

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XXIII¹⁾

Phenanthro[*cdefg*][18]annulen und Dibenzo[*ab,de*][18]annulen

Heinz A. Staab*, Ute E. Meissner und Bernd Meissner

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,

Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 30. März 1976

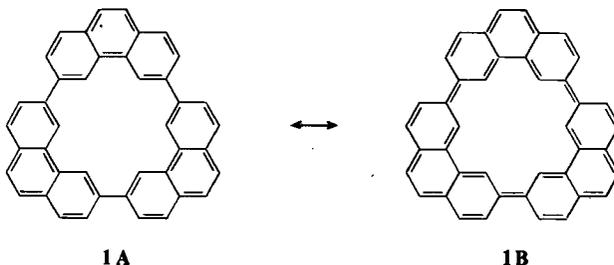
Zur Untersuchung der Störung von Annulenen durch Kondensation mit benzoiden Systemen wurde Phenanthro[*cdefg*][18]annulen (2), ausgehend von 3 über 4, 5, 6 und 7, synthetisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum von 2 zeigt den diatropen Charakter des Annulen-Systems in 2. — Zum Vergleich wurde Dibenzo[*ab,de*][18]annulen (8) auf analogem Wege, ausgehend von 9 über 10, 11 und 12, dargestellt. Bei 8, für das sich im Gegensatz zu 2 keine annulenartige Konjugation formulieren läßt, ist auf Grund des ¹H-NMR-Spektrums keine Induktion eines diamagnetischen Ringstroms im 18-gliedrigen Ring nachweisbar.

Conjugation in Macrocyclic Systems, XXIII¹⁾

Phenanthro[*cdefg*][18]annulene and Dibenzo[*ab,de*][18]annulene

To study the perturbation of annulenes caused by condensation with benzenoid systems, phenanthro[*cdefg*][18]annulene (2) was synthesized from 3 via 4, 5, 6, and 7. The ¹H n. m. r. spectrum of 2 shows the diatropic character of the annulene system in 2. — For comparison dibenzo[*ab,de*][18]annulene (8) was synthesized from 9 via 10, 11, and 12. In the case of 8, for which an annulene-type conjugation cannot be formulated, no induction of a diamagnetic ring current can be observed in the ¹H n. m. r. spectrum.

Staab und Bräunling²⁾ haben 1965 über das 3,6';3',6";3'',6-Triphenanthrylen (1) berichtet, das als daserst mit benzoiden Systemen kondensierte [18]Annulen („Triphenanthro[*abcde,ghikl,nopqr*]-[18]annulen“) aufgefaßt werden kann. Bei 1 interessierte die Frage der Abgrenzung von benzoider und nicht-benzoider, annulenen-artiger Aromatizität. An Hand der ¹H-NMR-Spektren konnte ge-



¹⁾ XXII. Mitteil.: U. E. Meissner, A. Gensler und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **88**, 374 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 365 (1976).

²⁾ H. A. Staab und H. Bräunling, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 45; H. A. Staab, H. Bräunling und K. Schneider, *Chem. Ber.* **101**, 879 (1968).

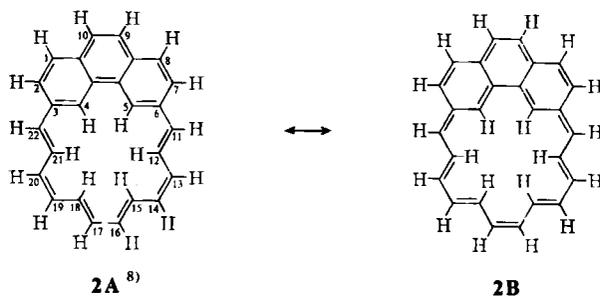
zeigt werden, daß sich **1** trotz der formalen Möglichkeit einer annulenen-artigen Konjugation in ebener Anordnung (**1B**) so verhält, als ob es aus drei weitgehend voneinander isolierten Phenanthren-Einheiten (**1A**) aufgebaut sei.

Das hier zuerst angewandte Konzept³⁾, benzoide und nicht-benzoide Aromatizität gegeneinander abzuschätzen, indem man sie innerhalb eines makrocyclischen Konjugationssystems miteinander konkurrieren läßt, wurde später auf eine größere Anzahl benzo-anellierter $[4n]$ - und $[4n+2]$ Annulene angewandt⁴⁾. Dabei ergab sich aus den „Ringstromeffekten“ auf die $^1\text{H-NMR}$ -Absorption innerer und äußerer Protonen, daß der paratrop bzw. diatrop⁵⁾ Annulene-Charakter durch Benzo-Anellierung immer stark, teilweise bis zur vollständigen Unterdrückung (wie bei **1**) abgeschwächt wird.

Einen Grenzfall zwischen benzoider und nicht-benzoider Aromatizität erwarteten wir für Phenanthro[*cdefg*][18]annulene (**2**, Cyclooctadeca[*cdefg*]phenanthren), bei dem das [18]Annulene-System nicht mit drei Phenanthren-Einheiten wie in **1**, sondern nur mit *einem* Phenanthren in Konkurrenz steht (**2A** \leftrightarrow **2B**).

