

Phosphinalkylene, 49¹⁾

Chemie und Stereochemie des 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecens und einiger seiner Derivate

Hans Jürgen Bestmann^{*a}, Wolfgang Schaper^a, Dieter Ruppert^a, Reiner Zimmermann^a und Hans Burzlaff^bInstitut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a, Henkestraße 42, W-8520 ErlangenLehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg^b, Loewenichstraße 22, W-8520 Erlangen

Eingegangen am 26. März 1991

Key Words: Atropisomerism / Biphenyl derivatives / Phosphonium ylides / Rearrangements / Helical structures

Phosphine Alkylidenes, 49¹⁾. – Chemistry and Stereochemistry of 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecene and of Some Derivatives

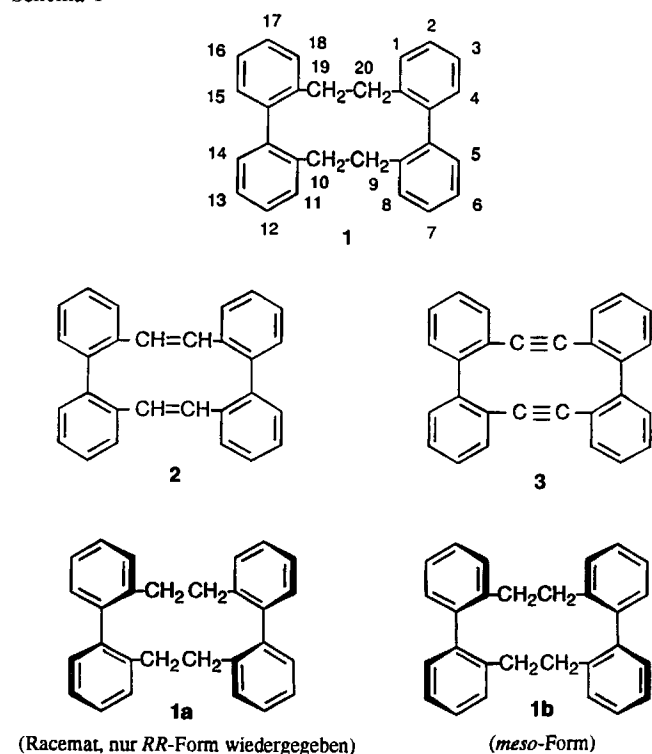
Twofold intermolecular *C* alkylation of the bis-ylide **4** with the dibromide **5** and subsequent hydrolysis yields *meso*-9,10,19,20-tetrahydro-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecene (**1b**), which isomerizes on heating to give the racemate **1a**. From **1a** and **1b** the isomeric dibromides **7–10** are synthesized. Reaction of **7–10** with phenyllithium leads to the formation of the polycyclic compounds **11, 12, 13**, from which **12** may be dehydrogenated to the unsaturated compound **14**. Reaction of the dibromides **7–10** with silver acetate occurs with retention yielding the acetates **15–18**, which may be hydrolysed to the corresponding alcohols. With the knowledge of the structures

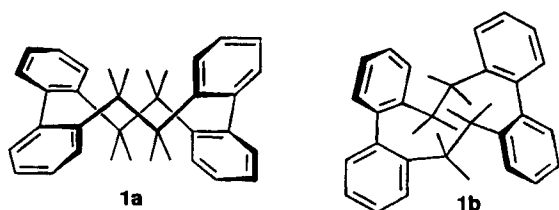
of compounds **15–22** the stereochemistry of the synthesis and the Wittig ether rearrangement of the diethers **24** can be elucidated. In the reaction of the dibromides **7–10** with sodium acetate elimination takes place instead of substitution. Starting from **7** and **8** the polycyclic hydrocarbon **31** is formed via the carbenium ion intermediate **26** and subsequent transannular reaction. **31** is dehydrogenated to yield **32**, whose X-ray structural analysis shows a multi helical structure. Reaction of the base potassium *tert*-butylate with the dibromides **7–10** leads to the formation of isomers of the diolefin **2**.

Die Kondensierung starrer Einheiten an mittlere und große Ringe hat interessante sterische Effekte zur Folge²⁾. 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen(**1**) wurde erstmals von Wittig und Mitarbeitern³⁾ hergestellt. Die Autoren erhielten zwei Formen, die sich im Schmelzpunkt unterschieden: a) Schmp. 267–268 °C, b) 260–264 °C. Die später durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab⁴⁾, daß es sich dabei um das wegen der Atropisomerie der beiden Diphenyl-Einheiten zu erwartende Racemat **1a** aus der *RR*- und *SS*-Form und die *meso*-Form **1b** handelt. Im Kristallverband besitzen im Racemat **1a** die Ethano-Brücken *anti*-Butan-Anordnung (antiperiplanare Lage der Phenylkerne an der Ethano-Brücke), während bei der *meso*-Form **1b** die Ethano-Brücken eine *gauche*-Butan-Anordnung (cisoide Lage der Phenylkerne) einnehmen (vgl. Abb. 1)⁵⁾.

