

Heinz A. Staab, Fritz Graf, Klaus Doerner und Axel Nissen

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XIX<sup>1)</sup>

## Benzo[12]annulene: Darstellung, Stereochemie und transannulare Reaktionen von Tribenzo[*a.e.i*]cyclododecenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Dezember 1970)

Durch doppelte Wittig-Reaktion von Phthalaldehyd mit dem aus 2,2'-Bis-brommethyl-*trans*-stilben und Triphenylphosphin erhaltenen Dilylid wird Tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (Tribenzo[12]annulen, **2**) dargestellt. Die Struktur der als Nebenprodukt bei der **2**-Synthese erhaltenen Verbindung **4** wurde aufgeklärt. Die Bildung von **4** durch transannulare [2+2+2]-Cycloaddition aus **5** wird diskutiert. Versuche zur Darstellung von **5** durch partielle Hydrierung von **6** und **1**<sup>2)</sup> ergaben ebenfalls **4** neben anderen Hydrierungsprodukten, deren Struktur teilweise aufgeklärt wurde. <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und UV-Spektren der erhaltenen Verbindungen werden im Hinblick auf Struktur und Stereochemie diskutiert.

### Conjugation in Macrocyclic Systems, XIX<sup>1)</sup>

#### Benzo[12]annulenes: Syntheses, Stereochemistry and Transannular Reactions of Tribenzo[*a.e.i*]cyclododecenes

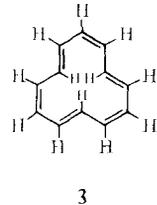
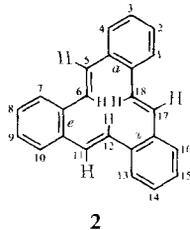
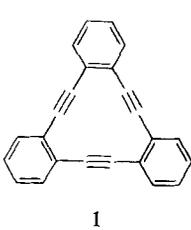
Tribenzo[*a.e.i*]cyclododecene (tribenzo[12]annulene, **2**) was prepared by a double Wittig reaction from phthalaldehyde and the dilylide from 2,2'-bis(bromomethyl)-*trans*-stilbene and triphenylphosphine. The structure of **4**, a side-product of this reaction, has been established. The formation of **4** by [2+2+2]-cycloaddition from **5** is discussed. Attempts to prepare **5** by partial hydrogenation of **6** and **1**<sup>2)</sup> resulted also in the formation of **4** together with other hydrogenation products, the structures of which have been partly established. <sup>1</sup>H n.m.r., i.r. and u.v. spectra of the compounds obtained are discussed with regard to structure and stereochemistry.

Im Anschluß an Untersuchungen über Synthese und spektroskopische Eigenschaften des 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecens (**1**)<sup>2)</sup> berichten wir in der vorliegenden Arbeit über Darstellung und Eigenschaften des 5.6(*trans*); 11.12(*trans*); 17.18(*trans*)-Tribenzo[*a.e.i*]cyclododecens (Tribenzo[12]annulens, **2**), über Versuche zur partiellen Hydrierung von **1**, die zur Synthese von **2**-Stereoisomeren durchgeführt wurden, sowie über transannulare Reaktionen in diesen Systemen.

**2** interessierte uns ursprünglich als Tribenzo-Analogon des monocyclischen [12]Annulens (**3**), dem als einem der niedrigeren Glieder der [4n]Annulen-Reihe besondere Bedeutung zukommt. Für **3** war es fraglich, inwieweit der [4n]-Charakter des cyclischen Konjugationssystems dadurch beeinflusst wird, daß die beträchtlichen H···H-Wechselwirkungen im

<sup>1)</sup> XVIII. Mittel.: H. A. Staab und R. Bader, Chem. Ber. **103**, 1157 (1970).

<sup>2)</sup> H. A. Staab und F. Graf, Chem. Ber. **103**, 1107 (1970).



Innern des Zwölfrings ein planares oder auch nur angenähert planares Annulensystem unmöglich machen<sup>3)</sup>. Zu diesem stereochemischen Problem hofften wir mit der Untersuchung von **2** einen Beitrag leisten zu können; denn wenn auch das  $\pi$ -Elektronensystem von **2** wegen der benzoiden Untereinheiten grundsätzlich von dem des Annulens **3** verschieden ist<sup>4)</sup>, so sollten doch die sterischen Verhältnisse im Innern des Zwölfrings bei beiden Verbindungen sehr ähnlich sein. Inzwischen<sup>5a)</sup> ist diese Fragestellung insofern überholt, als kürzlich **3** in Lösung bei tiefen Temperaturen in 80proz. Anreicherung dargestellt wurde und sein  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden konnte<sup>6)</sup>. Auf die hierbei erhaltenen Ergebnisse wird im Zusammenhang mit der Behandlung der Stereochemie von **2** eingegangen werden.

