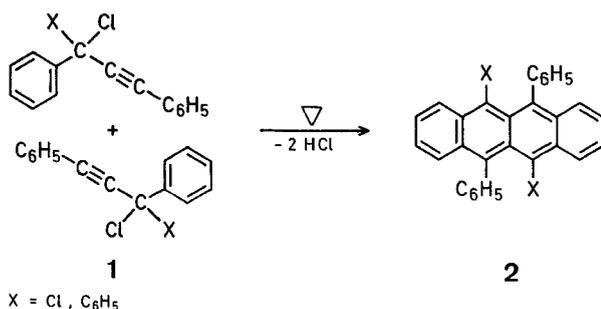


Einfache Synthese von 12-Chloro- und 12-Bromo-5-phenylnaphthacen

Henner STRAUB, Jürgen HAMBRECHT

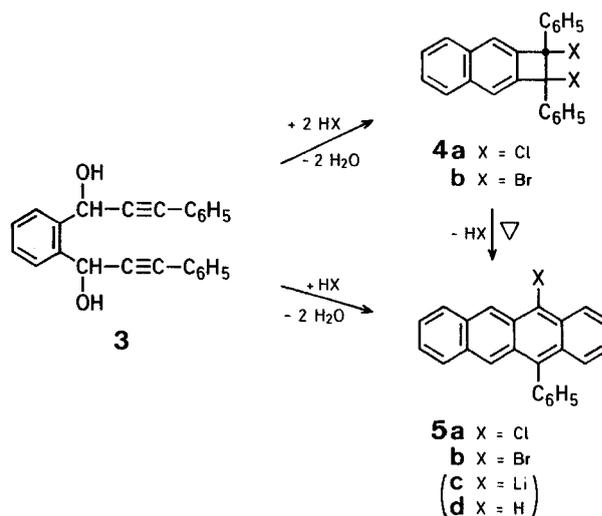
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, D-74 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

Phenyl-substituierte Naphthacene, die u. a. wegen ihres perpendikularen π -Elektronen-Systems von Interesse sind¹, werden meist aus Dihydro-Vorstufen hergestellt. Neben der Dehydrierung kommen hierzu insbesondere die Dehydratisierung und die Reduktion entsprechend substituierter Mono- bzw. Dihydroxydihydronaphthacene in Frage. Das symmetrische Rubren² (2, X = C₆H₅) und 6,12-Dichloro-5,11-diphenylnaphthacen³ (2, X = Cl) lassen sich indessen auch aus den Propargyl-chloriden **1** durch doppelte Dehydrochlorierung aufbauen⁴.



Wir haben gefunden, daß in einer intramolekularen Variante dieser klassischen Reaktion aus dem Bis-propargylalkohol **3** in einfacher Weise die unsymmetrischen Naphthacene **5a**, **b** hergestellt werden können, indem man **3** mit Chlor- oder Bromwasserstoff in siedendem *t*-Butanol umsetzt. Neben **5a** (20%) oder **5b** (30%) bilden sich unter diesen Bedingungen auch die *trans*-Halogenide **4a** (20%) bzw. **4b** (25%), die beide bisher nur auf Umwegen zugänglich waren^{5,6}.

Die farblosen Halogenide **4a**, **b** spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Halogenwasserstoff ab und wandeln sich dabei ebenfalls in die orange-roten Naphthacene **5a**, **b** um. Verbindung **5a** bildet sich hierbei sogar in quantitativer Ausbeute, während man die entsprechende Umwandlung von **4b** zu **5b** zweckmäßiger in siedendem Chlorbenzol durchführt (90%).



Diese thermische Dehydrohalogenierung von **4a**, **b** zu **5a**, **b** ist eng verwandt mit der thermischen Isomerisierung von 1,2-Diphenyl-1,2-dihydrocyclobuta[*b*]naphthalin (**4**, X = H) zu 5-Phenyl-5,12-dihydronaphthacen^{6,7}. Da halogenhaltige Dihydronaphthacene aber beim Erhitzen Halogenwasserstoff abspalten^{4,8}, erhält man aus **4a**, **b** unmittelbar die Aromaten **5a**, **b**. Die Bildung dieser Verbindungen **5a**, **b** aus **3** dürfte indessen nicht in nennenswertem Umfang über die Halogenide **4a**, **b** ablaufen, da sich das reine Dibromid **4b** auch beim zweistündigen Kochen in *t*-Butanol nur teilweise in **5b** umwandelt.

