

Reduktive Alkylierungen von Acenaphthylen und Synthese von Acephenanthrylen**

Gerd Neumann und Klaus Müllen*

Professor Albert Eschenmoser zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: The as yet unknown reductive alkylation of acenaphthylene with 1,n-dihaloalkanes is investigated. The techniques applied are the direct spectroscopic characterization of the ionic intermediates and the systematic variation of those reaction conditions which are relevant for the ion pair structures. By controlling the regioselectivity as well as the formation of cyclized/non-cyclized and monomeric/polymeric products one can substantially improve on the synthesis of several acenaphthylene derivatives.

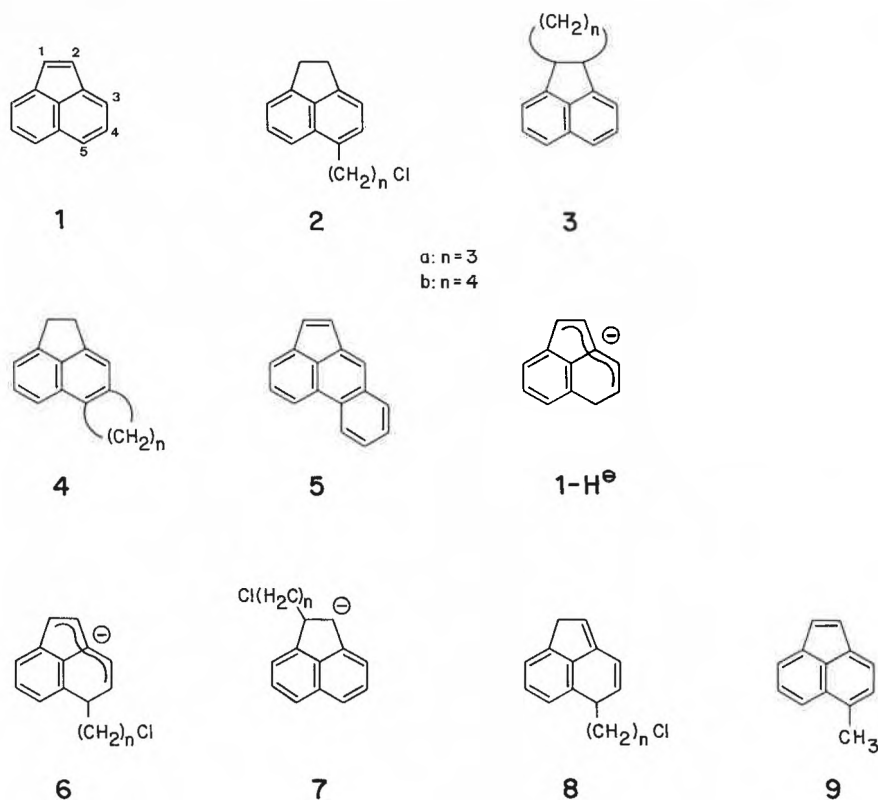
* *Korrespondenz:* Prof. Dr. K. Müllen
Institut für Organische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
Postfach 3980, D-6500 Mainz 1
(Bundesrepublik Deutschland)

** Reduktive Umwandlungen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. L. T. Scott und Prof. M. Rabinovitz für die Bekanntgabe unveröffentlichter Resultate. – 5. Mitteilung: siehe Ref.^[1].

Die unter 1,2-Addition verlaufende Umsetzung der Dianionen cyclischer π -Systeme mit difunktionellen Elektrophilen, z. B. 1,n-Dihaloalkanen, bietet sich als eine elegante Cycloanellierungsmethode an^[2-4]. Acenaphthylen (**1**) erscheint als Substrat solcher reduktiver Umwandlungen vielversprechend, ist jedoch bisher nicht untersucht worden. Wie wir jetzt fanden, ist der Reaktionsverlauf der redukti-

ven Alkylierung von **1** zwar äusserst kompliziert, kann aber durch spektroskopische Charakterisierung der ionischen Zwischenstufen und durch systematische Variation der Versuchsbedingungen (Gegenion, Solvens, Elektrophil) beherrscht und präparativ, z. B. zur Synthese von Acephenanthrylen, nutzbar gemacht werden.