Synthese von Phenanthro[*cdefg*][18]annulene (**2**)⁶⁾

Zur **2**-Synthese wurde von 3,6-Dimethylphenanthren (**3**) ausgegangen, das auf folgenden verbesserten Wegen dargestellt wurde: 4-Methylphenethylmagnesium-bromid ergab mit 4-Methyl-1-cyclohexanon 4-Methyl-1-(4-methylphenethyl)-1-cyclohexanol, das durch Cyclisierung (Zweiphasenreaktion mit konz. Schwefelsäure/Cyclohexan) und Dehydrierung des gebildeten 3,6-Dimethyloctahydrophenanthrens mit Palladium/Aktivkohle bei 180 bis 320°C in **3** übergeführt wurde. **3** wurde ferner aus *trans*-4,4'-Dimethylstilben (durch Wittig-Reaktion aus (4-Methylbenzyl)triphenylphosphonium-bromid und 4-Methylbenzaldehyd) in Analogie zu *Wood* und *Mallory*⁷⁾ durch Bestrahlen in Gegenwart von Iod erhalten.



³⁾ Vgl. hierzu auch H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. **100**, 293 (1967).

⁴⁾ H. A. Staab und F. Graf, Chem. Ber. **103**, 1107 (1970); H. A. Staab und R. Bader, ebenda **103**, 1157 (1970); K. Endo, Y. Sakata und S. Misumi, Tetrahedron Lett. **1970**, 2557; H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker und E. Vogel, Angew. Chem. **85**, 261 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 243 (1973); R. T. Weavers und F. Sondheimer, Angew. Chem. **86**, 167 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 141 (1974); M. Iyoda, M. Morigaki und M. Nakagawa, Tetrahedron Lett. **1974**, 817, 3677; R. H. Wightman und F. Sondheimer, ebenda **1975**, 4179; R. H. Mitchell und R. J. Carruthers, ebenda **1975**, 4331.

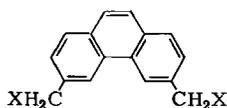
⁵⁾ Zur Bezeichnung „diatrop“ und „paratrop“ s. F. Sondheimer, Acc. Chem. Res. **5**, 81 (1972).

⁶⁾ Teil der Dissertation U. E. Meissner, Univ. Heidelberg 1972; vorläufige Mittel.: U. E. Meissner, B. Meissner und H. A. Staab, Angew. Chem. **85**, 957 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 916 (1973).

⁷⁾ C. S. Wood und F. B. Mallory, J. Org. Chem. **29**, 3373 (1964).

⁸⁾ Zur Vereinfachung der vergleichenden Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden die C-Atome im Phenanthren-Teil von **2** und **7** in der bei Phenanthrenen üblichen Weise numeriert.

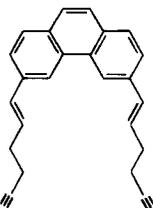
3 setzte man mit *N*-Bromsuccinimid zu 3,6-Bis(brommethyl)phenanthren (4) um, das mit Triphenylphosphin in Acetonitril 3,6-Bis(triphenylphosphoniomethyl)phenanthren-dibromid (5) ergab. Die doppelte Wittig-Reaktion mit 4-Pentinal⁹⁾ führte in 46proz. Ausbeute zu 3,6-Di(1-hexen-5-ynyl)phenanthren (6), für das die angenommene Konstitution einschließlich der *trans-trans*-Konfiguration der beiden C=C-Doppelbindungen durch IR- und ¹H-NMR-Daten sichergestellt wird: IR (KBr): 3265 (≡C-H), 2125 (C≡C), 970 (*trans*-CH=CH), 845 cm⁻¹ (3,6-disubst. Phenanthren); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (2H, t, *J* ≈ 2.5 Hz, ≡C-H), 2.60–2.95 (8H, m, CH₂-CH₂), 6.47 (2H, B von ABX₂, *J*_{AB} = 16 Hz, *J*_{BX} ≈ 5.5 Hz, β-CH=), 6.75 ppm (2H, A von ABX₂, *J*_{AB} = 16 Hz, α-CH=); die Resonanz der Phenanthren-Protonen entspricht weitgehend den Absorptionen anderer 3,6-disubstituierter Phenanthrene (z. B. 3 und 4): δ = 7.65 (2H, s, 9,10-H), ABX-System (6H) mit δ_A = 7.69 (2,7-H), δ_B = 7.81 (1,8-H) und δ_X = 8.55 ppm (4,5-H) mit *J*_{AB} = 8 Hz und *J*_{AX} ≈ 2 Hz.



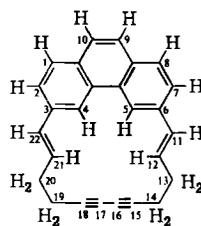
3: X = H

4: X = Br

5: X = P(C₆H₅)₃⁺Br⁻



6



7

Der Versuch, 6 durch oxidative Kupplung unter den von Eglinton¹⁰⁾ angegebenen Bedingungen zu dem 18-gliedrigen Ringsystem 7 zu cyclisieren, ergab ausschließlich polymere Produkte. Als dagegen in Analogie zu Versuchen von Zinkevich, Sarycheva und Preobrazhenskii¹¹⁾ mit wasserfreiem Kupfer(II)-acetat in Dimethylformamid (Einzelheiten s. experimentellen Teil) cyclisiert wurde, ließ sich 15,16,17,18-Tetrahydro-13,14,19,20-tetrahydrophenanthro[*cdefg*]cyclooctadecen (7) in 50proz. Ausbeute erhalten. IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren entsprechen der Konstitution 7. Im ¹H-NMR-Spektrum (CS₂) fällt im Vergleich zu 6 die Tieffeldverschiebung von 4,5-H um 0.57 ppm auf, die auf den entschirmenden Einfluß der Diacetylen-Gruppierung zurückzuführen ist. In gleicher Größenordnung (0.58) ist unter dem Anisotropieeinfluß der Dreifachbindungen und auf Grund der kurzen H...H-Abstände im Innern von 7 („Van der Waals-Effekt“) auch die Absorption der β-ständigen Doppelbindungsprotonen 12,21-H verschoben, die jetzt im Gegensatz zu 6 bei niedrigerer Feldstärke (δ = 7.05 ppm) erscheint als die der α-ständigen Doppelbindungsprotonen (δ = 6.69 ppm).