### Synthese und Eigenschaften von **2**

Bei der Synthese von **2**<sup>5b)</sup> bewährte sich — wie schon bei dem zu **1** führenden Syntheseweg<sup>2)</sup> — die Cyclisierung mittels einer doppelten Wittig-Reaktion: Das aus 2,2'-Bis-brommethyl-*trans*-stilben<sup>7)</sup> mit Triphenylphosphin erhaltene doppelte Phosphonium-Salz wurde mit Phenyllithium zum Diylid umgesetzt, das mit Phthaldialdehyd in 51proz. Ausb. ein 3:1-Gemisch zweier isomerer Substanzen A und B des erwarteten Molekulargewichts 306 (massenspektrometr.,  $M^+$ ) ergab. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid und fraktionierte Kristallisation aus Aceton wurden A (Schmp. 219–220°) und B (Schmp. 249.5–250.5°) getrennt.

Verbindung A läßt sich mit Pd/Aktivkohle in Benzol bei Raumtemperatur unter Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff zu 5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo[*a.e.i*]-cyclododecen<sup>8)</sup> hydrieren. Auf Grund der starken IR-Absorptionen bei 966 und 978/cm (*trans*-CH=CH- $\gamma$ -Schwingungen) und des Fehlens der entsprechenden *cis*-CH=CH- $\gamma$ -Banden zwischen 730 und 680/cm wird A die Struktur **2** mit der *all-trans*-Anordnung der olefinischen Doppelbindungen zugeordnet.

Im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **2** (in  $\text{CDCl}_3$ ) findet man im Intensitätsverhältnis 2:1 ein AA'BB'-Multiplett der aromatischen Protonen um  $\tau$  2.68 und ein scharfes Singulett für die sechs Doppelbindungsprotonen bei  $\tau$  2.87, dessen Lage dem Doppelbindungssignal des *trans*-Stilbens ( $\tau$  2.90) recht genau entspricht. Für **2**, das in einer

<sup>3)</sup> Vgl. K. Mislow, J. chem. Physics **20**, 1489 (1952).

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu H. A. Staab, H. Bräunling und K. Schneider, Chem. Ber. **101**, 879 (1968).

<sup>5a)</sup> Der experimentelle Teil dieser Untersuchung wurde 1965 abgeschlossen: F. Graf, Dissertation, Univ. Heidelberg 1965; <sup>5b)</sup> vorläufige Mittel.: H. A. Staab, F. Graf und B. Junge, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 743.

<sup>6)</sup> J. F. M. Oth, H. Röttle und G. Schröder, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 61; J. F. M. Oth, J.-M. Gilles und G. Schröder, ebenda **1970**, 67.

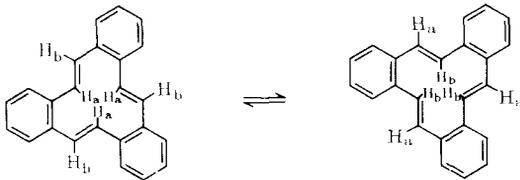
<sup>7)</sup> E. D. Bergmann und Z. Pelchowicz, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4281 (1953).

<sup>8)</sup> E. Müller und G. Röscheisen, Chem. Ber. **90**, 543 (1957).

ebenen Struktur fixiert wäre, würde man zwei unterschiedliche Absorptionen für die beiden Gruppen von je drei äquivalenten Doppelbindungsprotonen — die inneren und die äußeren Protonen — erwarten. Daß ein einziges scharfes Signal gefunden wird, kann folgende Gründe haben:

1. Infolge der Abstoßungswchselwirkung zwischen den inneren Wasserstoffatomen liegt eine Konformation vor, in der die Doppelbindungsebenen senkrecht zur mittleren Ebene des makrocyclischen Systems eingestellt sind. Eine solche Anordnung würde in spannungsfreier Anordnung eine echte Äquivalenz der sechs Doppelbindungsprotonen ergeben. Allerdings wäre die Konjugation zwischen Doppelbindungen und aromatischen Ringen weitgehend aufgehoben.

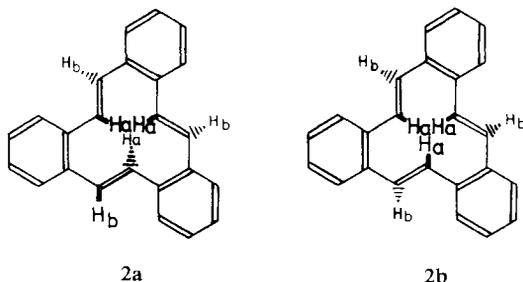
2. Es liegt zwar eine mehr oder weniger planare Konformation vor, in der „innere“ und „äußere“ Protonen zu unterscheiden sind; die Protonen erscheinen jedoch in der Kernresonanz als äquivalent, weil eine Konformationsumwandlung, die auf einen „Platzwechsel“ der Protonen von außen nach innen und umgekehrt hinausläuft, schnell genug erfolgt:



