

Preliminary communication

Synthesen polycyclischer optisch aktiver Kohlenwasserstoffe aus Aldosen und einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in flüssigem Fluorwasserstoff

FRITZ MICHEEL, MANFRED PESENACKER, HORST SOBITZKAT, ERNST-OTTO KILLING und GERD LOUIS

Organisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Orléans-Ring 23, D-44 Münster, Westf. (Deutschland)

(Eingegangen am 3. September 1972; angenommen in revidierter Form am 12. Januar 1973)

In früheren Veröffentlichungen^{1,2} wurde gezeigt, dass sich über eine Reihe von Zwischenprodukten polycyclische aromatisch-aliphatische Systeme aus Aldosen (D-Glucose, D-Mannose, D-Galaktose, D-Arabinose, etc.) und Benzol, Toluol, Anisol oder o-Xylol in flüssigem Fluorwasserstoff bilden (Reaktionstyp Friedel–Crafts). Wir haben mehrere von solchen polycyclischen Kohlenwasserstoffen rein gewonnen (Tabellen I und II). Auf Grund der Elementaranalysen, n.m.r.-Spektren, Massen-Spektren, i.r.- und u.v.-Spektren und des Einbaus von ¹⁴C aus den eingesetzten Aldosen lassen sich Konstitutionsformeln aufstellen, über die später berichtet werden soll. Einer dieser Kohlenwasserstoffe (aus D-Mannose und Toluol) ist tiefrot gefärbt und hat die bemerkenswert hohe Drehung^{*} $[\alpha]_D^{20} -1264^\circ$ (Benzol). Entsprechend dem ermittelten Reaktionsablauf¹ sind die D-Mannosekonfiguration einerseits und das Toluol andererseits für die Kohlenwasserstoffbildung günstiger als die D-Glucosekonfiguration und Benzol. Der rote Kohlenwasserstoff 7 hat ein azides Proton, das sich mit Kalium-*tert*-butylat umsetzt. Dabei geht die spez. Drehung in Dimethylsulfoxyd von -460° auf -650° . Die Farbe schlägt dabei nach grün um. 1, 2 und 5 lassen sich besonders gut mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon zu den entsprechenden rein aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrieren, wobei die optische Aktivität verschwindet. Das gelborange kristalline Dehydrierungsprodukt aus 1 zeigt einen Schmelzpunkt $203-203.5^\circ$, im n.m.r.-Spektrum nur aromatische Protonen und im i.r.-Spektrum keine aliphatische CH-Bande; Massenspektrum: M^+ 456, gleichzeitig Basispeak. Das Dehydrierungsprodukt aus 5 konnte bisher nicht frei von Ausgangsmaterial erhalten werden. Das Dehydrierungsprodukt^{**} aus 2 ist identisch mit dem bekannten 1,2,3-Triphenyl-naphthalin³.

^{*}Trotz der roten Farbe hinreichend durchlässig für die D-Linie.

^{**}In das Manuskript aufgenommen am 5. Januar 1973.

TABELLE I

DATEN UND AUSBEUTEN POLYCYCLISCHER KOHLENWASSERSTOFFE AUS ALDOSEN ^a

Kohlenwasserstoff	Schmp. (°)	Optische Drehung, [α] _D ²⁰ (°)	Fluoreszenz	Ausgangsstoffe	Ausbeute ^b (%)
C ₃₆ H ₃₀ (1)	204–206	+129,5 ^c	s. b.v. in Methanol, Benzin	Benzol–D-Mannose	1–1,2
C ₂₈ H ₂₄ (2)	106–107	–158,1 ^c	i. b. in Methanol, Benzin	Benzol–D-Mannose	3–4
C ₃₀ H ₂₄ (3)	n.k.	–100 ^c	b.v. in Benzin – Dichlormethan (10:1)	Benzol–D-Glucose	0,5–0,8
C ₂₄ H ₂₄ (4) (Zit. 2)	n.k.	–44,0 ^c	b. in Benzin und Petroläther	Toluol–D-Glucose	3,6
C ₃₀ H ₃₀ (5)	241–243	–41,0 ^c	b. in Benzin	o-Xylol–D-Glucose	0,17
C ₃₂ H ₃₂ (6)	186–188	+50,0 ^c		Toluol–D-Mannose	ca. 4,5
C ₂₇ H ₂₄ (7)	209–210	–1264 ^c		Toluol–D-Mannose	1–1,5
C ₂₀ H ₂₄ ^e (8)	212–213	–460 ^d –84 ^c	b. in Benzin	Benzol–D-Arabinose	3,5