Die Struktur der bisher unbekanntenen Naphthacene **5a**, **b** geht eindeutig aus ihren Massen-, I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren und vor allem aus ihren Elektronen-Spektren hervor. Da Chloro- und Phenyl-Substituenten im UV-Spektrum die längstwellige *p*-Bande des Naphthacens [$\lambda = 375.5$ nm (log $\epsilon = 3.04$), in Benzol] bathochrom um 12.5 und 8.5 nm verschieben⁹, entsprechen die Spektren von **5a**, **b** nicht nur in ihrer Form sondern auch in der Lage der Banden exakt den Erwartungen.

Der chemische Strukturbeweis für die Naphthacene **5a**, **b** läßt sich durch die Umwandlung des Bromids **5b** mit Butyllithium in das Lithium-Derivat **5c** führen. Die anschließende Hydrolyse von **5c** liefert in 80%iger Ausbeute den bereits bekannten Kohlenwasserstoff **5d** (F: 191–192°. Lit.¹⁰, 191–192°). Über das Lithium-Derivat **5c** dürften sich auch andere funktionelle Gruppen X einführen lassen. Die Synthese von **5b** aus **3** eröffnet daher allgemein einen präparativ einfachen Zugang zu 12-substituierten 5-Phenylnaphthacenen.

trans-1,2-Dichloro- (**4a**) bzw. *trans*-1,2-Dibromo-1,2-diphenyl-1,2-dihydrocyclobuta[*b*]naphthalin (**4b**):

In eine Lösung von 1,2-Bis[1-hydroxy-3-phenyl-2-propynyl]-benzol⁶ (**3**; 3.38 g, 10.0 mmol) in *t*-Butanol (30 ml) leitet man unter Rühren einen so starken Strom von Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff ein, daß die Temperatur der Lösung um ~ 4 5°/min ansteigt und die Lösung nach ~ 10 min von selbst unter Rückfluß siedet. Nach weiteren 10 min unterbricht man das Einleiten von Halogenwasserstoff und läßt das Reaktionsgemisch abkühlen. Bei Raumtemperatur gibt man Äther (30 ml) zu und kühlt dann weiter bis auf $\sim -20^\circ$. Der orange-rote Niederschlag wird abgesaugt und solange mit Äther ausgewaschen, bis er fast farblos ist.

Verbindung **4a**: Ausbeute: 20%; F: 150–151° (Zers.), aus Chloroform/Äther (Lit.⁶, F: 149–150°, Zers.).

Verbindung **4b**: Ausbeute: 25%; F: 180–181° (Zers.), aus Chloroform/Äther (Lit.⁶, F: 180–183°, Zers.).

Aus den Äther-Lösungen lassen sich nach Abdampfen des Äthers im Vakuum durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität III) mit Petroläther (60–80°)/Benzol (5:1) die Verbindungen **5a** (20%) bzw. **5b** (30%) gewinnen.

12-Chloro-5-phenylnaphthacen (**5a**):

trans-1,2-Dichloro-1,2-diphenyl-1,2-dihydrocyclobuta[*b*]naphthalin (**4a**): 375 mg, 1.0 mmol wird in einem Reagenzglas in einem ~160° heißen Ölbad geschmolzen und ~3 min bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen erhält man rote Kristalle: Ausbeute: quantitativ; F: 177–179°. Zur Analyse wird aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert; F: 178–179°.

C₂₃H₁₅Cl ber. C 85.07 H 4.47 Cl 10.46
(340.9) gef. 84.91 4.51 10.21

U.V. (Benzol): λ = 497 (log ε = 4.10), 464 (4.06), 436 (3.76) 412 (3.54), 394 nm (2.97).

¹H-N.M.R. (CDCl₃): δ = 7.1–8.2 (m, 12H), 8.27 (s, 1H, H-6), 8.53 (d, 1H, H-1), 9.18 ppm (s, 1H, H-11).