Die Isomerisierung von 7 zu dem völlig durchkonjugierten Phenanthro[*cdefg*][18]-annulen (2) wurde mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol/Benzol durchgeführt. 2 ließ sich nach Chromatographie (Kieselgel/Benzol) und Umkristallisation aus Cyclohexan in 48proz. Ausbeute in kleinen roten Nadeln erhalten, die oberhalb 200°C in

⁹⁾ F. Bohlmann und R. Mieth, Chem. Ber. 100, 3861 (1967).

¹⁰⁾ Siehe G. Eglinton und W. McCrae, Adv. Org. Chem. 4, 225 (1963), und zwar S. 297 ff.; dort weitere Literaturhinweise.

¹¹⁾ E. P. Zinkevich, I. K. Sarycheva und N. A. Preobrazhenskii, Zh. Org. Khim. 2, 2021 (1966) [C. A. 66, 75731k (1967)].

eine amorphe gelbe Substanz übergehen. Die durch Elementaranalyse, Massenspektrum und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. unten) charakterisierte Verbindung zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft bei Raumtemperatur unter Bildung sauerstoffhaltiger Zeretzungsprodukte.

Zur Frage des Annulenen-Charakters von 2

Die intensivsten UV-Banden von 2 ($\lambda = 260.5 \text{ nm}$, $\epsilon 45100$; 342.5 nm , $\epsilon 74100$, 356.5 nm , $\epsilon 59800$, in Methylenechlorid) unterscheiden sich in der Bandenlage nur wenig von entsprechenden Banden der nicht-konjugierten Vorstufe 7. Bei 2 kommt jedoch eine sehr breite langwellige Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$ ($\epsilon 7480$) hinzu, die zweifellos mit der Erweiterung des Konjugationssystems in 2 zusammenhängt. Wie auch bei anderen benzo-annelierten Annulenen gibt jedoch das Elektronenspektrum keine klare Auskunft über die annulenoide Aromatizität des makrocyclischen Systems.

Sehr aufschlußreich ist dagegen das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das folgende Absorptionen enthält (220 MHz, in CS_2)¹²⁾: $\delta = 5.22$ (2H, m, 15,18-H), 5.50 (2H, \approx dd, $J = 16 \text{ Hz}$, 12,21-H), 6.79 (2H, br. s, 4,5-H), 6.91–7.13 (6H, m, 13,14,16,17,19,20-H), 7.43 (2H, d, $J = 16 \text{ Hz}$, 11,22-H), 8.06 (2H, s, 9,10-H), 7.85 und 8.13 ppm (4H, AB mit $J_{\text{AB}} = 8 \text{ Hz}$, 1,8-H und 2,7-H). Die Absorptionen lassen sich nicht nach „aromatischen“ und „olefinischen“ Protonen einteilen, sondern es sind alle Signale der inneren Protonen nach höherer Feldstärke verschoben und die der äußeren Protonen nach niedrigerer Feldstärke, so daß mit zunehmenden δ -Werten – unabhängig davon, ob es sich um Protonen des Phenanthren-Teils oder des 18-gliedrigen Rings handelt – zuerst sämtliche Absorptionen der inneren Protonen auftreten, bevor die erste Gruppe der äußeren Protonen absorbiert. Diese auf einen diamagnetischen Ringstrom im makrocyclischen System hinweisende Beobachtung wird bei einem Vergleich mit den entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen der nicht cyclisch-konjugierten Vorstufe 7 besonders deutlich (Abb.).

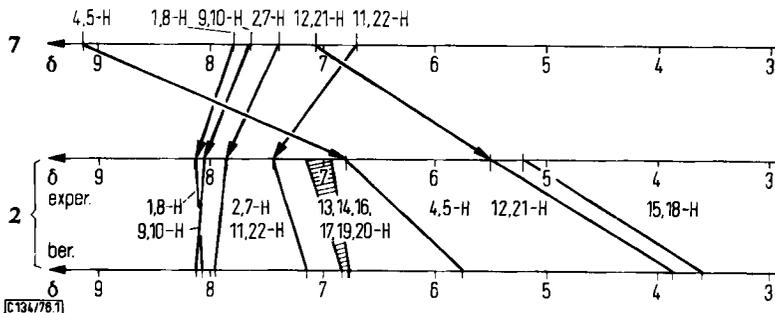


Abb.: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen von 7 und 2 (oben); Vergleich der experimentellen und berechneten¹³⁾ δ -Werte (ppm) von 2 (unten)

Auch wenn bei diesem Vergleich der erwähnte Anisotropieeffekt der Diacetylen-Gruppierung auf 4,5-H und 12,21-H in 7 berücksichtigt wird, bleibt die entgegengesetzte Verschiebung der Signale der einander benachbarten Protonenpaare 11,22-H und 12,21-H in α -

¹²⁾ Wir sind Herrn Dr. W. Brügel, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, sehr dankbar für die Aufnahme dieses Spektrums.

und β -Stellung zur Phenanthren-Einheit sehr auffallend sowie besonders die starke Hochfeldverschiebung des Signals von 4,5-H über alle äußeren Protonen – auch des „olefinischen“ Molekülteils – hinweg, während diese Protonen bei Phenanthrenen einschließlich der makrocyclischen Verbindung **1**²⁾ sonst gerade bei niedrigster Feldstärke absorbieren.