Für die erste dieser Annahmen sprach der Befund, daß bis  $-60^\circ$  keine Aufspaltung oder Verbreiterung des Doppelbindungssignals zu beobachten war. Auch die UV-Absorption von **2** war mit einer ebenen oder angenähert ebenen Konformation nicht vereinbar: **2** ( $\lambda_{\max}$  267 nm,  $\epsilon$  36800, in Cyclohexan) absorbiert wesentlich kürzerwellig als *trans*-Stilben ( $\lambda_{\max}$  293 nm,  $\epsilon$  24600), zeigt aber in der Bandenlage eine auffallende Ähnlichkeit mit *trans*-1.2-Dimesityl-äthylen ( $\lambda_{\max}$  263 nm,  $\epsilon$  16700, in Hexan<sup>9)</sup>), bei dem die Doppelbindung unter dem Einfluß der vier *o*-Methyl-Gruppen aus der Ebene der aromatischen Ringe herausgedreht ist. Das erste dieser Argumente wird durch die Beobachtung eingeschränkt, daß bei verwandten Verbindungen der Benzo-dehydro[12]annulen-Reihe, für die auf Grund der Abschätzung des Anisotropieeinflusses der Dreifachbindungen auf die  $^1\text{H-NMR}$ -Absorption der Doppelbindungsprotonen eine weitgehend *planare* Struktur anzunehmen ist, ebenfalls keine Linienverbreiterung oder Aufspaltung bis  $-80^\circ$  beobachtet wird<sup>1)</sup>. Durch den gegenläufigen Einfluß des sterischen Effektes, der das Herausdrehen der Doppelbindungsebene aus der Ebene der aromatischen Ringe begünstigt, und der Konjugation, die die ebene Anordnung stabilisiert, ergibt sich für die hier behandelte Konformationsänderung offensichtlich eine sehr flache Potentialkurve mit einem so geringen  $\Delta G^\ddagger$ , daß eine Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanz in dem uns zugänglichen Temperaturbereich nicht auftreten muß. Für das monocyclische [12]Annulen kamen kürzlich *Oth*, *Gilles* und *Schröder*<sup>6)</sup> auf Grund der Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Bereich von  $-130$  bis  $-170^\circ$  zu dem Ergebnis, daß bei **3** die

<sup>9)</sup> *W. H. Rodebush* und *I. Feldman*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 896 (1946).

Konformationsänderung, die ganz entsprechend dem obigen Schema einen Platzwechsel von „inneren“ und „äußeren“ Protonen der drei *trans*-Doppelbindungen herbeiführt, nur ein  $\Delta G^*_{-100^\circ}$  von  $5.5 \pm 0.1$  kcal/Mol erfordert. Die stabilen Konformationen von **3** werden nicht als eben angenommen, sondern mit Torsionswinkeln von  $50-60^\circ$  zwischen den Doppelbindungsebenen. Eine solche Anordnung wäre auch für **2** mit den beschriebenen Eigenschaften (UV,  $^1\text{H-NMR}$ ) vereinbar. Von den beiden bevorzugten Konformationsmöglichkeiten **2a** und **2b** scheint die **2a** entsprechende Konformation bei **3** nicht mit den beobachteten Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vereinbar zu sein. Für **2b** läßt sich die geringe Potentialbarriere für den Austausch von „inneren“ und „äußeren“ Protonen leicht verstehen, da hier für die Konformationsumwandlung keine Protonenbewegung durch das Lumen des Zwölfrings erforderlich ist, sondern nur die sterisch nicht behinderte Torsion über einen Übergangszustand, in dem die Doppelbindungsebenen senkrecht zur mittleren Zwölfringebe stehen. Bei **2a** könnte eine entsprechende Torsionsbewegung nur zu einem paarweisen Positionsaustausch der Doppelbindungsprotonen führen, während zum vollständigen „Äquivalentwerden“ der sechs Protonen als zusätzliche Konformationsänderung ein Hindurchklappen durch die Zwölfringebe erfolgen müßte.



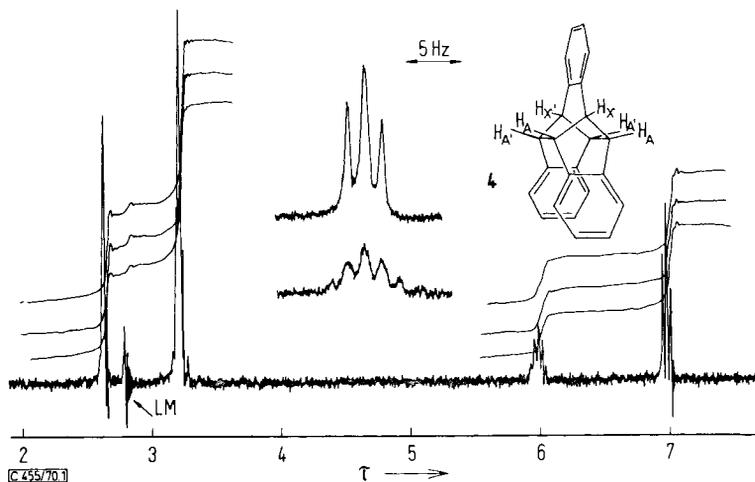
**2** gibt mit Kalium in Dimethoxyäthan ein Radikal-Anion, dessen ESR-Spektrum<sup>10)</sup> bei  $25^\circ$  mit der Annahme einer Kopplung des Radikal-Elektrons mit drei Gruppen von je sechs äquivalenten Protonen analysiert werden kann. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den aromatischen 1.4- und 2.3-Protonen ( $0.077 \pm 0.005$  bzw.  $0.90 \pm 0.02$  G) und zu den Doppelbindungsprotonen ( $1.05 \pm 0.02$  G) geschah durch Vergleich mit dem ESR-Spektrum des **1**-Radikal-Anions<sup>2)</sup> und durch Vergleich mit den berechneten HMO-Spindichten. Bei Temperaturerniedrigung findet eine reversible Änderung des ESR-Spektrums statt, bis bei  $-70^\circ$  alle Hyperfeinstrukturlinien mit einer geradzahlgigen Summe der magnetischen Quantenzahlen *m* verschwunden sind (Abbild. in l. c.<sup>10)</sup>). Eine befriedigende Deutung dieser Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums konnte bisher nicht gegeben werden.

