 mMol) 4, 1,79 g (10 mMol) N-Brom-succinimid (NBS), 20 ml absol. CCl_4 und 50 mg Dibenzoylperoxid werden 10 Min. unter Rückfluss bei UV-Bestrahlung erhitzt. Danach wird vom Succinimid abfiltriert und CCl_4 abgezogen. Im Kühlschrank kristallisieren 1,4 g (52%) 5 aus, die aus Benzin/Chloroform kristallisiert werden. Schmp. 95°C (Zers.). ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrCl}_2$ (306,1) Ber. C, 47,09; H, 3,62; Gef. C, 47,33; H, 3,69%); NMR (CDCl_3): δ 1,77 (s, 3H, CH_3), 2,50 (s, 1H, Cyclopropyl-H), 2,63 (d, $J = 3$ Hz, 2H, CH_2), 5,19 (t, $J = 3$ Hz, 1H, CHBr), 7,1–7,4 ppm (m, 4H, Phenyl). MS: *m/e* 225 ($\text{M}-\text{HBr}$, 25), 210 ($\text{M}-\text{HBr}-\text{CH}_3$, 35), 189 ($\text{M}-\text{HBr}-\text{HCl}$, 81), 152 (100) 143 (86).

1,1 - Dichlor - 1a,2,3,7b - tetrahydro - 1H - cyclopropa[a]naphthalin (6). Aus 5,0 g (38 mMol) 1,2-Dihydronaphthalin (3) wie bei der Darstellung von 4. Ausb. 4,2 g (55%), Sdp._{0,02} 80°C. ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (213,1) Ber. C, 62,00; H, 4,73; Cl, 33,27. Gef. C, 61,81; H, 4,77; Cl, 33,48%); NMR δ 1,8–2,35 (m, 3H, nicht-benzyl, $\text{CH}_2 + \text{CH}$), 2,4–2,8 (m, 3H, benzyl, $\text{CH}_2 + \text{CH}$), 6,8–7,3 ppm (m, 4H, Phenyl). UV: $\lambda = 225$ nm (Schulter), 268, 275. MS: *m/e* 212 (M^+ , 15), 177 ($\text{M}-\text{Cl}$, 100), 141 ($\text{M}-2\text{Cl}$, 50).

3 - Brom - 1,1 - dichlor - 1a,2,3,7b - tetrahydro - 1H - cyclopropa[a]naphthalin (7). Aus 1,5 g (7 mMol) 6 wie bei der Darstellung von 5. Ausb. 1,5 g (69%). Schmp. 89°C (Benzin/Chloroform). ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrCl}_2$ (292,0) Ber. C, 45,24; H, 3,11. Gef. C, 45,19; H, 3,30%); NMR: (CDCl_3) δ 2,05–3,25 (m, 4H, $\text{CH}_2 + 2\text{CH}$), 5,08 (t, $J = 3$ Hz, 1H, CHBr), 7,05–7,4 ppm (m, 4H, Phenyl). MS: *m/e* 211 ($\text{M}-\text{HBr}$, 25), 176 ($\text{M}-\text{HBr}-\text{Cl}$, 100), 140 ($\text{M}-\text{HBr}-2\text{Cl}$, 40).

Versuche zur Darstellung der Tropylum-Salze aus 5 bzw. 7

(a) Mit Äthyl-diisopropylamin (Hünig-Base). 220 mg 5 bzw. 210 mg 7 (0,7 mMol) und 140 mg (1,0 mMol) Äthyl-diisopropylamin werden 15 Min. bei 25°C bzw. 70°C bzw. 100°C unter Stickstoff gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wird der Rückstand NMR-spektroskopisch in Trifluoressigsäure untersucht. Es werden keine Signale bei $\delta = 9\text{--}10$ gefunden.

(b) Mit Kalium-tert.-butylat. 500 mg (1,7 mMol) 7 werden mit 400 mg Kalium-tert.-butylat in 5 ml absol. tert.-Butylalkohol 10 Min. auf 60°C erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung werden nur harzartige Produkte isoliert. Versuche bei 40°C bzw. 20°C ergeben Gemische von 7 mit Harzen.

(c) Mit Kieselgel. 5,0 g (17 mMol) 7 werden in 50 ml Äther mit 25 g Kieselgel für Chromatographie 30 Min. gerührt. Nach Abziehen des Äthers wird mit Benzin extrahiert und durch

Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzin als Laufmittel getrennt.

1. Fraktion. 100 mg 6-Chlor-5H-benzo-cyclohepten (9), Sdp.₀ 85°C. ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}$ (176,6) Ber. C, 74,79; H, 5,13; Cl, 20,08. Gef. C, 74,67; H, 5,05; Cl, 20,31%); IR: 1627/cm; NMR: Die olefin. Protonen ergeben ein ABC-System, dessen Daten aus der Spinsimulation hervorgehen: δ_A 6,09 (7-H), δ_B 6,22 (8-H), δ_C 6,93 (9-H) ($J_{AB} = 6,3$ Hz, $J_{AC} = 0,1$ Hz, $J_{BC} = 12,0$ Hz). Ferner: δ 3,35 (s, 2H, CH_2), 7,0–7,3 ppm (m, 4H, Phenyl). UV: $\lambda = 202$ nm, 215 (Schulter), 283. MS: *m/e* 176 (M^+ , 36), 141 ($\text{M}-\text{Cl}$, 100), 139 (22).