Wegen der Bedeutung dieses Befundes wurde die Zuordnung der beiden 2-H-Singulets bei $\delta = 6.79$ und 8.06 ppm zu 4,5-H bzw. 9,10-H durch Vergleich mit einem in 9,10-Stellung deuterierten **2** überprüft. Hierzu wurde 4,4'-Dimethyltolan katalytisch (Pd/BaSO₄/Pyridin, Essigester) in α,β -Dideuterio-4,4'-dimethylstilben (überwiegend *cis*-Produkt) übergeführt, das durch photochemische Cyclodehydrierung 9,10-Dideuterio-3,6-dimethylphenanthren ergab. Von hier aus wurde analog der oben für **2** beschriebenen Reaktionsfolge das in 9,10-Stellung selektiv deuterierte **2** erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung tritt das Signal bei $\delta = 8.06$ ppm nicht auf, wodurch die Zuordnung des Signals bei $\delta = 6.79$ ppm zu 4,5-H bewiesen wird.

In die Abb. sind auch die chemischen Verschiebungen von **2** aufgenommen, die *Ege* und *Vogler*¹³⁾ im Zusammenhang mit unserer **2**-Synthese nach einem modifizierten HMO-Verfahren berechnet haben. Die angegebenen Daten beziehen sich auf eine **2**-Geometrie mit Bindungslängen, die nach der PPP-Methode bestimmt wurden. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist sehr befriedigend, wenn man davon absieht, daß die für die drei inneren Protonenpaare berechneten δ -Werte um 1 bis 1.5 ppm bei zu hoher Feldstärke liegen. Für diese sechs Protonen ist jedoch wegen der kurzen H...H-Abstände eine Verschiebung nach niedriger Feldstärke auf Grund nicht-bindender Van der Waals-Wechselwirkung anzunehmen, die bei der Berechnung von *Ege* und *Vogler* nicht berücksichtigt wird. Schon bei Phenanthren selbst werden die δ -Werte für die 4,5-Protonen um 0.65 ppm zu niedrig erhalten¹³⁾, so daß die erwähnte Differenz für **2**, bei dem alle sechs inneren Wasserstoffatome bei einer koplanaren oder angenähert koplanaren Anordnung kurze H...H-Abstände haben, plausibel ist. Ohne diesen Van der Waals-Effekt würden die Absorptionen der inneren Protonen 4,5-H, 12,21-H und 15,18-H bei noch höherer Feldstärke erscheinen.

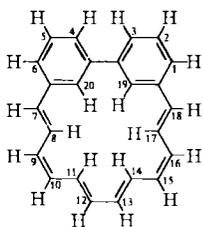
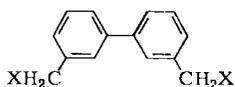
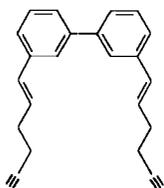
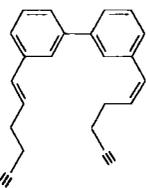
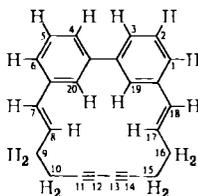
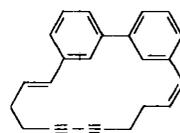
Das makrocyclische System von **2** ist also zweifellos diatrop. Legt man die Induktion eines diamagnetischen Ringstroms als Aromatizitätskriterium zugrunde, so bedeutet dies, daß **2** im Gegensatz zu **1** eine annulenoide Aromatizität aufweist. Allerdings zeigt der Vergleich mit dem monocyclischen [18]Annulen, daß der Annulen-Charakter von **2** durch die Kondensation mit dem Phenanthren-System beträchtlich abgeschwächt ist.

Synthese und Eigenschaften von Dibenzo[*ab,de*][18]annulen (**8**)

Dibenzo[*ab,de*][18]annulen (**8**, Dibenzo[*ab,de*]cyclooctadecen) enthält das gleiche 18-gliedrige Ringsystem wie **2**, unterscheidet sich von **2** aber dadurch, daß die *meta*-Verknüpfung der beiden Benzol-Ringe eine durchlaufende annulen-artige Konjugation entsprechend **2B** nicht zuläßt. Ein Vergleich von **2** mit **8** sollte daher die oben aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **2** gezogenen Schlüsse absichern.

¹³⁾ G. Ege und H. Vogler, *Tetrahedron* **31**, 569 (1975); dort weitere Literaturangaben zum Berechnungsverfahren.

Die Synthese von **8** wurde ausgehend von 3,3'-Bis(brommethyl)biphenyl (**9**) in enger Analogie zur 2-Synthese ausgeführt: Umsetzung von **9** mit Triphenylphosphin ergab 3,3'-Bis(triphenylphosphoniomethyl)biphenyl-dibromid (**10**), das in einer doppelten Wittig-Reaktion mit 4-Pentinal⁹⁾ zu 3,3'-Di(1-hexen-5-ynyl)biphenyl umgesetzt wurde. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum wurde ein *trans-trans/trans-cis*-Isomerengemisch **11a/11b** erhalten, das weder zur Kristallisation zu bringen noch chromatographisch aufzutrennen war. Durch mehrstündiges Erhitzen mit katalytischen Mengen Iod in Tetrachlorkohlenstoff ließ sich die *trans-trans*-Verbindung **11a** nach Abtrennung von Zersetzungsprodukten zwar anreichern, aber nicht rein erhalten.