### Struktur und Bildungsweise der Verbindung B

Das bei der Darstellung von **2** als Nebenprodukt entstandene höherschmelzende Isomere B ließ sich mit Pd/Aktivkohle *nicht* zu 5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo-[a.e.i]cyclododecen hydrieren. Das Vorliegen eines **2**-Stereoisomeren — z. B. **5** mit

<sup>10)</sup> H. Brunner, K. H. Hausser, M. Rawitscher und H. A. Staab, Tetrahedron Letters [London] 1966, 2775.

*cis.trans*-Konfiguration der bei der Wittig-Reaktion gebildeten Doppelbindungen — war auch auf Grund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbild.) auszuschließen: Für die sechs nicht-aromatischen Protonen werden keine Absorptionen im Doppelbindungsbereich, sondern ein Triplett ( $J = 1.5$  Hz) der Intensität 4 bei  $\tau$  6.98 und ein Quintett ( $J = 1.5$  Hz) der Intensität 2 bei 6.00 gefunden. Von den zwölf aromatischen Protonen absorbieren nur vier im normalen Absorptionsbereich (Singulett  $\tau$  2.63), während acht Protonen der beiden anderen Ringe, die paarweise äquivalent sind, bei höherer Feldstärke absorbieren (AA'BB' um  $\tau$  3.24). Aus diesem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt sich für die Verbindung B die Struktur eines 2.3;6.7;10.11-Tribenzo-tetracyclo-[6.4.0.0<sup>4</sup>.12.0<sup>5</sup>.9]dodecatriens-(2.6.10) (**4**) ableiten. **4** erklärt die Nicht-Äquivalenz der aromatischen Ringe und die beobachtete Verschiebung der Resonanz von acht aromatischen Protonen: diese Protonen sind jeweils dem abschirmenden Einfluß des Nachbarringes ausgesetzt, der sich auf der Grundlage der angegebenen Struktur in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu 0.4–0.5 ppm für 3'- und 6'- und zu 0.5–0.6 ppm für 4'- und 5'-H berechnen läßt<sup>11)</sup>. Die Absorption im Aliphaten teil des Spektrums einschließlich der durch Spinentkopplung gesicherten einfachen Kopplungsverhältnisse sind ebenfalls mit der Struktur **4** vereinbar; für die erforderliche Annahme, daß  $J_{\text{AX}} \approx J_{\text{A'X}} \approx 1.5$  Hz ist, sind Analogien bei ähnlicher Protonenanordnung bekannt<sup>12)</sup>.



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Ein Vergleich der Massenspektren von **2** und **4** hat das unerwartete Ergebnis, daß trotz der so unterschiedlichen Ausgangsstrukturen aus beiden Molekel-Ionen im Hauptfragmentierungsweg durch Abspaltung eines Protons das gleiche (P–1)-Fragment-Ion gebildet wird. In beiden Spektren, in denen der Molekelpeak ( $m/e$  306) der

<sup>11)</sup> Vgl. C. E. Johnson und F. A. Bovey, J. chem. Physics **29**, 1012 (1958). Wir danken Dr. B. Junge aus unserem Arbeitskreis für die Auswertung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **4**, die zur Strukturauflärung geführt hat.

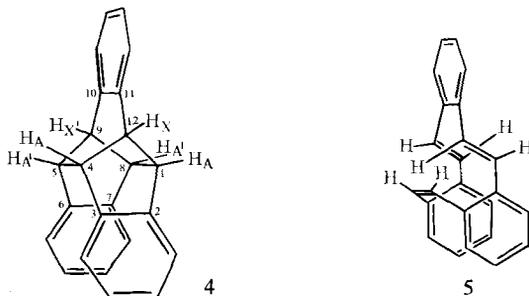
<sup>12)</sup> Vgl. K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, Chem. Ber. **97**, 2798 (1964).

Basispeak ist, erfolgt nur die Bildung des (P-1)-Ions mit deutlichem Intensitätsunterschied, während das weitere Fragmentierungsschema bei beiden Verbindungen weitgehend übereinstimmt, wie aus den auf  $I_{P-1}$  bezogenen relativen Intensitäten (Tab.) hervorgeht. Die bei einzelnen Massenzahlen auftretenden kleineren Unterschiede lassen sich auf Nebenwege der Fragmentierung zurückführen, die bei **2** und/oder **4** direkt von  $M^+$  ausgehen.