Im Gegensatz zur entsprechenden Stammverbindung **2**^{3,6–8)} und deren Tetradehydroderivat **3**⁸⁾ hat **1** trotz der sich bietenden interessanten stereochemischen Aspekte bisher wenig Beachtung gefunden. **1** ist nach dem Prinzip der zweifachen intermolekularen *C*-Alkylierung von Bisphosphoniumylidenen, das sich für die Synthese von Benzocycloalkenen sehr bewährt hat, leicht zugänglich geworden^{9–12)}, so daß Eigenschaften und Reaktionsverhalten der Diastereomeren **1a** und **1b** insbesondere im Hinblick auf sterische Effekte eingehender untersucht werden konnten.

Schema 1

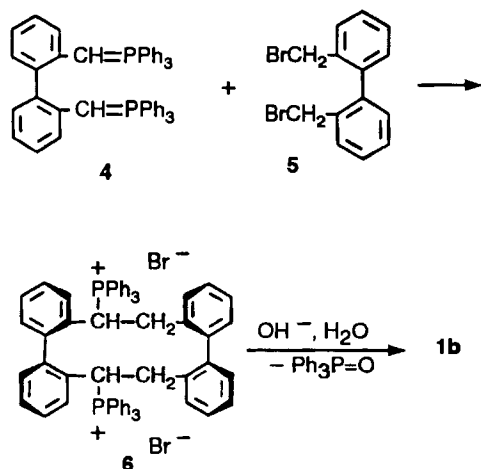


Abb. 1. Konformation von **1a** und **1b** im Kristall nach Lit.⁴⁾

A. Darstellung und Eigenschaften von 9,10,19,20-Tetrahydrotetrabenzocyclo[12]decen (1)

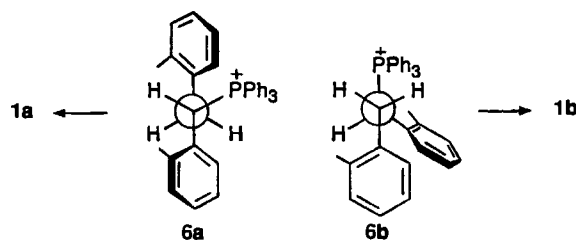
Bei der Umsetzung des Bisylids **4** mit 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl (**5**) entsteht durch zweifache C-Alkylierung das Bisphosphoniumsalz **6**, das bei der alkalischen Hydrolyse in guter Ausbeute (10-g-Maßstab) und stereospezifisch die *meso*-Form **1b** ergibt.

Schema 2



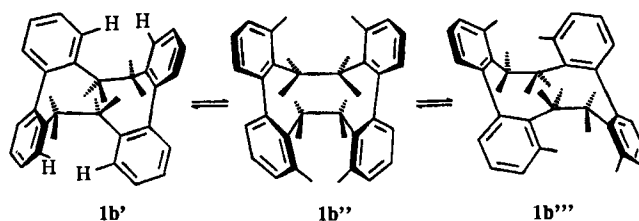
Es wird angenommen, daß bei der zu **1** führenden Ring-schlußreaktion nur das sich von der *meso*-Konformation ableitende „cisoide“ Phosphoniumsalz **6** gebildet wird, welches nach der Hydrolyse **1b** liefert. Das Hydrolyseprodukt enthält weder das Racemat **1a** noch irgendeine andere Verbindung, die als Indiz für das Auftreten eines alternativen „transoiden“ Phosphoniumsalzes gewertet werden könnte. In der „transoiden“ Konformation sollte die enge räumliche Nachbarschaft der Ethano-Brücken eine transannulare Triphenylphosphan-Eliminierung, wie sie bei verwandten Verbindungen gefunden wurde⁹⁾, begünstigen. Ein entsprechendes Produkt ist jedoch nicht nachweisbar. Modellbetrachtungen zeigen (vgl. Abb. 2), daß in dem zu **1b** führenden Phosphoniumsalz **6b** der voluminöse Triphenylphosphonium-Rest in *anti*-Stellung zum Aromaten steht, während er in einem zu **1a** führenden Phosphoniumsalz **6a** in der weniger günstigen windschiefen Lage angeordnet wäre. Diese Betrachtung bezieht sich zwar auf die Energieinhalte der Endprodukte, der zu **6b** führende Übergangszustand dürfte allerdings ebenfalls der günstigere sein.

Schon bei der erstmaligen Darstellung von **1** wurde beobachtet, daß sich die *meso*-Form **1b** beim trockenen Er-

