

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 GERMAR 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 Dimethylsulfoxid 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°, im n.m.r.-Spektrum nur aromatische Protonen und im i.r.-Spektrum keine aliphatischen 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, $[\alpha]_D^{20}$ (°)	Fluoreszenz	Ausgangsstoffe	Ausbeute b (%)
C ₃₆ H ₅₀ (1)	204–206	+129.5 c	s. b.v. in Methanol, Benzin	Benzol-D-Mannose	1–1.2
C ₃₆ H ₄₄ (2)	106–107	-158.1 c	i. b. in Methanol, Benzin	Benzol-D-Mannose	3–4
C ₃₆ 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 Benzol und Petroläther	Toluol-D-Glucose	3.6
C ₃₀ H ₅₀ (5)	241–243	-41.0 c		o-Xylo-D-Glucose	0.17
C ₃₂ H ₅₂ (6)	186–188	+50.0 c	b. in Benzin	Toluol-D-Mannose	ca. 4.5
C ₂₇ H ₂₄ (7)	209–210	-1264 c		Toluol-D-Mannose	1–1.5
		-460 d			
C ₂₉ H ₄₄ e (8)	212–213	-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 Dimethylsulfoxid.

e In das Manuskript aufgenommen am 5. Januar 1973.

TABELLE II
DATEN POLYCYCLISCHER KOHLENWASSERSTOFFE AUS ALDOSEN

Kohlenwasserstoff	¹³ C-Atome ^a	<i>n.m.r.</i> -Spektren ^b		Massenspektren (m/e)		Andere starke Peaks
		Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen	<i>τ</i> -Werte	Molekülpunkt	Basispeak	
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.)	462	281	282, 203, 204, 191, 178
C ₁₈ H ₂₄ (2)	4	19:5	5.7 (d, 1 Pr.) 6.4–7.0 (ms, 4 Pr.) 2.7–3.4 (ms, 19 ar. Pr.)	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) C ₃₀ H ₃₀ (5)	3 6	10:20	Me Pr. 7.94, 7.75, 7.73, 7.87, 7.68	390	375	345, 331, 316, 270, 256, 240
C ₃₂ H ₃₂ (6)	n.n.e.	15:17		416	193	312, 208, 178
C ₂₇ H ₃₄ (7)	6	9 Me Pr.	7.40, 7.43, 7.48		344	
C ₂₉ H ₂₄ (8)	5	18:6	2.3–3.2 (ms 18 ar. Pr.)	372	268	294, 281, 255
						215, 205, 204
						203, 165, 147
						91

^a Aus den unspezifisch markierten Aldosen. Abkürzung: n.n.e., noch nicht ermittelt. ^b Abkürzungen: u., unübersichtlich; ar., aromatisch; Pr., Proton. Bearbeiter: M. Peschacker, 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.