Massenspektren von **2** und **4** ( $I_{rel}$  bezogen auf  $I_{P-1} = 100$ )

| $m/e$ | % $\Sigma$<br>50 |          | $I_{rel}$ |          |
|-------|------------------|----------|-----------|----------|
|       | <b>2</b>         | <b>4</b> | <b>2</b>  | <b>4</b> |
| 306   | 16.45            | 25.68    | 281.0     | 415.0    |
| 305   | 5.84             | 6.19     | 100.0     | 100.0    |
| 304   | 1.48             | 1.64     | 25.4      | 26.6     |
| 303   | 2.19             | 2.23     | 37.5      | 36.1     |
| 302   | 2.02             | 2.10     | 34.7      | 34.0     |
| 301   | 0.68             | 0.67     | 11.6      | 10.8     |
| 300   | 0.84             | 0.90     | 14.4      | 14.5     |
| 292   | 0.51             | 0.49     | 8.7       | 7.9      |
| 291   | 2.34             | 2.05     | 40.0      | 33.2     |
| 290   | 1.93             | 1.75     | 32.9      | 28.3     |
| 289   | 3.08             | 2.70     | 52.5      | 43.6     |
| 278   | 0.51             | 0.46     | 8.7       | 7.5      |
| 277   | 0.68             | 0.62     | 11.5      | 10.0     |
| 276   | 1.10             | 0.98     | 18.9      | 15.8     |
| 229   | 0.96             | 0.77     | 16.4      | 12.4     |

Die Struktur **4**, die wegen der beträchtlichen Winkeldeformationen des völlig starren Bindungssystems und der Wechselwirkung zwischen den in kurzem Abstand fixierten aromatischen Ringen interessant ist, konnte kürzlich auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden<sup>13)</sup>.



Die Bildung von **4** neben dem Tribenzo[12]annulen **2** bei der Wittig-Reaktion kann mit der Annahme gedeutet werden, daß primär das Tribenzo[12]annulen **5** mit *cis.trans.trans*-Anordnung der olefinischen Doppelbindungen entsteht. Der Übergang von **5** nach **4** stellt eine als thermische Reaktion symmetrie-erlaubte [2+2+2]-Cycloaddi-

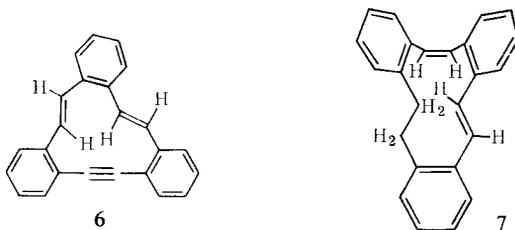
<sup>13)</sup> H. Irrgartinger, unveröffentlicht.

tion dar, für die es Analogien gibt<sup>14</sup>). In **5** ist das Kohlenstoffskelett von **4** bereits weitgehend vorgebildet und die drei  $\pi$ -Bindungen, die an der Cycloaddition beteiligt sind, nehmen eine günstige räumliche Orientierung zueinander ein. Trotzdem überrascht angesichts der beträchtlichen Ringspannung die Leichtigkeit, mit der **4** gebildet wird.

### Versuche zur partiellen Hydrierung von **1**

Im Zusammenhang mit der Bildung von **4** als Nebenprodukt der **2**-Synthese erschien es interessant, die Umlagerung **5**→**4** unmittelbar zu untersuchen. Da **5** jedoch bei der zu **2** und **4** führenden Wittig-Reaktion nicht isoliert werden konnte, wurde nach einer unabhängigen **5**-Synthese gesucht. Als solche kam die partielle Hydrierung von **1** und anderen früher beschriebenen<sup>2)</sup> Tribenzo-dehydro[12]annulenen in Frage. Eine besonders geeignete Vorstufe schien das durch Wittig-Reaktion aus 2,2'-Bis-brommethyl-diphenylacetylen und Phthaldialdehyd zugängliche 11.12(*trans*);17.18(*trans*)-5.6-Didehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**6**) zu sein, das bei selektiver *cis*-Hydrierung der Dreifachbindung **5** ergeben würde. Tatsächlich war aber die Lindlar-Hydrierung sowohl bei **6** als auch bei **1** hinsichtlich der Hydrierungsselektivität und der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr unbefriedigend, wofür wahrscheinlich die besonderen sterischen Verhältnisse dieser cyclischen Acetylene verantwortlich sind.

Wurde **6** mit Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydriert, so ließen sich im Reaktionsgemisch massenspektrometrisch Verbindungen der Molekulargewichte 304, 306, 308 und 310 ( $M^+$ ) nachweisen, von denen sich nur 11.12(*cis*);17.18(*trans*)-5.6-Dihydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**7**; Schmp. 153–154.5°) rein isolieren ließ; die Strukturzuordnung basiert auf dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>15</sup>): AA'BB'-Multiplet um  $\tau$  6.9 (4H), AB-System (2H,  $\tau_A$  3.90,  $\tau_B$  3.45,  $J_{AB}$  16.5 Hz, *trans*-Doppelbindung), verbreitertes Singulett (2H,  $\tau$  3.15, *cis*-Doppelbindung), Multiplet (12H,  $\tau$  2.5–3.7; in CDCl<sub>3</sub>).