Abb. 2. Ausschnitt aus der Newman-Projektion der zu **1a** bzw. **1b** führenden Phosphoniumsalze **6a** und **6b**

hitzen auf 220°C irreversibel in das Racemat **1a** umlagert. Eine von uns durchgeführte quantitative Untersuchung der Isomerisierung mit Hilfe der Differentialthermoanalyse ergab, daß das Racemat im Feststoff gegenüber der *meso*-Form um 2.2–4.2 kcal/mol stabiler ist. Beim Erhitzen in Lösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren (*RS* und *RR* + *SS*) ein, in dem das Racemat überwiegt (^{13}C -NMR). Die gegenseitige Umwandlung der Diastereomeren **1a** und **1b** tritt durch Drehung um jeweils eine Biphenylachse ein. Wie dieser Vorgang im einzelnen abläuft, konnte noch nicht geklärt werden, jedoch läßt sich eine Isomerisierung über ein Diradikal durch homolytische Spaltung einer $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ -Bindung, wie es bei der gegenseitigen Umwandlung gespannter *p*-Cyclophane beobachtet wurde^{13,14)}, ausschließen, da Abfangreaktionen mit Fumarester als Radikalfänger negativ verlaufen.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Racemats **1a** zeigen die Protonen der CH_2CH_2 -Brücken sowohl in Benzol als auch in CDCl_3 ein aufgrund der Molekülsymmetrie zu erwartendes $\text{AA}'\text{BB}'$ -System (zu $\delta = 2.85$ symmetrisches Multipllett). Obwohl für die aliphatischen Protonen der *meso*-Form **1b** aufgrund ihrer unterschiedlichen Umgebung ein ABCD -System zu erwarten wäre, registriert man auch hier (in Benzol) ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -System, wie dies für die Konformation **1b''** typisch ist (vgl. Abb. 3). Dies kann durch ein gegenüber der Zeitskala des NMR-Prozesses schnelles Hin- und Herpendeln des Moleküls zwischen den äquivalenten Konformationen **1b'** und **1b'''** erklärt werden, wobei der Übergangszustand **1b''** durchlaufen wird. Als Mittelwert wird dann das Spektrum der höhersymmetrischen Konformation **1b''** gemessen¹⁵⁾.

Abb. 3. Dynamisches Verhalten der *meso*-Form **1b** in Lösung

In CDCl_3 beobachtet man für die CH_2 -Protonen ein Singulett, hervorgerufen offensichtlich durch zufällige magnetische Äquivalenz. Charakteristisch für die *meso*-Form **1b** ist, daß im ^1H -NMR-Spektrum die zur Ethano-Brücke *ortho*-ständigen Protonen etwas abgesetzt bei tieferem Feld

absorbieren. Dies ist auf gegenseitige Kompression zwischen 1-H und 18-H bzw. 8-H und 11-H (van der Waals-Effekt)¹⁶ und den Ringstromeffekt der jeweils gegenüberliegenden Benzolkerne zurückzuführen. In den ¹³C-NMR-Spektren treten bei beiden Isomeren 7 Resonanzen auf (bei **1a** überlagern sich zwei Signale bei $\delta = 127.39$). Für das Racemat **1a** ist dies aus Symmetriegründen zu erwarten, bei der *meso*-Form **1b** deutet es wieder auf ein schnelles Pendeln zwischen den Konformationen **1b'** und **1b''** hin (14 nicht äquivalente C-Atome), wobei als Mittelwert das Spektrum der höhersymmetrischen Konformation **1b''** resultiert (7 nichtäquivalente C-Atome). Die Signale der CH₂-Gruppen haben in der Racemform **1a** und der *meso*-Form **1b** deutlich voneinander verschiedene Verschiebungen (**1a**: $\delta = 32.75$; **1b**: $\delta = 30.05$). Aus diesem Grund eignet sich die ¹³C-NMR-Spektroskopie im Gegensatz zur ¹H-NMR-Spektroskopie, bei der sich die Signale der CH₂-Gruppen überlagern, gut zur Abschätzung des Isomerenverhältnisses von **1a** und **1b**.

Der Versuch, das Racemat mit Hilfe von Newmans Reagenz¹⁷) zu spalten, war erfolglos. Eine partielle Racematspaltung kann jedoch durch Säulenchromatographie an optisch aktiver mikrokristalliner Triacetylcellulose¹⁸) mit Benzol als Elutionsmittel erreicht werden. Es lassen sich zwei Fraktionen mit Drehwerten von $\alpha_{365}^{20} = +77.6^\circ$ und -25.4° (in Chloroform) erhalten. Racemisierungsversuche mit den angereicherten Proben ergaben bei 140°C in *o*-Xylol eine Halbwertszeit von 100 Minuten und eine Geschwindigkeitskonstante $k = 6.2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

B. Reaktionen der Diastereomeren **1a** und **1b** und Folgereaktionen

1. Bromierung

Bei der Umsetzung des Racemates **1a** mit zwei Mol NBS in Tetrachlormethan erhält man mit 90% Ausbeute (Rohprodukt) ein Gemisch zweier isomerer Dibromide **7** und **8** im Verhältnis von ca. 3:1 (Bestimmung durch ¹H-NMR). Das Hauptprodukt **7** läßt sich durch Umfällen (Benzol/Methanol) rein erhalten. Beim Versuch, die Isomeren chromatographisch zu trennen, trat HBr-Abspaltung zu einem Kohlenwasserstoff C₂₈H₂₀ (siehe Verbindung **31**) ein. Bei der Umsetzung der *meso*-Form **1b** mit zwei Mol NBS entstehen wiederum zwei isomere Dibromide **9** und **10** im Verhältnis 7.5:1 (Gesamtausbeute 85%). Infolge der Schwerlöslichkeit des in geringer Menge entstehenden **10** in Tetrachlormethan ist eine Trennung ohne Schwierigkeiten möglich.