Die reductive Alkylierung von **1** mit 1,n-Dihaloalkanen (1 eq.) führt nur dann zu guten Ausbeuten monomerer Produkte, wenn mit Lithium in flüssigem Ammoniak gearbeitet wird. In Tetrahydrofuran (THF) (Li oder K) sowie in NH_3 (K) entstehen höhermolekulare Sekundärprodukte und (durch das Alkylierungsmittel) reoxidiertes Edukt. Die Reaktion von **1** (NH_3 , Li, -78°C) mit 1,4-Dichlorbutan ergibt **2h**^[5,7,8] und **3b**^[6] (siehe Arbeitsvorschrift). Der chemische Strukturbeweis für **3b** gelingt durch Dehydrierung zu Fluoranthen. **2b** wird bei der intramolekularen Friedel-Crafts-Alkylierung (CS_2 , AlCl_3) in **4b** umgewandelt (59%), aus dem durch Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) das Acephenanthrylen **5** (44%) erhalten wird. Mit 1,3-Dichlorpropan entsteht aus **1** ausschliesslich **2a** (66%). Wenn das Rohprodukt jedoch vor dem Aufarbeiten mit Natriumamid behandelt wird, bildet sich neben **2a** auch das Cyclisierungsprodukt **3a** (11%).



Die der Umwandlung **2b**→**4b** entsprechende Cyclisierung **2a**→**4a** gelingt nicht. Wird zur reduktiven Alkylierung 1,3-Dibrompropan verwendet, sinkt die Ausbeute an monomerem Produkt drastisch (17% **3a**; das zu **2a** analoge Monoaddukt entsteht nicht).

Die primär erzeugten ω -Halogenalkyldihydroacenaphthylene **8** können gefasst werden, sind jedoch luftempfindlich und werden durch Einwirkung von Säure in die rearomatisierten Isomere **2** umgewandelt.

Die hier beschriebenen Synthesewege zu **5**^[7,8] und **3a**^[9] sind den bekannten Verfahren deutlich überlegen.

Die reduktive Alkylierung von **1** verläuft im Unterschied zu der von vergleichbaren Polycyclen offenbar nicht regioselektiv^[1,10], sondern führt primär zum Angriff an den Positionen 1 und 5. Welches ist das bei der Alkalimetallreduktion von **1** gebildete, dem Erstangriff des Elektrophils ausgesetzte ionische Intermediat? In THF (Li oder K) oder flüssigem NH_3 (K) lässt sich NMR-spektroskopisch nur das Dianion nachweisen. Wichtig für den kinetisch kontrollierten Angriff eines Elektrophils ist dabei die Tatsache, dass sich die höchste π -Ladungsdichte an den Zentren C-1 und C-5 aufbaut [z. B. $1^{2\ominus}/2\text{K}^{\oplus}$ in THF^[11]: $\delta = 89.5$ (C-1), $\delta = 83.0$ (C-5)]. Hingegen erfährt das Lithiumsalz von $1^{2\ominus}$ in NH_3 eine rasche Protonierung (an C-5) zum Monoanion **1-H**[⊖]. Die Entstehung der Produkte **2a**, **2b** im System **1**/Li/ NH_3 weist daher auf die Beteiligung des Dianions hin, das zwar in sehr geringen, NMR-spektroskopisch nicht nachweisbaren Konzentrationen vorliegt, mit dem Elektrophil aber wesentlich schneller reagiert als das Monoanion **1-H**[⊖]. Es ist deshalb wichtig, dass die reduktive Methylierung (CH_3Br , 1 eq.) von

1 und nachfolgende Dehydrierung unabhängig von der Art des Gegenions und des Solvens nur Verbindung **9** ergeben, welche auf diese Weise – verglichen mit bekannten Verfahren^[12] – sehr einfach zugänglich ist.

Auch die weitere Umwandlung der Primäraddukte **6** und **7** hängt empfindlich von den experimentellen Bedingungen ab. **6** und **7** entstehen durch Angriff auf $1^{2\ominus}$ oder im Falle von **7** alternativ durch Alkylierung von **1-H**[⊖] und nachfolgende Deprotonierung der gebildeten Neutralverbindung durch Amid-Ionen. Die denkbare Cyclisierung der Monoanionen **6** und **7**, die ja beide sowohl elektrophile als auch nucleophile Stellen aufweisen, läuft offenbar nur im Falle von **7** ab (Bildung von **3**).