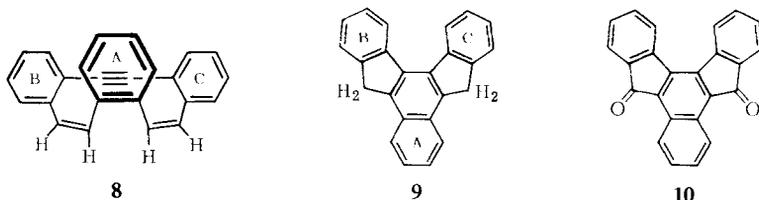


Auch die Lindlar-Hydrierung von **1** führte zu einer größeren Zahl von Produkten, deren Trennung wegen der sehr ähnlichen Eigenschaften Schwierigkeiten bereitet, so daß nur ein Teil rein dargestellt werden konnte. Wurde die Hydrierung gleich nach dem völligen Verschwinden der Fluoreszenz von **1** abgebrochen, so ließ sich durch Umkristallisation und präparative Dünnschichtchromatographie eine Verbindung des Molekulargewichts 304 ( $M^+$ ) isolieren, die nach Schmp. (224–226°) und spektro-

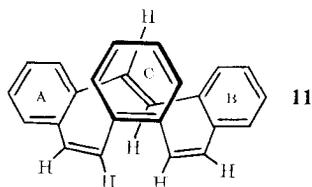
<sup>14</sup>) Siehe R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 781 (1969).

<sup>15</sup>) Auf Grund des weit auseinandergezogenen AA'BB'-Multipletts ( $\tau$  6.2–7.6) der Methylenprotonen und der Komplexität der Doppelbindungssignale muß **7** bereits bei Raumtemperatur in einer stark fixierten Konformation vorliegen.

skopischen Daten weder mit **6** noch mit dem isomeren 11.12(*cis*);17.18(*trans*)-5.6-Didehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen<sup>2)</sup> identisch war. Es bleibt für die erhaltene Verbindung die Struktur eines **6**-Isomeren mit *cis.cis*-Konfiguration der Doppelbindungen. Diese Struktur (**8**) ist in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum und mit dem Befund, daß **8** mit Pd/Aktivkohle zu 5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen weiterhydriert werden kann. Neben **8** wurde in wechselnder Ausbeute ein weiteres Isomeres des Molekulargewichts 304 isoliert (Schmp. 240–241°), das jedoch mit Pd/Aktivkohle bei Raumtemperatur keinen Wasserstoff aufnimmt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält zwei verbreiterte Dubletts (je für 2 Protonen) mit Kopplungskonstanten von 7–8 Hz bei  $\tau$  1.60 und  $\tau$  1.95, ein Multiplett für 8 aromatische Protonen bei  $\tau$  2.2–2.8 sowie als besonders auffälliges Signal ein Singulett der Intensität 4 bei  $\tau$  5.8 (in CDCl<sub>3</sub>). Diese Daten und das UV-Spektrum [ $\lambda_{\max}$  320 (lg  $\epsilon$  3.98, Schulter), 309 (4.33, Sch.), 301 (4.49, Sch.), 295 (4.82), 283 (4.71), 230 (4.31), in Cyclohexan] sprechen für das Vorliegen des Bis-indenonaphthalins **9**. In Übereinstimmung mit dieser Struktur läßt sich **9** mit Natriumdichromat in Eisessig zu einer roten Verbindung C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> oxydieren, für die die Diketon-Struktur **10** angenommen wird (IR: intensivste Bande bei 1705/cm). **9** erwies sich als identisch mit einer bei der doppelten Wittig-Reaktion aus 2.2'-Bis-brommethyl-diphenylacetylen und Phthaldialdehyd neben **6** und seinem *cis.trans*-Isomeren erhaltenen Verbindung<sup>2)</sup>. Die Bildung bei dieser Reaktion und bei der Hydrierung von **1** legt nahe, daß **9** aus dem *cis.cis*-Dien-in **8** durch transannulare Reaktion entsteht.



Wurde die Hydrierung von **1** mit Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff durchgeführt, so ließ sich durch präparative Dünnschichtchromatographie und Umkristallisieren in 15 bis 37proz. Ausb. eine Verbindung (Schmp. 185–187°) vom Molekulargewicht 306 (M<sup>+</sup>) rein isolieren, bei der es sich um ein zu **2** stereoisomeres Tribenzo[12]annulen handeln muß, da die Hydrierung mit Pd/Aktivkohle wie bei **1**, **2**, **6** und **8** 5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen ergibt. Bei dieser Verbindung handelt es sich nicht um die *cis.trans.trans*-Verbindung **5**, sondern um das *cis.cis.trans*-Isomere **11**: Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>) zeigt ein Singulett (2H,  $\tau$  3.55) für die *trans*-Doppelbindung, deren Protonen nach dem Modell durch den gegenüberliegenden aromatischen Kern abgeschirmt sind, und ein



AB-System (4H) mit kaum verschiedener chemischer Verschiebung ( $\tau$  3.1,  $J_{AB}$  13 Hz) für die beiden *cis*-Doppelbindungen, deren Protonen durch die Beweglichkeit des makrocyclischen Systems paarweise äquivalent werden. Die acht Protonen der Ringe A und B absorbieren als Multipllett von  $\tau$  2.55–2.95, während die vier Wasserstoffatome des Ringes C unter dem Anisotropieeinfluß von A und B nach hoher Feldstärke verschoben sind (AA'BB', zentriert um  $\tau$  3.25).