Durch den Ersatz zweier Wasserstoffatome an den beiden Ethano-Brücken gegen Brom entstehen zwei neue Chiralitätszentren. Aufgrund der bereits vorhandenen Biphenylisomerie resultieren neue Diastereomere. Zusätzlich ist Konstitutionsisomerie (**7**, **8** bzw. **9**, **10**) möglich.

Abbildung 4 zeigt die Isomeriemöglichkeiten für die Dibromide **7** und **8** mit schematisch dargestellten *RR*-Biphenyl-Einheiten.

RR,RS-7 und *RR,RS-8* können auf Grund der NMR-Spektren als Strukturen für die Produkte ausgeschlossen werden. Auf Grund ihres unsymmetrischen Baus lassen sie zwei ABX-Systeme für die aliphatischen Protonen erwarten,

Schema 3. In den Formeln **7**–**10** symbolisiert Ar^R jeweils eine *R*-konfigurierte, Ar^S eine *S*-konfigurierte Biphenyl-Einheit. Für **7** und **8** sind nur die Formen mit *RR*-, für **9** und **10** nur die mit *RS*-Konfiguration der Biphenyl-Einheiten berücksichtigt

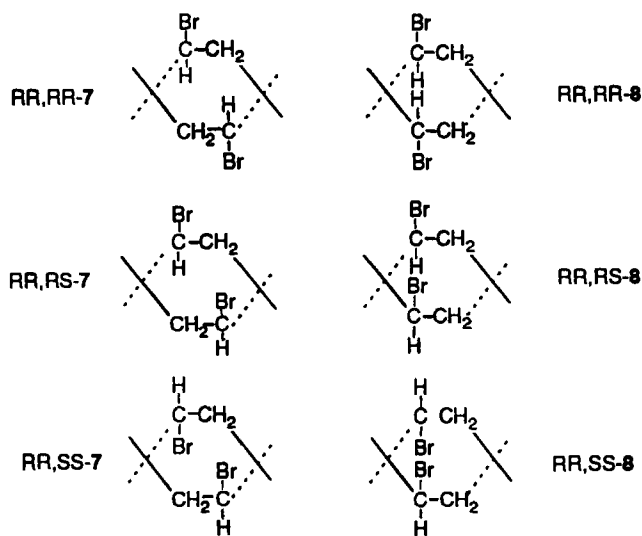
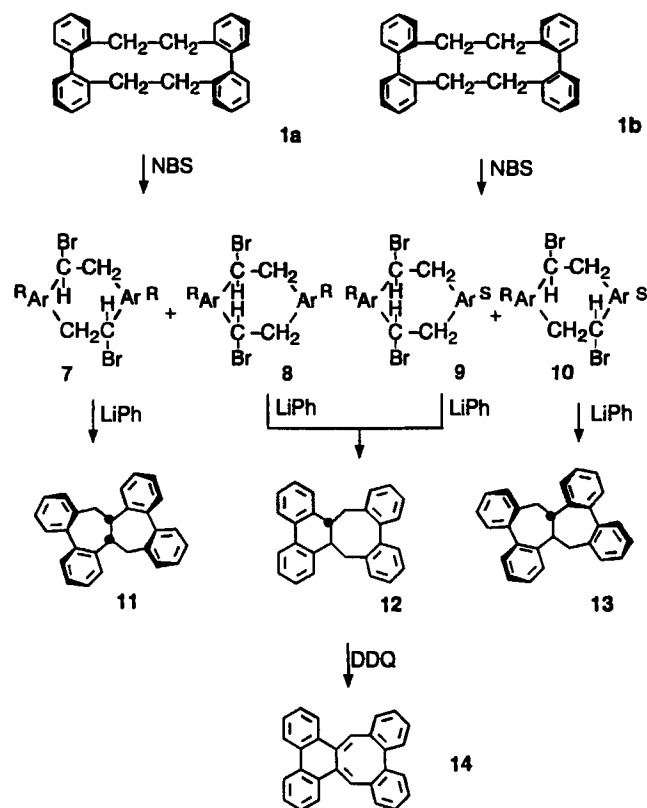


Abb. 4. Isomeriemöglichkeiten bei den Dibromderivaten **7** und **8** des Racemates **1a**. Die antiperiplanare Lage der Phenylkerne ist schematisiert wiedergegeben (— und ...). Die CH₂—CH—Br-Einheiten sind in die Ebene projiziert und stellen keine Fischerprojektion dar. Es ist nur die *RR*-Konfiguration der Biphenyl-Einheiten berücksichtigt

sowie, falls keine Überlagerungen auftreten, 28 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum. Von den übrigen Strukturen sind aus sterischen Gründen *RR,RR-7* und *RR,RR-8* bzw. deren Enantiomere am wahrscheinlichsten (bei *RR,SS-7* und *RR,SS-8* müßten die Wasserstoffatome aus der durch die Benzolringe abgeschirmten inneren Sphäre des Moleküls **1a** substituiert worden sein, vgl. Abb. 1). Da wiederum in *RR,RR-7* die Bromatome etwas weiter voneinander entfernt sind als in *RR,RR-8*, kann angenommen werden, daß *RR,RR-7* als Hauptprodukt und *RR,RR-8* als Nebenprodukt der Reaktion entsteht.