**8****9:** X = Br**10:** X = P(C₆H₅)₃][⊕]Br[⊖]**11a****11b****12a****12b**

Die Cyclisierung des **11a/11b**-Gemisches mit Kupfer(II)-acetat in Dimethylformamid ergab in etwa 60proz. Rohausbeute ein kristallines Reaktionsprodukt, dessen weiter Schmelzbereich (100–140 °C) vermuten ließ, daß auch hier ein Isomeren-Gemisch vorlag. Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel HF₂₅₄, Cyclohexan/Tetrachlorkohlenstoff, 1:1) ließ sich in der Tat eine Auftrennung in zwei dicht beieinander liegende Flecken (*R_F* 0.55 bzw. 0.50) erreichen. Mehrfache fraktionierte Umkristallisation aus Ethanol ergab in 10–20% Ausbeute die Komponente mit dem *R_F*-Wert 0.55 in über 90proz. Reinheit mit Schmp. 175–180 °C, während die zweite Komponente nur auf 75% angereichert werden konnte (Schmp. 115–120 °C). Als in die Cyclisierungsreaktion das durch Iod-Behandlung an *trans-trans*-Isomeren **11a** angereicherte **11a/11b**-Gemisch eingesetzt wurde, wurde dagegen die Verbindung mit Schmp. 175–180 °C in 60proz. Ausbeute erhalten.

Beide Fraktionen des Cyclisierungsproduktes von **11** haben sehr ähnliche Massenspektren mit *M*⁺: *m/e* = 308 als Basispeak und derselben Folge von Fragmentpeaks, die sich nur teilweise in den relativen Intensitäten unterscheiden. Im UV-Spektrum zeigen beide Fraktionen einen weitgehend deckungsgleichen Absorptionsverlauf (λ = 251 nm, ε 38800 bzw. 250 nm, ε 40700, in Methylchlorid). Auch die IR-Spektren (KBr) sind sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch im Bereich 650–1400 cm⁻¹: bei der höherschmelzenden

Fraktion fällt besonders eine intensive *trans*-CH=CH-Bande bei 960 cm^{-1} auf, die bei der zweiten Fraktion in ihrer Intensität deutlich herabgesetzt ist, während nur hier eine als *cis*-CH=CH-Bande zu deutende Absorption bei 685 cm^{-1} auftritt. Die dadurch nahegelegte Konstitution eines *trans-trans*-11,12,13,14-Tetradehydro-9,10,15,16-tetrahydrodibenzo[*ab,de*]cyclooctadecens (**12a**) für die höherschmelzende Verbindung wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CS_2) bestätigt: Neben dem überraschend einfachen und daher auf eine paarweise Äquivalenz der Methylen-Gruppen hinweisenden Multiplett der 8 Methylen-Protonen (zwei herausragende scharfe Signale um $\delta = 2.4$ und 2.45 ppm) sind auch die insgesamt vier olefinischen Protonen paarweise äquivalent und bilden mit der jeweils benachbarten CH_2 -Gruppe ein ABX_2 -System, für das sich $\delta_{\text{A}} = 6.43$ (7,18-H), $\delta_{\text{B}} = 6.77\text{ ppm}$ (8,17-H), $J_{\text{AB}} = 16\text{ Hz}$ und $J_{\text{BX}} \approx 2-3\text{ Hz}$ angeben lassen. Damit ist für beide Doppelbindungen die *trans*-Konfiguration bewiesen. Mit der dadurch festgelegten Symmetrie stimmen auch die Absorptionen der aromatischen Protonen überein: neben einem Multiplett der Intensität 6H zwischen $\delta = 6.85-7.75\text{ ppm}$ findet man eine 2H-Absorption als verbreitertes, nicht aufgelöstes Signal bei $\delta = 7.97\text{ ppm}$, das den in **12a** äquivalenten Protonen 19-H und 20-H zugeordnet wird.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der niedriger schmelzenden Fraktion der 11-Cyclisierungsreaktion ist im aliphatischen, olefinischen und aromatischen Bereich wesentlich komplizierter, was nicht allein auf die 25proz. Beimischung des *trans-trans*-Isomeren **12a** zurückgeführt werden kann, sondern für den Hauptbestandteil dieser Fraktion eine unsymmetrische Molekülstruktur voraussetzt. Da nach Elementaranalyse, Massenspektrum, UV- und IR-Spektren nur ein Konfigurations-Isomeres von **12** in Frage kommt, nehmen wir die *trans-cis*-Struktur **12b** an, die diese Bedingung erfüllt.

Aus **12a** wird mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol/Benzol nach Säulenchromatographie (Kieselgel/Tetrachlorkohlenstoff) und Umkristallisation aus Ethanol/Cyclohexan in 50proz. Ausbeute **8** als sehr luftempfindliche rote Kristalle (Zers. $> 130^\circ\text{C}$) erhalten.