Neben dieser Verbindung wurde bei der Lindlar-Hydrierung von **1** in 8 bis 23 Proz. Ausb. die polycyclische Verbindung **4** erhalten. Es kann also kein Zweifel bestehen, daß **4** durch intramolekulare Cycloaddition aus einem zu **2** stereoisomeren Tribenzo-[12]annulen – wahrscheinlich aus **5** – gebildet wird. Versuche zur direkten Umlagerung von **11** in **4** hatten zwar Erfolg, doch sind die Reaktionsbedingungen (s. exp. Teil) nicht mit der leichten Bildung von **4** bei der Wittig-Reaktion und bei der partiellen Hydrierung von **1** in Einklang. Dieser Befund ließe sich mit der Annahme deuten, daß **11** bei den Umlagerungsversuchen erst zu **5** isomerisiert werden muß. Damit wäre vereinbar, daß **4** aus **11** auch photochemisch entsteht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen am Rhein, für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### 5.6(*trans*);11.12(*trans*);17.18(*trans*)-Tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**2**)

a) 2,2'-Bis-triphenylphosphoniomethyl-*trans*-stilben-dibromid: 5.40 g (14.8 mMol) 2,2'-Bisbrommethyl-*trans*-stilben<sup>8)</sup> wurden in 180 ccm Dimethylformamid mit 7.90 g (30.1 mMol) Triphenylphosphin 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde das auskristallisierte doppelte Phosphonium-Salz abfiltriert und getrocknet (12.05 g, Schmp. 314–316°). Nach Umfällen aus siedendem Methanol mit Tetrahydrofuran 11.20 g (85%), Schmp. 327–330° (Zers.).

C<sub>52</sub>H<sub>44</sub>P<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (890.7) Ber. C 70.12 H 4.98 Br 17.94 P 6.96  
Gef. C 69.85 H 4.97 Br 17.70 P 6.88

b) Wittig-Reaktion: In eine Suspension von 22.25 g (25.0 mMol) 2,2'-Bis-triphenylphosphoniomethyl-*trans*-stilben-dibromid in 1700 ccm Tetrahydrofuran ließ man unter Rühren schnell 65.0 ccm einer 0.77 *m* äther. Phenyllithium-Lösung (50.0 mMol) tropfen und rührte anschließend 1 Stde. bei Raumtemp. Zu der zum Sieden erhitzten Lösung wurde eine Lösung von 3.38 g (25.1 mMol) Phthaldialdehyd in 50 ccm Tetrahydrofuran bis zum Verschwinden der roten Diylid-Farbe (etwa 3 Stdn.) getropft. Man dampfte das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahierte den Rückstand mit Benzin (90–100°). Der Extrakt wurde i. Vak. eingeengt und aus Ligroin (60–70°)/Methylenchlorid (3:1) an Aluminiumoxid (neutral) chromatographiert: 3.9 g (51%) eines 3:1-Gemisches aus **2** und **4**, aus dem sich beide Isomeren durch wiederholtes fraktioniertes Kristallisieren aus Aceton rein erhalten ließen. Als in Aceton leichter lösliche Verbindung kristallisiert **2** in farblosen Nadeln vom Schmp. 219–220°.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub> (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 94.10 H 5.91 Mol.-Gew. 306 (M<sup>+</sup>) (massenspektrometr.)

**4** bildet farblose gedrungene Kristalle vom Schmp. 249.5–250.5°.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub> (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 94.21 H 6.04 Mol.-Gew. 306 (M<sup>+</sup>) (massenspektrometr.)

*Hydrierung von 2 zu 5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo[a.e.i.]cyclododecen:* 122.5 mg (0.4 mMol) **2** wurden in thiophenfreiem Benzol mit Pd (10%)/Aktivkohle bei 24° hydriert. Wasserstoff-Aufnahme in 30 Min. (umgerechnet auf Normalbedingungen): 26.8 ccm (1.20 mMol). Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol 99.8 mg (80%), Schmp. 189–191°, identisch mit authent. Probe<sup>2)</sup>.

*Versuch der Hydrierung von 4:* Unter den gleichen Reaktionsbedingungen hat **4** auch nach mehrstdg. Schütteln keinen Wasserstoff aufgenommen, sondern wurde unverändert zurückisoliert.