Eine Strukturzuordnung der beiden Konstitutionsisomeren ist zwar mit spektroskopischen Methoden nicht eindeutig möglich, kann jedoch auf chemischem Wege getroffen werden. Während aus dem 9,19-Dibromid **7** bei der Einwirkung von Phenyllithium in einer Art intramolekularer Wurtz-Reaktion¹⁹⁾ der Kohlenwasserstoff **11** entstehen sollte, ist aus dem 9,20-Dibromid **8** die Verbindung **12** zu erwarten (entsprechendes gilt für **9** bzw. **10**). Nachdem in **12** die Chromophore des Dibenzocyclooctadiens und des 9,10-Dihydrophenanthrens enthalten sind, sollte **12** ein UV-Maximum bei ca. 265 nm besitzen. In **11** sollte dagegen wie bei Dibenzocycloheptadien das UV-Maximum bei ca. 250 nm liegen.

Setzt man das Hauptprodukt der NBS-Bromierung von **1a** in die Reaktion mit Phenyllithium ein, so erhält man einen farblosen Kohlenwasserstoff (Molmasse 358) vom Schmelzpunkt 224–225°C, dessen UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 247 \text{ nm}$) ihn als Heptalenderivat **11** ausweist. Somit kommt dem Hauptprodukt der NBS-Bromierung die Struktur **7** zu. Betrachtet man die Stereochemie der Reaktion: Bildung eines Carbanions an C-9, Inversion desselben und nucleophile Verdrängung des Bromids von C-19 unter Inversion, so ergibt sich für **11** eine *cis*-Verknüpfung der beiden Siebenringe. Die Konfiguration an den beiden Biphenyl-Einheiten (*RR* bzw. *SS*) bleibt während der Reaktion erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum steht mit dem Strukturvorschlag von **11** im Einklang. Das Fehlen eines für 9,10-Dihydrophenanthren-Derivate charakteristischen Multipletts bei $\delta = 7.8$ ²⁰⁾ läßt die Struktur **12** ausschließen.

Eine Dehydrierung von **11** mit Hilfe von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) zum benzokondensierten Heptalengrundkörper gelang nicht.

Das bei der Bromierung von **1a** als Nebenprodukt entstehende Dibromid **8** läßt sich nicht rein erhalten. Beim Versuch der chromatographischen Isomerentrennung tritt zweifache HBr-Abspaltung ein. Im Rohprodukt der Umsetzung einer angereicherten Probe von **8** mit Phenyllithium kann der erwartete Kohlenwasserstoff **12** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wesentlich günstiger ist jedoch **12** ausgehend vom Dibromderivat **9** der *meso*-Form **1b** erhältlich (vgl. nachfolgende Ausführungen).

Für die aus der *meso*-Form **1b** entstehenden Dibromide **9** und **10** sind die in Tab. 1 wiedergegebenen Diastereomere möglich.

Sterische Gründe machen es wahrscheinlich, daß bei der Bromierung der *meso*-Form **1b** wie beim Racemat **1a** (vgl. oben) die Bromsubstitution von der Außenseite des Mole-

Tab. 1. Mögliche Diastereomere der Dibromide **9**, **10**

	Konfiguration der		Enantiomere	Symmetrie	
	Biphenyl-Einheiten	chiralen C-Atome			
9	<i>RS</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>RS</i>	C_i (<i>meso</i>)
	<i>RS</i>	<i>RR</i>	<i>SR</i>	<i>SS</i>	C_1
	<i>RS</i>	<i>RS</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	C_i (<i>meso</i>)
10	<i>RS</i>	<i>RR</i>	<i>SR</i>	<i>SS</i>	C_2
	<i>RS</i>	<i>RS</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	C_1
	<i>RS</i>	<i>SS</i>	<i>SR</i>	<i>RR</i>	C_2

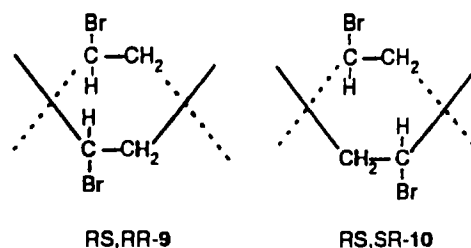


Abb. 5. Isomere Dibromderivate **9** und **10** der *meso*-Form **1b**. Die *cis*oide Lage der Phenylkerne ist schematisiert wiedergegeben (— und —, bzw. ... und ...). Die $\text{CH}_2\text{—CH—Br}$ -Einheiten sind in die Ebene projiziert und stellen keine Fischerprojektion dar. Es ist nur die *RS*-Konfiguration der Biphenyl-Einheiten berücksichtigt

küls erfolgt ist und die Isomeren *RS,RR*- bzw. *SR,SS-9* und *RS,SR*- bzw. *SR,RS-10* entstanden sind, die in Abb. 5 schematisch dargestellt sind.