Die Verbindung **8** hat ein sehr charakteristisches Elektronenspektrum mit Absorptionsbanden bei 260 nm ($\epsilon\ 27400$), 310 (50000) und 322 (50900) sowie einer sehr breiten Bande mit einem Maximum bei 435 nm ($\epsilon\ 5950$) und einem steilen Absorptionsabfall erst oberhalb 500 nm (in Methylenchlorid). Im IR-Spektrum (KBr) treten als stärkste Absorption mehrere Banden bei $955-990\text{ cm}^{-1}$ (*trans*-CH=CH) auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CS_2) lassen sich drei Signalgruppen unterscheiden: $\delta = 5.9-6.7$ ($\approx 8\text{ H}$), $6.9-8.3$ ($\approx 10\text{ H}$) und ein verbreitertes 2H-Signal bei $\delta = 8.44\text{ ppm}$, das 19,20-H zugeordnet werden kann. In der Signalgruppe bei höchstem Feld läßt sich ein verbreitertes Dublett bei $\delta = 6.48\text{ ppm}$ ($J \approx 15.5\text{ Hz}$) erkennen, das den zu den Benzol-Ringen α -ständigen Protonen H-7,18 zugeordnet wird. Aus dem Intensitätsverhältnis 8 : 10 der Signalgruppen $\delta = 5.9-6.7/6.9-8.3\text{ ppm}$ läßt sich entnehmen, daß vier olefinische Protonen bei relativ niedriger Feldstärke zusammen mit der Gruppe der aromatischen Protonen 1-H bis 6-H absorbieren. Es wird angenommen, daß dies die inneren Protonen 8,17-H und 11,14-H sind, für die der Anisotropieeinfluß der beiden Benzol-Ringe und die Van der Waals-Wechselwirkungen mit den Nachbarprotonen eine Verschiebung nach niedriger Feldstärke erklären würden. Auf jeden Fall zeigt aber die Protonenresonanz von **8** trotz vermutlich ähnlicher geometrischer Struktur nicht die für **2** beobachtete typische Hochfeldverschiebung der inneren Protonen und die Tieffeldverschiebung der äußeren Protonen, sondern sie entspricht einer Verbindung, bei der im 18-gliedrigen Ringsystem kein diamagnetischer Ringstrom

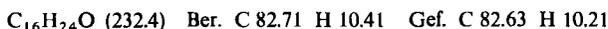
induziert wird. Dies geht besonders aus einem Vergleich der am sichersten zugeordneten Protonen – 4,5-H in **2** mit 19,20-H in **8** und 11,22-H in **2** mit 7,18-H in **8** – hervor. Die Berechnungen von Ege und Vogler¹³⁾ sind auch für **8** mit dem experimentellen Ergebnis in guter Übereinstimmung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, sehr herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

3,6-Dimethylphenanthren (**3**)

a) Nach der Bogert-Cook-Methode¹⁴⁾: 4-Methyl-1-(4-methylphenethyl)-1-cyclohexanol: Zu der aus 10.0 g (0.41 mol) Magnesium und 79.6 g (0.40 mol) 4-Methylphenethyl-bromid in 250 ml Ether bereiteten Grignard-Lösung tropfte man unter Eiskühlung 44.4 g (0.40 mol) 4-Methyl-1-cyclohexanon. Nach 6 h Stehenlassen bei Raumtemp. wurde 6 h zum Sieden erhitzt und dann mit eisgekühlter verd. Schwefelsäure hydrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde bei 130–133°C/0.5 Torr destilliert: 47.3 g (51 %) mit Schmp. 60–63°C, nach Umkristallisation aus Benzin (60 bis 70°C) Schmp. 74–74.5°C.



3,6-Dimethylphenanthren (**3**): Eine Lösung von 10.5 g (45 mmol) 4-Methyl-1-(4-methylphenethyl)-1-cyclohexanol in 20 ml Cyclohexan versetzte man unter Eiskühlung und starkem Rühren innerhalb 15 min mit 30 ml 85 proz. Schwefelsäure. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. trennte man die organische Phase ab, wusch mit Wasser und trocknete über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Das beim Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Öl (≈ 9 g) wurde mit 1.5 g Pd/Aktivkohle (10 %) gemischt und innerhalb von 8 h allmählich bis auf 320°C erhitzt. Das mit siedendem Cyclohexan aufgenommene Reaktionsprodukt wurde an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert und aus Methanol umkristallisiert: 4.1 g (51 %) **3**, Schmp. 142–143.5°C (Lit.¹⁵⁾ 143–144°C).

b) Über *trans*-4,4'-Dimethylstilben: In Analogie zu Lit.¹⁶⁾ wurden 134 g (0.30 mol) (4-Methylbenzyl)triphenylphosphonium-bromid¹⁷⁾ in 800 ml Ether mit 200 ml einer 1.5 M n-Butyllithium-Lösung (0.30 mol) in n-Hexan versetzt. Nach 2 h Stehenlassen bei Raumtemp. tropfte man innerhalb von 30 min eine Lösung von 36 g (0.30 mol) 4-Methylbenzaldehyd in 200 ml Ether zu und rührte noch 2 d bei Raumtemp. Übliche Aufarbeitung ergab nach Umkristallisation aus Ethanol 22.8 g (36 %) *trans*-4,4'-Dimethylstilben vom Schmp. 179–181°C (Lit.¹⁸⁾ 179–180°C).

Die Photocyclisierung von *trans*-4,4'-Dimethylstilben und die Dehydrierung zu **3** wurde analog Lit.⁷⁾ durchgeführt: 2.0 g (9.6 mmol) *trans*-4,4'-Dimethylstilben in 1500 ml Cyclohexan/Benzol (5 : 1) wurden in Gegenwart von 150 mg Iod unter Luftzutritt mit zwei 70 W-Hg-Hochdruck-Tauchlampen (TQ 81 „Original Hanau“) unter Rühren 18.5 h bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methanol: 1.22 g (61 %) **3**, Schmp. 142–144°C, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

3,6-Bis(brommethyl)phenanthren (**4**): Zu einer siedenden Lösung von 3.0 g (14.5 mmol) **3** in 75 ml Tetrachlorkohlenstoff gab man nach Zusatz von 25 mg einer 1 : 1-Mischung von Dibenzoyl-

¹⁴⁾ J. W. Cook und C. L. Hewett, J. Chem. Soc. 1933, 1098; D. Perlman, D. Davidson und M. T. Bogert, J. Org. Chem. 1, 288 (1936).