12-Bromo-5-phenylnaphthacen (**5b**):

trans-1,2-Dibromo-1,2-diphenyl-1,2-dihydrocyclobuta[*b*]naphthalin (**4b**): 464 mg, 1.0 mmol wird in Chlorobenzol (20 ml) 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnt man das Gemisch mit Äther, wäscht mit Wasser säurefrei und trocknet mit Natriumsulfat. Äther und Chlorobenzol werden bei ~1 torr abgezogen, der Rückstand mit wenig Äthanol gerührt und dann abgesaugt; Ausbeute: 90%; F: 176–177°. Zur Analyse kristallisiert man das Produkt dreimal aus Chloroform/Äthanol um; F: 180–181°.

C₂₂H₁₅Br ber. C 75.21 H 3.94 Br 20.85
(383.3) gef. 75.26 3.96 20.61

U.V. (Benzol): λ = 497 (log ε = 4.10), 464 (4.06), 436 (3.77) 412 (3.36) 394 nm (3.04).

¹H-N.M.R. (CDCl₃): δ = 7.1–8.2 (m, 12H), 8.27 (s, 1H, H-6), 8.54 (d, 1H, H-1), 9.22 ppm (s, 1H, H-11).

5-Phenylnaphthacen (**5d**):

Zu einer Lösung von 12-Bromo-5-phenylnaphthacen (**5b**; 383 mg, 1.0 mmol) in absolutem Äther (50 ml) gibt man eine ~20%ige Lösung (0.50 ml) von Butyllithium (~1.1 mmol) in Hexan, wobei sich die gelb-orange Lösung sofort rotbraun färbt. Man rührt die Suspension noch 45 min bei Raumtemperatur, kühlt dann wieder mit Eis, läßt vorsichtig Wasser (1 ml) zutropfen und gibt anschließend Ammoniumchlorid-Lösung zu. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird mit wenig Methanol gerührt, das Produkt abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute: 80%; F: 190–191° (Lit.¹⁰, F: 191–192°).

Diese Arbeit ist unserem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Eugen Müller, zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 21. März 1975

- H. H. Jaffé, O. Chalvet, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1561 (1963).
E. Heilbronner, P. A. Straub, O. Chalvet, R. Daudel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **261**, 5330 (1965).
B. Tinland, *J. Mol. Struct.* **1969**, 330.
- C. Moureu, C. Dufraisse, P. M. Dean, *C. R. Acad. Sci. Paris* **182**, 1440 (1926).
- C. Dufraisse, A. Étienne, J. Jolly, *C. R. Acad. Sci. Paris* **231**, 5 (1950).
J. Jolly, *C. R. Acad. Sci. Paris* **231**, 1072 (1950).
s. a. M. S. Newman, B. C. Ream, *J. Org. Chem.* **31**, 3861 (1966).
- s. a. C. Dufraisse, J. Mathieu, J. Valls, *C. R. Acad. Sci. Paris* **246**, 661 (1958).
P. D. Landor, S. R. Landor, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2707.

- In warmem Methanol entsteht aus **3** und Chlorwasserstoff 1,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl-1,2-dihydrocyclobuta[*b*]naphthalin (**4**; X = OCH₃), das bei Reaktion mit Thionylchlorid die Dichloro-Verbindung **4a** liefert⁶; **4b** war bisher nur aus 3-Benzyl-naphthalin-3-carbonsäure in einer vielstufigen Synthese zugänglich⁶.
- M. P. Cava, B. Hwang, J. P. van Meter, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 4031 (1963).
- s. a.: H. Staab, B. Draeger, *Chem. Ber.* **105**, 2320 (1972).
M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham, M. Behforouz, *J. Org. Chem.* **39**, 206 (1974).
- E. Clar, C. Marschalk, *Bull. Soc. Chim. France* **1950**, 433.
- R. G. Douris, *Ann. Chim. (Paris)* [13] **4**, 479 (1959).
- C. Dufraisse, A. Étienne, R. Bucourt, *C. R. Acad. Sci. Paris* **233**, 1401 (1951).
E. Clar, D. G. Stewart, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4783.