9 und **10** können, wie erwähnt, aufgrund der Schwerlöslichkeit des in geringerer Menge entstehenden Produktes leicht getrennt werden. Da **9** chiral, **10** dagegen achiral ist, kann hier eine Strukturzuordnung durch Chromatographie an optisch aktivem Trägermaterial getroffen werden. Das relativ gut lösliche Hauptprodukt läßt sich an Triacetylcellulose¹⁸⁾ mit Benzol als Laufmittel in zwei aktive Fraktionen mit den Drehwerten $\alpha_{\text{D}}^{20} = -58^\circ$ und $+11.5^\circ$ auftrennen, so daß ihm die Struktur **9** zukommt, während es sich beim Nebenprodukt um das Konstitutionsisomere **10** handelt. Anders als bei der Bromierung des Racemates **1b** entsteht also aus der *meso*-Form **1a** das an C-9, C-20-disubstituierte Isomere im Überschuß.

Bei der Reaktion einer Suspension des *meso*-Dibromids **10** in Benzol mit Phenyllithium entsteht mit 80% Ausbeute ein farbloser Kohlenwasserstoff (Molmasse 358) vom Schmelzpunkt 333–334°C. Das UV-Maximum bei 249 nm sowie stereochemische Überlegungen (vgl. Bildung von **11**) legen nahe, daß in diesem Fall das *trans*-verknüpfte 9,9a,18,18a-Tetrahydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]heptalen (**13**) entstanden ist. Die Konfiguration der Diphenyl-Einheiten (*RS*) hat sich bei der Reaktion wiederum nicht geändert. Das Molekül besitzt wie die Ausgangsverbindung ein Symmetriezentrum und ist achiral.

Die Umsetzung des racemischen Dibromids **9** mit Phenyllithium ergibt mit 45% Ausbeute einen Kohlenwasserstoff (Molmasse 358), dem aufgrund des langwelligeren UV-Maximums bei 265 nm die Struktur **12** zugeordnet werden

kann. Die 14 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum sowie das relativ einfache Signalmuster der aliphatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum lassen den Schluß zu, daß das Molekül nicht völlig unsymmetrisch ist. Modellbetrachtungen zeigen, daß eine spannungsfreie Anordnung mit C_2 -Symmetrie nur bei *trans*-Verknüpfung an der 9,10-Dihydrophenanthren-Einheit möglich sein sollte. Das *cis*-verknüpfte Molekül besitzt kein Symmetrieelement. Die Tatsache, daß **12** auch aus dem Dibromid **8** mit Phenyllithium entsteht, läßt vermuten, daß die Umsetzungen über eine gemeinsame Zwischenstufe verlaufen, aus der heraus sich das stabilste (*trans*)-Isomere bilden kann, über dessen Chiralität bezüglich der Biphenyl-Einheiten keine Aussagen möglich sind.

12 läßt sich mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) zu Dibenzo[4,5:6,7]cycloocta[1,2-*l*]phenanthren (**14**) dehydrieren, das als Nebenprodukt auch bei der katalytischen Hydrierung des 9,10,19,20-Tetrahydrotrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecens (**3**) erhalten wurde⁸⁾. Da von **14** nur die Daten des UV-Spektrums veröffentlicht wurden und der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt (265–266°C) wesentlich tiefer liegt als der von uns beobachtete (278–280°C, der wahre Schmelzpunkt liegt möglicherweise noch etwas höher, da die Substanz auch nach mehrmaligem Umkristallisieren noch geringe Mengen Ausgangsverbindung enthielt), soll über die Eigenschaften von **14** berichtet werden. Molekülmodelle lassen einen nicht ebenen Bau des Moleküls vermuten. Die spektroskopischen Daten und die chemischen Eigenschaften von **14** bestätigen dies. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett für die zwei olefinischen Protonen bei $\delta = 6.90$ zwei Signalgruppen für die aromatischen Protonen. Das Multiplett bei tieferem Feld für 4-H, 5-H ($\delta = 7.7\text{--}7.9$) entspricht in seiner Lage den 4-H- und 5-H-Ringprotonen in 9,10-Dihydrophenanthren²⁰⁾ und deutet auf eine ähnliche Verdrillung zwischen den Benzolringen hin. Das UV-Spektrum gleicht dem des *cis*-Stilbens²¹⁾ und spiegelt damit den nicht ebenen Bau des Moleküls wider.

14 geht weder mit Acetylendicarbonester noch mit Tetracyanethylen eine Diels-Alder-Reaktion ein. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die Doppelbindungen der *o*-Chinodimethan-Struktur²²⁾ von **14** stark gegeneinander verdrillt sind (um etwa 45° nach Dreiding-Modellen), wodurch die Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen stark eingeschränkt ist.

2. Substitutionsreaktionen der Dibromide 7–10

Die Bromide **7**, **9**, **10** und das Gemisch aus **7** und **8** lassen sich durch Erhitzen mit Silberacetat in Eisessig in Acetate überführen. Obwohl zu erwarten ist, daß die Reaktionen unter S_N1 -Bedingungen ablaufen, entsteht, wie die NMR-Spektren zeigen, aus jedem Bromid nur eines von drei möglichen diastereomeren Acetaten.