2. Fraktion. 6-Chlor-7H-benzocyclohepten (10), mit 9 verunreinigt. NMR: δ 3,04 (d, $J = 6,5$ Hz, 2H, CH_2), 5,7–6,4 (m, 3H, 3CH), 6,8–7,3 ppm (m, 4H, Phenyl).

(d) Mit Aceton/Wasser. 1,1 g (3,8 mMol) 7 werden mit 50 ml Aceton und 50 ml Wasser 15 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird wie üblich aufgearbeitet und an Kieselgel mit Benzin chromatographiert.

1. Fraktion. 450 mg (51%) 7 - Acetylonyl - 6 - chlor - 7H - benzocyclohepten (11), Sdp.₀ 92°C. ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClO}$ (232,7) Ber. C, 72,26; H, 5,63; 15,24. Gef. C, 72,17; H, 5,61; Cl, 15,40%); IR: 1720/cm; NMR: δ 1,97 (s, 3H, CH_3), 2,5–3,5 (m, 3H, CH- CH_2), 5,80 (dd, $J = 10,5 + 7$ Hz, 1H, 8-H), 6,44 (d, $J = 10,5$ Hz, 1H, 9-H), 7,13 (s, 4H, Phenyl), 7,20 ppm (d, $J = 1$ Hz, 1H, CH=CCl). UV: $\lambda = 232$ nm, 266 (Schulter). MS: *m/e* 232 (M^+ , 10), 197 ($\text{M}-\text{Cl}$, 6), 189 ($\text{M}-\text{CH}_2\text{CO}$, 9), 175 ($\text{M}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 100).

2. Fraktion. 125 mg (14%) 5 - Acetylonyl - 8 - chlor - 5H - benzocyclohepten (12), IR: 1720/cm; NMR: δ 1,96 (s, 3H, CH_3), 2,88, 2,94 (d-AB-Spektrum, $J = 16,5 + 7,5$ Hz, 2H, CH_2CO), 3,58 (dtd, $J = 7,5 + 7,5 + 1$ Hz, 1H, CH- CH_2), 5,71 (dd, $J = 10 + 7,5$ Hz, 1H, 6-H), 6,00 (dd, $J = 10 + 1$ Hz, 1H, 7-H), 7,05–7,4 (m, 5H, Phenyl + CH=CCl). MS: *m/e* 232 (M^+ , 10), 197 ($\text{M}-\text{Cl}$, 3), 175 ($\text{M}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 100).

3. Fraktion. 260 mg (30%) 1,1 - Dichlor - 3 - hydroxy - 1a,2,3,7b - tetrahydro - 1H - cyclopropa[a]naphthalin (8), Sdp.₀ 76°C, Schmp. 98°C (aus Methanol). ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (229,1) Ber. C, 57,67; H, 4,40; Cl, 30,95. Gef. C, 57,68; H, 4,49; Cl, 30,39%); IR: 3600, 3420/cm; NMR (CDCl_3): δ 1,91 (s, 1H, OH), 1,85–2,9 (m, 4H, Cyclopropyl-H + CH_2), 4,45–4,65 (m, 1H, CH-O), 7,1–7,4 (m, 4H, Phenyl). MS: *m/e* 210 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$, 45), 193 ($\text{M}-\text{HCl}$, 18), 175 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$, 100).

Umsetzung von 5 mit $\text{CHCl}_3/\text{NaOH}$

Zu einem Gemisch von 15 ml CHCl_3 , 20 ml 50-proz. Natronlauge und 0,2 g TEBAC werden unter Rühren 1,75 g (5,5 mMol) 5 in 6 ml CHCl_3 zugetropft, noch 2 h gerührt, 180 ml Wasser zugesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Aus dem Rückstand werden durch Extraktion mit Benzin und Destillation 0,6 g (40%) 6,2,2-Trichlor-spiro[7H-benzocyclohepten-7,1-cyclopropan] (1) isoliert, das mit authentischem Material¹ identisch ist.

Danksagung—Wir danken dem Senator für Wirtschaft (Mittel aus dem ERP-Sondervermögen) und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹P. Weyerstahl und G. Blume, *Tetrahedron* **28**, 5281 (1972).
- ²M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* **4659** (1969).
- ³D. J. Bertelli und C. C. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3719 (1965).
- ⁴H. H. Rennhard, G. DiModica, W. Simon, E. Heilbronner und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **40**, 957 (1957).
- ⁵G. Blume, Th. Neumann und P. Weyerstahl, *Liebigs Ann. Chem.* **201** (1975).
- ⁶A. M. Khan, G. R. Proctor und C. Rees, *J. Chem. Soc. (C)*, **992** (1966).
- ⁷J. Tsunetsugu, M. Sato und S. Ebine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **363** (1973).
- ⁸A. Oku, T. Hino und K. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **40**, 695 (1975).