^a Abkürzungen: s., schwach; i., intensiv; b., blau; b.v., blauviolett; n.k., nicht kristallin. ^b Bezogen auf Aldose. ^c In Benzol. ^d In Dimethylsulfoxyd.
^e In das Manuskript aufgenommen am 5. Januar 1973.

TABELLE II
DATEN POLYCYCLISCHER KOHLENWASSERSTOFFE AUS ALDOSEN

Kohlenwasserstoff	Anzahl der ¹⁴ C-Atome ^a	<i>n.m.r. Spektren</i> ^b		τ -Werte	Massenspektren (m/e)		
		Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen			Molekülpeak	Basispeak	Andere starke Peaks
C ₁₆ H ₃₀ (1)	6	23:7		2.4–3.3 (ms, 23 ar. Pr.) 5.4–5.8 (ms, 2 Pr.) 6.1–7.2 (ms, 3 Pr.) 7.5–8.2 (ms, 2 Pr.) 5.7 (d, 1 Pr.) 6.4–7.0 (ms, 4 Pr.) 2.7–3.4 (ms, 19 ar. Pr.)	462	281	282, 203, 204, 191, 178
C ₁₈ H ₂₄ (2)	4	19:5			360	179	270, 163, 91
C ₃₀ H ₂₄ (3)	n.n.e.	u.			384	179	360, 270, 167, 180, 165, 91
C ₂₄ H ₂₄ (4) (Zit. 2)	3	u.			Tiefgehende Zersetzung		345, 331, 316, 270, 256, 240
C ₃₀ H ₃₀ (5)	6	10:20		Me Pr. 7.94, 7.75, 7.73, 7.87, 7.68	390	375	
C ₃₂ H ₃₂ (6)	n.n.e.	15:17			416	193	312, 208, 178
C ₂₇ H ₂₄ (7)	6	9 Me Pr.		7.40, 7.43, 7.48		344	294, 281, 255
C ₂₉ H ₂₄ (8)	5	18:6		2.3–3.2 (ms 18 ar. Pr.)	372	268	215, 205, 204 203, 165, 147 91
				5.4–5.6 (d, 1 Pr.) 5.8–6.1 (ms, 2 Pr.) 7.0–7.4 (ms, 1 Pr.) 7.8–8.1 (ms, 2 Pr.)			

^a Aus den unspezifisch markierten Aldosen. Abkürzung: n.n.e., noch nicht ermittelt. ^b Abkürzungen: u., unübersichtlich; ar., aromatisch; Pr., Proton. Bearbeiter: M. Pesenacker, 1, 2, 3 und 8; H. Sobitzkat, 4; E.-O. Killung, 5; G. Louis, 6 und 7.

DANKSAGUNG

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes Nord Rhein Westfalen und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung der Arbeiten.

LITERATUR

- 1 F. Micheel und J. Staněk, Jr., *Ann.*, 759 (1972) 37.
- 2 F. Micheel und H. Sobitzkat, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1603; H. Sobitzkat, Dissertation, Universität Münster, 1970; F. Micheel und J. Staněk, Jr., *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1609; (1971) 1605.
- 3 L.I. Smith und H. H. Hoehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1184; G. Büchi, C.W. Perry und E.W. Robb, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4106.