

Über das photochemische Verhalten von zwei Tribenzo-(CH)₁₂-Valenzisomeren

Michael W. Tausch, Mihai Elian, Aurora Bucur und Ecaterina Ciorănescu*

Centrul de Chimie Organică, Splaiul Independenței 202 B, 7000 Bukarest 15, Rumänien

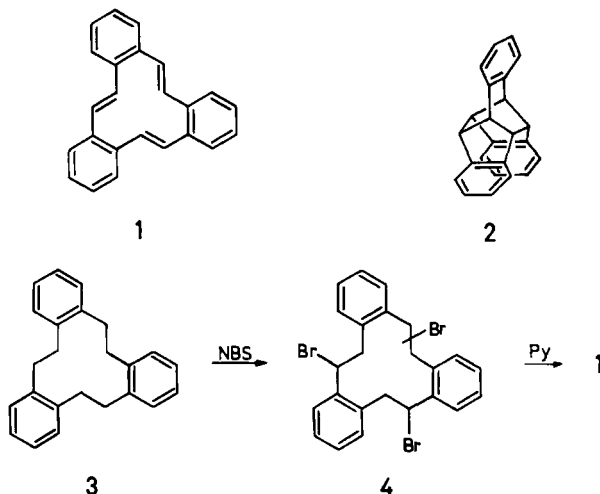
Eingegangen am 15. Juli 1976

Eine neue Synthese des Tribenzo[12]annulens **1** und die photochemischen Umwandlungen von **1** und seines Valenzisomeren **2** werden beschrieben. Ein Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen.

On the Photochemistry of Two Tribenzo-(CH)₁₂-Valence Isomers

A new synthesis of the tribenzo[12]annulene **1** and the photochemical transformations of **1** and of its valence isomer **2** are described. A reaction mechanism is proposed.

Staab und Mitarbb. berichteten¹⁾, daß in der Wittig-Reaktion des aus 2,2'-Bis(brommethyl)-*trans*-stilben erhaltenen Phosphor-Ylids mit Phthalaldehyd 5,6(*trans*);11,12-(*trans*);17,18(*trans*)-Tribenzo[*a,e,i*]cyclododecen (**1**) sowie sein Valenzisomeres **2** (2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-trien) im Verhältnis 3:1 entstehen.



Im folgenden wird eine neue Synthese dieses Tribenzoannulens **1** sowie die Ergebnisse der photochemischen Umwandlungen der Kohlenwasserstoffe **1** und **2** mitgeteilt.

¹⁾ H. A. Staab, F. Graf und B. Junge, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 743; H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner und A. Nissen, *Chem. Ber.* **104**, 1159 (1971).

Die Behandlung des 5,6,11,12,17,18-Hexahydrotribenzo[*a,e,i*]cyclododecens (**3**)²⁾ mit *N*-Bromsuccinimid lieferte das Bromderivat **4**, das mit Pyridin nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß zum Kohlenwasserstoff **1** (45% Ausb., bezogen auf **3**) führte.

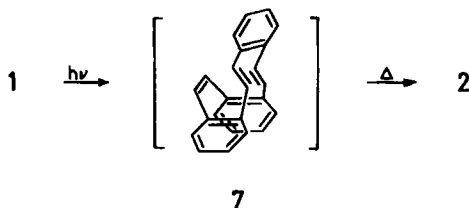
Die Bestrahlung einer etherischen Lösung von **1** mit einer 125-W-Hanovia-UV-Lampe bei 25°C ergab **2** neben wechselnden, von der Bestrahlungsdauer abhängigen Mengen Phenanthren (**5**) und Naphthalin (**6**).

Kontrollversuche zeigten, daß **5** und **6** aus **2** entstehen. Tatsächlich wurde gaschromatographisch bestätigt, daß in dem nach der Bestrahlung von **2** erhaltenen Reaktionsgemisch außer dem Ausgangsstoff nur äquivalente Mengen **5** und **6** vorhanden sind.

Sowohl die Umwandlung des Tribenzoannulens **1** in das Valenzisomere **2** als auch die Aufspaltung des letzteren in **5** und **6** zeigen eine größere Temperaturabhängigkeit als es bei einer rein photochemischen Reaktion zu erwarten wäre. So bewirkt, wie gaschromatographisch bestimmt wurde, die 3stdg. Bestrahlung einer $1.3 \cdot 10^{-3}$ M etherischen Lösung von **1** bei -15, -5 und +25°C den Verbrauch von **1** von 5, 12 bzw. 100% des Ausgangsstoffs (siehe Exp. Teil). Ebenfalls liefert die 20minütige Bestrahlung einer 10^{-5} M etherischen Lösung von **2** bei 25°C oder die 1stdg. bei -2°C die gleiche Menge Phenanthren (UV-spektroskopisch ermittelt). Andererseits sind die Kohlenwasserstoffe **1** und **2** thermisch unter drastischeren Temperaturbedingungen beständig, als sie für die oben beschriebenen photochemischen Reaktionen erforderlich sind. (Beim längeren Kochen unter Rückfluß in Ether, Tetrahydrofuran oder Benzol-Pyridin-Gemisch¹⁾ bleibt **1** unverändert, während **2** keine Zersetzung bei 30min langem Erhitzen auf 150°C erleidet.)

Folglich müssen die beiden oben diskutierten Umwandlungen (**1** → **2** und **2** → **5** + **6**) in je einem photochemischen, gefolgt von einem thermischen Schritt, stattfinden.