¹⁵⁾ R. D. Haworth, C. R. Mavin und G. Sheldrick, J. Chem. Soc. 1934, 454; O. Kruber und A. Raeithel, Chem. Ber. 87, 1469 (1954).

¹⁶⁾ G. Drefahl und G. Plötner, Chem. Ber. 94, 907 (1961).

¹⁷⁾ R. N. McDonald und T. W. Campbell, J. Org. Chem. 24, 1969 (1959).

¹⁸⁾ G. Bulmer und F. G. Mann, J. Chem. Soc. 1945, 666.

peroxid und Azo-bis(isobutyronitril) 5.0 g (28.1 mmol) *N*-Bromsuccinimid. Nach 25 min, währenddessen insgesamt weitere 70 mg der Katalysatormischung zugesetzt wurden, trennte man das Succinimid ab, dampfte das Lösungsmittel ab, löste den Rückstand in heißem Benzol und chromatographierte über Kieselgel. Aus Tetrachlorkohlenstoff 3.0 g (57%) **4**, Schmp. 178–180°C, nach erneutem Umkristallisieren Schmp. 184–185°C.

$C_{16}H_{12}Br_2$ (364.1) Ber. C 52.78 H 3.32 Br 43.90 Gef. C 52.86 H 3.33 Br 44.13

3,6-Bis(triphenylphosphoniomethyl)phenanthren-dibromid (**5**): 8.0 g (22 mmol) **4** und 15.0 g (57 mmol) Triphenylphosphin erhitzte man in 175 ml Acetonitril 15 h zum Sieden. Umkristallisation des abgeschiedenen **5** aus Chloroform ergab nach 3 h Trocknen bei 240°C/1 Torr 16.1 g (82%) **5** vom Schmp. 330–335°C.

$[C_{52}H_{42}P_2]Br_2$ (888.6) Ber. C 70.28 H 4.76 Br 17.98 P 6.97
Gef. C 70.03 H 4.77 Br 18.18 P 7.07

3,6-Di(1-hexen-5-ynyl)phenanthren (**6**): Zu einer Suspension von 16.0 g (18 mmol) **5** in 100 ml Tetrahydrofuran wurden bei 0–10°C innerhalb von 30 min 25.2 ml einer 1.43 M *n*-Butyllithium-Lösung (36 mmol) in *n*-Hexan gegeben. Nach 1 h bei Raumtemp. wurde zu der dunkelroten Diylid-Lösung innerhalb 10 min eine Lösung von 4.0 g (49 mmol) 4-Pentinal, dargestellt nach Lit.⁹⁾ und ohne weitere Reinigung verwendet, eingetropf. Nach 10 h Sieden unter Rückfluß wurde die abgekühlte Reaktionslösung mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und zur Trockne abgedampft. Den Rückstand extrahierte man mit Cyclohexan, dampfte den Extrakt ein und chromatographierte aus Benzol über eine Kieselgelsäule. Nach Umkristallisation aus Ethanol 2.8 g (46%) vom Schmp. 137–138.5°C, nach erneuter Umkristallisation aus Ethanol Schmp. 139–140°C.

$C_{26}H_{22}$ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.53 H 6.82

15,16,17,18-Tetradehydro-13,14,19,20-tetrahydrophenanthro[cd_{efg}]cyclooctadecen (**7**): Zu einer auf 112–115°C erhitzten Lösung von 10.0 g wasserfreiem Kupfer(II)-acetat in 75 ml frisch dest. Dimethylformamid wurde innerhalb 2 h eine Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) **6** in 75 ml Dimethylformamid getropft. Nach weiteren 1.5 h bei 120°C wurde in 300 ml Wasser gegossen und die ausgefallene Substanz abgesaugt, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert: 500 mg (50%) **7**, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 222–226°C.

$C_{26}H_{20}$ (332.4) Ber. C 93.94 H 6.06
Gef. C 93.84 H 6.07 Mol.-Masse 332 (M⁺, MS)

Phenanthro[cd_{efg}][18]annulen (Cyclooctadeca[cd_{efg}]phenanthren, **2**): 125 mg (0.37 mmol) **7** in 50 ml Benzol wurden innerhalb 10 min zu einer siedenden Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol (hergestellt aus 2.5 g Kalium und 50 ml *tert*-Butylalkohol) getropft. Der Reaktionsansatz wurde noch 30 min unter Rückfluß am Sieden gehalten, nach dem Abkühlen mit 100 ml Benzol versetzt, mit Wasser gewaschen und eingedampft. Nach Chromatographie aus Benzol über Kieselgel und Umkristallisation aus Cyclohexan wurden 60 mg (48%) **2** in roten Nadelchen (Zers. > 200°C) erhalten. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

$C_{26}H_{20}$ (332.4) Ber. C 93.94 H 6.06
Gef. C 93.90 H 6.11 M⁺ gef. 332.1531, ber. 332.1565

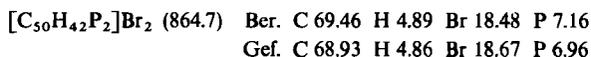
[9,10-D₂]-3,6-Dimethylphenanthren: 10.3 g (50 mmol) 4,4'-Dimethyltolan in 200 ml Essigester wurden in Gegenwart von Pd (5%) Bariumsulfat und 1 g Pyridin in einer Hydrierapparatur bis zur Aufnahme von 55 mmol Deuterium geschüttelt. Übliche Aufarbeitung ergab nach Chromatographie an Kieselgel/CCl₄ 10.2 g (97%) [α,β-D₂]-4,4'-Dimethylstilben, überwiegend *cis*-Verbindung (daneben wenig *trans*-Produkt sowie [1,1,2,2-D₄]-1,2-Di(*p*-tolyl)ethan).