Wir nehmen an, daß die Substitutionen immer unter Retention verlaufen, da ein rückseitiger Angriff durch die Molekülstruktur, wie Abb. 1 zeigt, sterisch stark behindert ist^{23,24)}. Ausgehend von **7–10** erhält man die farblosen kristallinen Acetate **15–18**. Diacetat **16** wurde nur spektroskopisch im Rohprodukt nachgewiesen, das aus der Umset-

zung des Isomerengemisches **7** und **8** resultiert. Es läßt sich jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, auf anderem Wege rein gewinnen.

Die Acetate **15** und **17** lassen sich mit alkoholischer Kalilauge zu den entsprechenden Alkoholen **19** und **21** hydrolysieren. Mit den Isomeren **16** und **18** wurde die Reaktion mangels ausreichender Substanzmengen nicht ausgeführt. Die entsprechenden Alkohole **20** und **22** wurden jedoch auf anderem Wege dargestellt (vgl. unten) und mit Acetylchlorid in **16** und **18** übergeführt, so daß auch hier eine Beziehung hergestellt werden konnte.

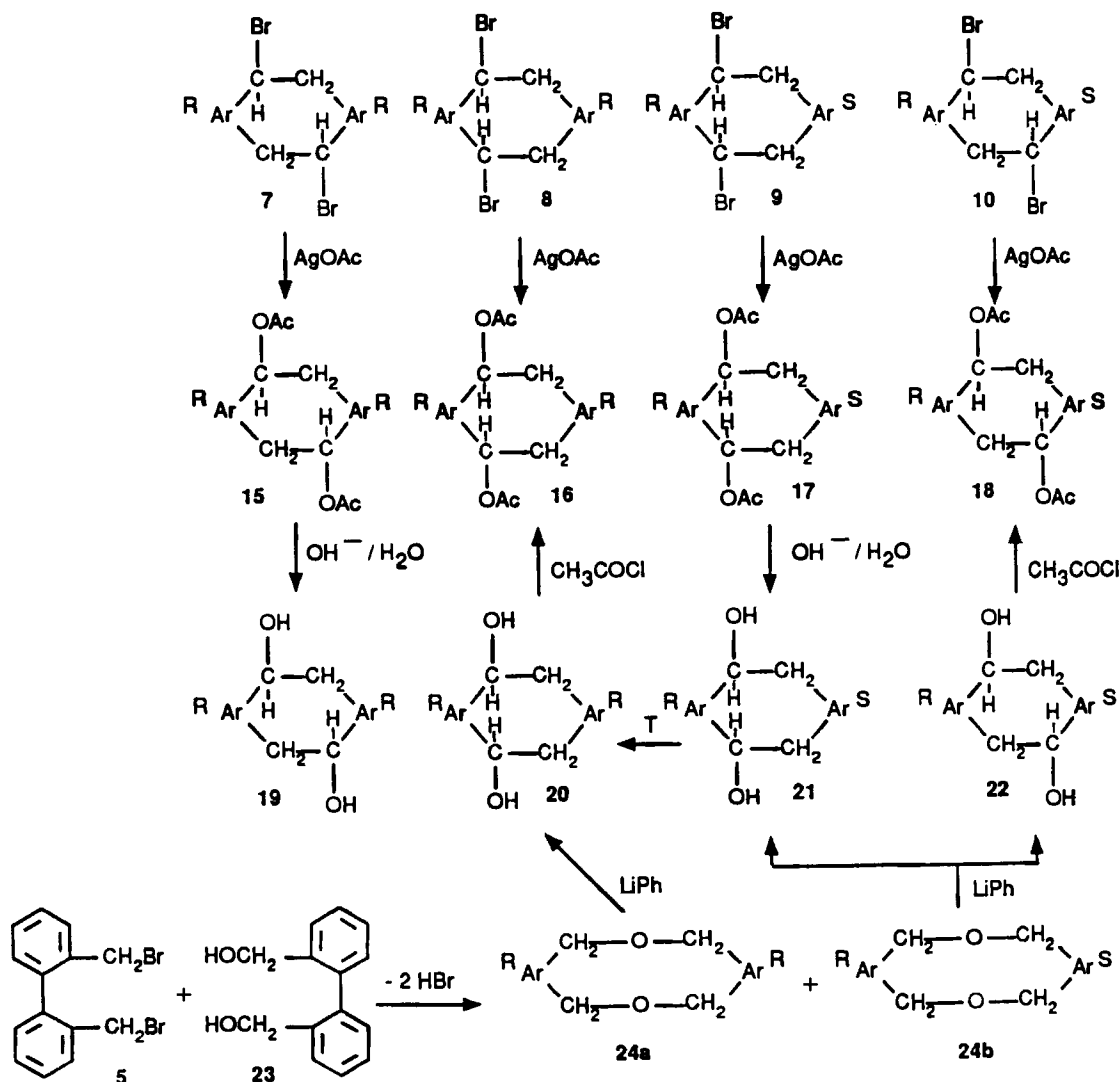
Die IR-Spektren der Alkohole **19**, **21**, **22** (aufgenommen in Dichlormethan) zeigen jeweils bei 3590 cm^{-1} eine scharfe Bande, die typisch für die freie, nicht durch Wasserstoffbrücken geschwächte OH-Valenzschwingung ist. Würden diejenigen Isomeren vorliegen, bei denen die OH-Gruppen paarweise in die innere Sphäre des Moleküls gerichtet sind, so wäre die Ausbildung starker intramolekularer Wasserstoffbrücken möglich, was eine deutliche Erniedrigung von ν_{OH} zur Folge haben müßte²⁵⁾. Das Isomere **20** konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht untersucht werden.