Eine alternative Reaktion von **6** und **7** ist die Oligomerisation^[13]. In den Produkten sind Dihydroacenaphthylen-Einheiten durch Alkandiyli-Brücken verknüpft. Wir benutzen diese Reaktion gezielt zum Aufbau redoxaktiver Kohlenwasserstoffe^[14]. Die Entstehung höhermolekularer Ketten kann aber auch durch Reaktion von **6** oder **7** mit $1^{2\ominus}$ eingeleitet werden. So entsteht höhermolekulares Material stets dann, wenn in der Reaktionslösung noch hohe Konzentrationen des sehr reaktiven Nucleophils $1^{2\ominus}$ vorhanden sind.

Arbeitsvorschrift: Synthese von 5-(ω -Chlorbutyl)acenaphthen (**2b**) und **6b**, **7**, **8**, **9**, **10**, **10a**-Hexahydrofluoranthen (**3b**)

Eine auf -78°C vorgekühlte Lösung von 3.0 g (19.7 mmol) Acenaphthylen in 250 mL wasserfreiem THF wird unter Argon rasch zu 250 mL flüssigem Ammoniak (-78°C) gegossen. Nach Zugabe von 310 mg (45 mmol) Lithiumdrähten wird 30 min

bei -78°C gerührt. Anschliessend gibt man unter Argon zu der dunkelgrünen Lösung 2.2 mL (19.7 mmol) 1,4-Dichlorbutan, woraufhin die Farbe der Lösung nach rot umschlägt. Man lässt 10 min nachrühren, gibt dann 3 mL Wasser hinzu, entfernt das Kühlbad und lässt einen Argonstrom durch die Lösung perlen. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wird die verbleibende THF-Lösung eingedampft, der Rückstand in 200 mL Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird anschliessend über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Man erhält 4.8 g eines hellgelben Öls, welches in 400 mL heissem Methanol gelöst und mit 1.5 mL konzentrierter Salzsäure versetzt wird. Man lässt 30 min unter Rückfluss kochen und engt die Lösung auf ein Volumen von ca. 50 mL ein. Danach fügt man 250 mL CHCl_3 hinzu und schüttelt mit Wasser (ca. 200 mL) aus. Nach dem Einengen der organischen Phase erhält man 4.32 g eines gelben Öls, welches an Silicagel ($l = 70$ cm, $d = 3$ cm) mit *n*-Hexan chromatographiert wird. Aus der ersten schwach gelben Fraktion erhält man 800 mg eines Gemisches aus 110 mg Acenaphthen und 690 mg (16.8%) **6b**, **7**, **8**, **9**, **10**, **10a**-Hexahydrofluoranthen. Nachdem die Säule mit CHCl_3 /*n*-Hexan (1:6) polarer eingestellt wurde, erhält man aus der zweiten Fraktion (schwach gelb) 2.2 g (45.6%) des 5-(ω -Chlorbutyl)acenaphthens **2b** als gelben Feststoff; Umkristallisation aus *n*-Hexan ergibt schwach gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 48°C .

Received: August 31, 1985 [FC 32]

- [1] K. Müllen, W. Huber, G. Neumann, C. Schnieders, H. Unterberg, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 801.
- [2] G. J. Fray, R. G. Saxton: *The Chemistry of Cyclooctatetraenes and its Derivatives*, Cambridge University Press, Cambridge (U.K.) 1978, S. 175.
- [3] W. Huber, W. Irmen, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3889.
- [4] C. Tintel, J. Lugtenburg, G. A. J. van Amsterdam, C. Erkelens, J. Cornelisse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 102 (1983) 228.
- [5] Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind spektroskopisch und durch korrekte Elementaranalyse gesichert.
- [6] C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. C* (1969) 760.
- [7] W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 95 (1976) 165; S. Krishnan, R. A. Hites, *Anal. Chem.* 53 (1981) 342.
- [8] Auf dem Wege zu einer Verbesserung der Acephenanthrylen-Synthese beschrieben Scott et al. kürzlich eine effiziente Methode zur Cyclisierung der 4-(5-Acenaphthenyl)buttersäure: L. T. Scott, G. Reinhardt, N. N. Roelofs, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [9] J. Meinwald, G. W. Gruber, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3802.
- [10] C. Schnieders, K. Müllen, W. Huber, *Tetrahedron* 40 (1984) 1701.
- [11] B. C. Becker, W. Huber, C. Schnieders, K. Müllen, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1573.
- [12] P. Belliard, E. Marechal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1972) 4255.
- [13] F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, *Eur. Polym. J.* 10 (1974) 665.
- [14] D. Bender, H. Unterberg, K. Müllen, noch unveröffentlicht.