3.0 g (≈ 14 mmol) dieses Rohproduktes wurden in Gegenwart von 50 mg Iod in 2500 ml Cyclohexan/Benzol (5 : 1) in einem offenen Becherglas unter Rühren mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanovia L 679 A, 450 W) 6 h bestrahlt, wobei nach 3 h erneut 50 mg Iod zugegeben wurden. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Ethanol 1.5 g (50%), Schmp. 144 bis 145°C; $^1\text{H-NMR}$ identisch mit dem von **3** mit Ausnahme des Fehlens des 9,10-H-Signals; Deuterierungsgrad nach Massenspektrum 96.4% ($M^+ : m/e = 208$).

[9,10- D_2]Phenanthro[*cdefg*][18]annulen: Synthese analog der 2-Synthese; alle Zwischenstufen und das Endprodukt wurden durch Schmp. und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den entsprechenden nicht-deuterierten Verbindungen identifiziert.

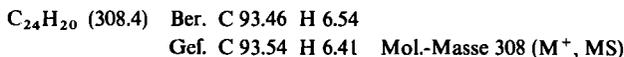
3,3'-Bis(bromomethyl)biphenyl (**9**): Darstellung nach Lit.¹⁹⁾, Schmp. 113–115°C (Lit.¹⁹⁾ 103 bis 105°C, Lit.²⁰⁾ 115–117°C).

3,3'-Bis(triphenylphosphoniomethyl)biphenyl-dibromid (**10**): Darstellung analog **5**. Umkristallisation aus Methanol/Ethanol (1 : 1), Schmp. 360°C (Zers.); Ausb. quantitativ.



3,3'-Di(1-hexen-5-ynyl)biphenyl (**11a/11b**): 26.0 g (30 mmol) **10**, in 150 ml Tetrahydrofuran suspendiert, wurden unter Rühren und Eiskühlung mit 60 mmol *n*-Butyllithium (1.4 M in *n*-Hexan) versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 8.5 g (ca. 70 mmol) 4-Pentinal⁹⁾ (Reinheit ca. 70%, s. oben) in 50 ml Tetrahydrofuran rührte man 3 h bei Raumtemp. und weitere 15 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 2 ml Wasser wurden die Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand zweimal mit je 100 ml siedendem Cyclohexan extrahiert und der Extrakt eingedampft. Chromatographie (Kieselgel, CCl_4) ergab 2.4 g eines gelblichen viskosen Öles, das zwar dünn-schichtchromatographisch einheitlich war, nach den spektroskopischen Daten jedoch die *cis-trans*-Isomeren **11a** und **11b** enthielt; es wurde ohne weitere Reinigung in den nachfolgenden Versuch eingesetzt.

11,12,13,14-Tetradehydro-9,10,15,16-tetrahydrodibenzo[*ab,de*]cyclooctadecen (**12a/12b**): 2.4 g rohes **11a/11b** in 75 ml Dimethylformamid wurden unter Rühren innerhalb von 90 min zu der auf 100°C erhitzten Lösung von 15 g wasserfreiem Kupfer(II)-acetat in 75 ml Dimethylformamid getropft. Man rührte noch 30 min weiter, schüttete in 300 ml Wasser, extrahierte viermal mit je 100 ml CCl_4 , engte ein und chromatographierte (Kieselgel, CCl_4): 1.6 g (17%) farbloses kristallines Isomerengemisch **12a/12b**, Schmp. 100–140°C. Fraktionierte Kristallisation aus Ethanol ergab aus diesem Gemisch 10 bis 20% **12a** vom Schmp. 175–180°C; durch vielfaches verlustreiches Umkristallisieren des aus den Mutterlaugen erhaltenen Rückstandes wurde ein Produkt vom Schmp. 115–120°C erhalten, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. oben) zu etwa 75% aus **12b** neben etwa 25% **12a** bestand.



Wurde die Cyclisierung mit 550 mg **11a/11b**-Gemisch durchgeführt, das durch Iod-Behandlung (1.1 g **11a/11b**, 200 ml 0.002 M Iod-Lösung in CCl_4 , 8 h Rückfluß) an **11a** angereichert war, so erhielt man nach der Chromatographie unmittelbar 300 mg eines kristallinen Reaktionsproduktes mit Schmp. 150–170°C, das nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 80% aus **12a** bestand; aus Ethanol 175 mg **12a**, Schmp. 175–180°C.

¹⁹⁾ W. Wenner, J. Org. Chem. 17, 523 (1952).

²⁰⁾ F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. 728, 17 (1969).

Dibenzo[ab,de][18]annulen (Dibenzo[ab,de]cyclooctadecen, 8): 100 mg **12a** in 50 ml Benzol tropfte man innerhalb von 15 min zu einer siedenden Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol, hergestellt aus 2.5 g Kalium und 50 ml *tert*-Butylalkohol. Nach 2 h Sieden unter Rückfluß versetzte man mit 100 ml Benzol, wusch mit Wasser neutral, dampfte das Lösungsmittel ab und chromatographierte (Kieselgel, CCl₄): 50 mg (50%) **8** als ziegelrote, sehr luftempfindliche Kristalle, Schmp. $\approx 160^\circ\text{C}$ (Zers.). Alle Operationen wurden unter Stickstoff vorgenommen.

C₂₄H₂₀ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54

Gef. C 93.21 H 6.63 Mol.-Masse 308 (M⁺, MS)

[134/76]