*Lindlar-Hydrierung von 11.12(trans);17.18(trans)-5.6-Didehydro-tribenzo[a.e.i.]cyclododecen (6):* 0.61 g (2.01 mMol) **6**<sup>2)</sup> wurden in 60 ccm Benzol bei 26° in Gegenwart von 100 mg frisch bereitetem Katalysator nach Lindlar<sup>16)</sup> bis zur Aufnahme von 44.9 ccm (umgerechnet auf Normalbedingungen, entsprechend 2.01 mMol) Wasserstoff hydriert. Aus dem Reaktionsansatz konnte analysenrein nur 11.12(cis);17.18(trans)-5.6-Dihydro-tribenzo[a.e.i.]cyclododecen (**7**) abgetrennt werden. Schmp. 153–154.5°.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub> (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54

Gef. C 93.31 H 6.59 Mol.-Gew. 308 (M<sup>+</sup>) (massenspektrometr.)

*Lindlar-Hydrierung von 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[a.e.i.]cyclododecen (1)*

a) 900 mg (3 mMol) **1** wurden in 200 ccm thiophenfreiem Benzol mit 600 mg frisch bereitetem Lindlar-Katalysator<sup>16)</sup> bis zum Verschwinden der 1-Fluoreszenz hydriert. Abfiltrieren, Abdampfen des Benzols i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Essigester/Benzin ergab 480 mg (~52%) einer kristall. Substanz vom Schmp. 211–214°, die nach massenspektrometr. Analyse 65% **8** neben 35% einer Verbindung des Molekulargewichts 306 (M<sup>+</sup>) enthält. 11.12(cis);17.18(cis)-5.6-Didehydro-tribenzo[a.e.i.]cyclododecen (**8**) konnte durch präparative Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF<sub>254</sub> mit Tetrachlorkohlenstoff/Ligroin (1:3) rein erhalten werden: Elution der langsamer laufenden Zone ergab **8** mit Schmp. 224–226°.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub> (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.67 H 5.36 Mol.-Gew. 304 (M<sup>+</sup>) (massenspektrometr.)

In einigen Fällen konnten durch fraktionierte Kristallisation des Rohprodukts aus Essigester/Ligroin blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 240–240.5° erhalten werden (~3%), die identisch mit dem in l.c.<sup>2)</sup> auf anderem Wege erhaltenen **9** waren.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub> (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.83 H 5.36 Mol.-Gew. 304 (M<sup>+</sup>) (massenspektrometr.)

*Hydrierung von 8 zu 5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo[a.e.i.]cyclododecen:* 20 mg (6.4 mMol) **8** wurden in 50 ccm thiophenfreiem Benzol mit 200 mg Pd (10%)/Aktivkohle bis zur Sättigung hydriert. Abfiltrieren, Abdampfen des Benzols i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Benzin ergab farblose Nadeln vom Schmp. 187–188°.

Mol.-Gew. 312 (M<sup>+</sup>) (massenspektrometr.)

*Oxydation 9 → 10:* 200 mg (0.657 mMol) **9** wurden mit 560 mg (2.14 mMol) Natriumdichromat in 15 ccm Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Chromatographie an basischem Aluminiumoxid aus Benzol/Chloroform (3:1) ergab nach Umkristallisation aus Benzol (unter Zusatz von etwas Benzin, Sdp. 60–70°) rote Nadeln vom Schmp. 254–255° (nach vorherigem Sintern bei 238°).

C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (332.3) Ber. C 86.73 H 3.64 Gef. C 86.55 H 3.77

<sup>16)</sup> H. Lindlar, Helv. chim. Acta **35**, 446 (1952).

b) 302 mg (1.05 mMol) **1** wurden in thiophenfreiem Benzol mit *Lindlar-Katalysator* bis zur Aufnahme von 3 Moll. *Wasserstoff* hydriert. Umkristallisation des Rohprodukts aus Ligroin ergab 113 mg (37%) *5.6(cis);11.12(cis);17.18(trans)-Tribenzo[a.e.i]cyclododecen (11)* in groben farblosen Kristallen vom Schmp. 185–187°.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub> (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 93.99 H 5.99 Mol.-Gew. 306 (M<sup>+</sup>) (massenspektrometr.)

Aus der Mutterlauge von **11** wurden nach Eindampfen des Lösungsmittels und Kristallisieren aus Aceton in bis zu 8.5proz. Ausb. Kristalle vom Schmp. 249.5–250.5° erhalten, identisch mit dem oben beschriebenen **4**.

*Hydrierung von 11*: Hydrierung mit *Palladium (10%) / Aktivkohle-Katalysator* in thiophenfreiem Benzol bei Raumtemp. ergab in nahezu quantitativer Ausb. *5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo[a.e.i]cyclododecen* vom Schmp. 188–191°, identisch mit authent.<sup>2)</sup> Probe.

*Versuch der Umlagerung von 11 zu 4*

a) 20 mg (0.065 mMol) **11** wurden in 30 ccm Benzol/Pyridin (3 : 1) unter Rückfluß gekocht. Umkristallisation aus Essigester ergab 12 mg farblose Kristalle mit Schmp. 244–255.5°, identisch mit nach obigem Verfahren erhaltenem **4**.

b) 25 mg (0.08 mMol) **11** wurden in 100 ccm Cyclohexan in einem Quarzkolben mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Chromatographie an Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff/Benzin (60–70°) (1 : 4) lieferte 10 mg **4** vom Schmp. 248.5–250°.

[455/70]