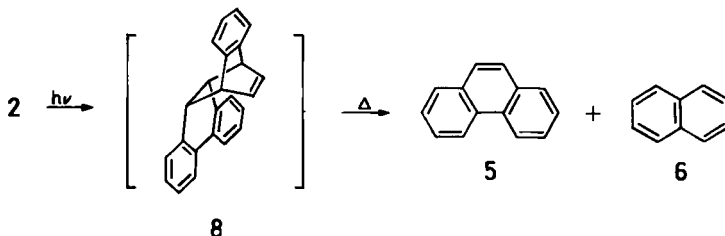
Es ist anzunehmen, daß bei der Umwandlung des Tribenzoannulens **1** in das Isomere **2**, das durch die photochemisch bewirkte Isomerisierung einer Doppelbindung aus **1** entstehende *trans-trans-cis*-Tribenzo[*a,e,i*]cyclododecen **7** als Intermediärprodukt auftritt. Die Umwandlung **7** → **2** ist eine thermisch erlaubte [$\pi 2_s + \pi 2_s + \pi 2_s$]-Cycloaddition, welche auch für das Entstehen von **2** in der Wittig-Synthese als verantwortlich angenommen wurde¹⁾.



Der Mechanismus der zweiten Umwandlung, d. h. das Entstehen von **5** und **6** aus **2**, läßt sich an Hand der Temperaturabhängigkeit der Reaktion sowie der Bildung äquivalenter Mengen Phenanthren und Naphthalin folgendermaßen erklären: durch einen [$\sigma 2 + \sigma 2$]-photochemischen Mechanismus bildet sich im ersten Schritt das nichtisolierbare Zwischenprodukt **8**, welches das Phenanthrenaddukt mit Naphthalin darstellt. Seinerseits

²⁾ E. Müller und G. Röscheisen, Chem. Ber. **90**, 543 (1957).

kann **8** thermisch, durch eine [4 + 2]-Retrocycloaddition, in die aromatischen Kohlenwasserstoffe **5** und **6** aufgespalten werden.



Für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen sprechen wir Fräulein Dipl.-Chem. *Ligia Stănescu* unseren Dank aus.

Experimenteller Teil

Die Bestrahlungen wurden unter Argon in einem zylindrischen Quarzgefäß mit einer 125-W-Hanovia-UV-Lampe durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der photochemischen Umwandlungen wurde UV-spektroskopisch und gaschromatographisch verfolgt.

IR-Spektren: UR-20, Carl Zeiss, Jena; UV-Spektren: Specord UV-VIS, Carl Zeiss, Jena; NMR-Spektren: Varian A 60-A (TMS als innerer Standard); Chromatographie: Carlo Erba, Mod. D, Flammenionisationsdetektor, Säule 0.7 m, stationäre Phase 3% QF1/silanisiertes Chromosorb W, 210°C.

Tribrom-5,6,11,12,17,18-hexahydrotribenzofa,e,i]cyclododecen (4): 1.50 g (4.80 mmol) **3** wurden mit 2.53 g (14.21 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der gelbe Rückstand gleich weiter zur Dehydrobromierung eingesetzt. Eine aus Ethanol umkristallisierte Probe lieferte reines **4**, Schmp. 212–214°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.50–3.90 (m, 6H), 4.15–4.40 (m), 5.00 (t), 5.38 (t) (zusammen 3H), 7.00–7.80 ppm (m, 12H).

C₂₄H₂₁Br₃ (549.1) Ber. C 52.49 H 3.85 Br 43.66 Gef. C 52.03 H 3.95 Br 44.06

all-trans-Tribenzofa,e,i]cyclododecen (1): Das rohe Produkt der vorigen Reaktion wurde 4 h in 50 ml Pyridin zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Ausfällen mit verd. Salzsäure Ausb. 0.66 g (45%, bezogen auf **3**) **1**, Schmp. 220°C (Lit.¹⁾ 219–220°C). NMR-Spektrum identisch mit dem in Lit.¹⁾ beschrieben.

Photochemische Umwandlung von 1: Proben von je 0.10 g (0.33 mmol) **1** in 250 ml absol. Ether wurden unter nachfolgenden Bedingungen bestrahlt. Die in der Tabelle wiedergegebenen Ergebnisse wurden gaschromatographisch erhalten (Mol.-%):

Temp. (°C)	Zeit (h)	% 1	% 2	% 5	% 6
25	1	42	55	1.5	1.5
25	2	2	60	19	19
25	3	0	50	25	25
–5	3	88	12	0	0
–15	3	95	5	0	0

Zwecks Abtrennung des 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-triens (**2**) in präparativem Maßstab wurde eine Lösung von 0.36 g (1.17 mmol) **1** in 250 ml absol. Ether 5 h bei 20°C bestrahlt. Das Reaktionsgemisch bestand aus 71.8% **2**, 14.1% **5** und 14.1% **6** (gaschromatographisch ermittelt). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Aceton wurden 0.13 g (36%) **2** erhalten. Schmp. 252°C. NMR-Spektrum identisch mit dem in Lit.¹⁾ angegebenen.

Photochemische Umwandlung von 2: Eine Lösung von 0.16 g (0.52 mmol) **2** in 250 ml absol. Ether wurde bei 20°C bestrahlt. Der zeitliche Verlauf der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt:

Produkte (Mol.-%)	Zeit (h)					
	1	3	4	5	8	10
2	73.0	54.2	43.4	40.8	30.6	25.1
5	13.6	23.0	28.4	29.7	34.9	37.6
6	13.4	22.8	28.2	29.5	34.5	37.3

[326/76]