Bringt man eine Probe von **21** in den auf 280°C vorgeheizten Schmelzpunktapparat, so schmilzt die Substanz, erstarrt sofort wieder und schmilzt bei 308–309°C nochmals. Dies ließ vermuten, daß sich **21**, wie die *meso*-Form **1b**, beim trockenen Erhitzen unter Konformationsänderung in ein „transoides“ Isomeres umlagert. Tatsächlich kann **21** durch einstündiges Erhitzen auf 200–220°C in einen Alkohol vom Schmp. 311–312°C (ab 295°C Braunfärbung) umgewandelt werden. Die Verbindung ist als Derivat von **1** beschrieben⁶⁾, die genaue Struktur blieb jedoch unklar. Da sich unser Umlagerungsprodukt mit Acetylchlorid zum Acetat **16** verestern läßt, ist ihm die Struktur **20** zuzuordnen.

Mit der Kenntnis der Struktur der Acetate **15–18** und der Alkohole **19**, **20**, **21** ist die Möglichkeit gegeben, die Stereochemie der von Wittig und Skipka⁶⁾ beschriebenen Reaktionsfolge der Synthese von 9,11,20,22-Tetrahydrotrabenzo[*c,e,j,l*][1,8]dioxacyclotetradecin (**24a**)/(**24b**) und deren Etherumlagerung aufzuklären. Die nachgearbeitete Synthese von **24** liefert ein 10:1-Substanzgemisch (NMR-spektroskopisch bestimmt). Durch Aufschlännen des Rohprodukts in Ether und Abfiltrieren der wenig löslichen Verbindung ließ sich das Hauptprodukt rein gewinnen. Die am Kohlenwasserstoff **1** gewonnenen Erfahrungen lassen den Schluß zu, daß es sich bei den beiden Produkten wiederum um (aus der Atropisomerie der zwei Biphenyl-Einheiten resultierende) Diastereomere **24a** (Racemat) und **24b** (*meso*-Form) handelt. Da sich die löslichere Hauptmenge beim Chromatographieren an Triacetylcellulose in zwei aktive Fraktionen mit den Drehwerten $\alpha_{\text{D}}^{20} = 6.62^\circ$ und -4.74° spalten ließ, ist ihr die Konformation des Racemats **24a** und der schwerlöslichen Verbindung die der *meso*-Form **24b** zuzuordnen.

Beim Einbringen in einen auf 205°C vorgeheizten Schmelzpunktapparat schmilzt **24a**, erstarrt wieder und beginnt bei 220°C erneut zu schmelzen. Durch zweistündiges trockenes Erhitzen auf 190°C läßt sich **24a** vollständig in **24b** umlagern. Im Gegensatz zum Kohlenwasserstoff **1** ist

Schema 4. Bezüglich der Stereochemie der Biphenyl-Einheiten vgl. Schema 3



also bei **24** im festen Zustand die *meso*-Form stabiler. Dies vereinfacht die Darstellung von **24b**. Die in der Literatur beschriebene Isomerentrennung durch fraktionierende Kristallisation und manuelles Auslesen der Kristalle kann umgangen werden.

Beim Erhitzen in Lösung stellt sich, unabhängig von welchen Isomeren man ausgeht, ein Gleichgewicht der Diastereomeren ein, in dem laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse das Racemat **24a** überwiegt.

Bei der Wittigschen Etherumlagerung²⁶⁾ des racemischen Diastereomeren **24a** isoliert man, wie bereits oben erwähnt, den durch thermische Umlagerung aus **19** erhaltenen Alkohol **20**. Aus der *meso*-Form **24b** wird ein Gemisch zweier isomerer Alkohole gebildet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol kann der in der Literatur⁶⁾ beschriebene tieferschmelzende Alkohol rein erhalten werden. Beim Verestern mit Acetylchlorid entsteht daraus das Acetat **18**, so daß der Alkohol die Struktur **22** besitzen muß. Neben **22** entsteht bei der Etherumlagerung das leichter lösliche, auch aus **17** erhaltene „cisoide“ Diol **21**, jedoch keines der „transoiden“ Isomeren **19** und **20** (Nachweis durch DC und Ace-

tylierung des Rohprodukts). Die Wittigsche Etherumlagerung der diastereomeren Ether **24a**, **24b** verläuft also unter Konfigurationserhalt an den Biphenyl-Einheiten.

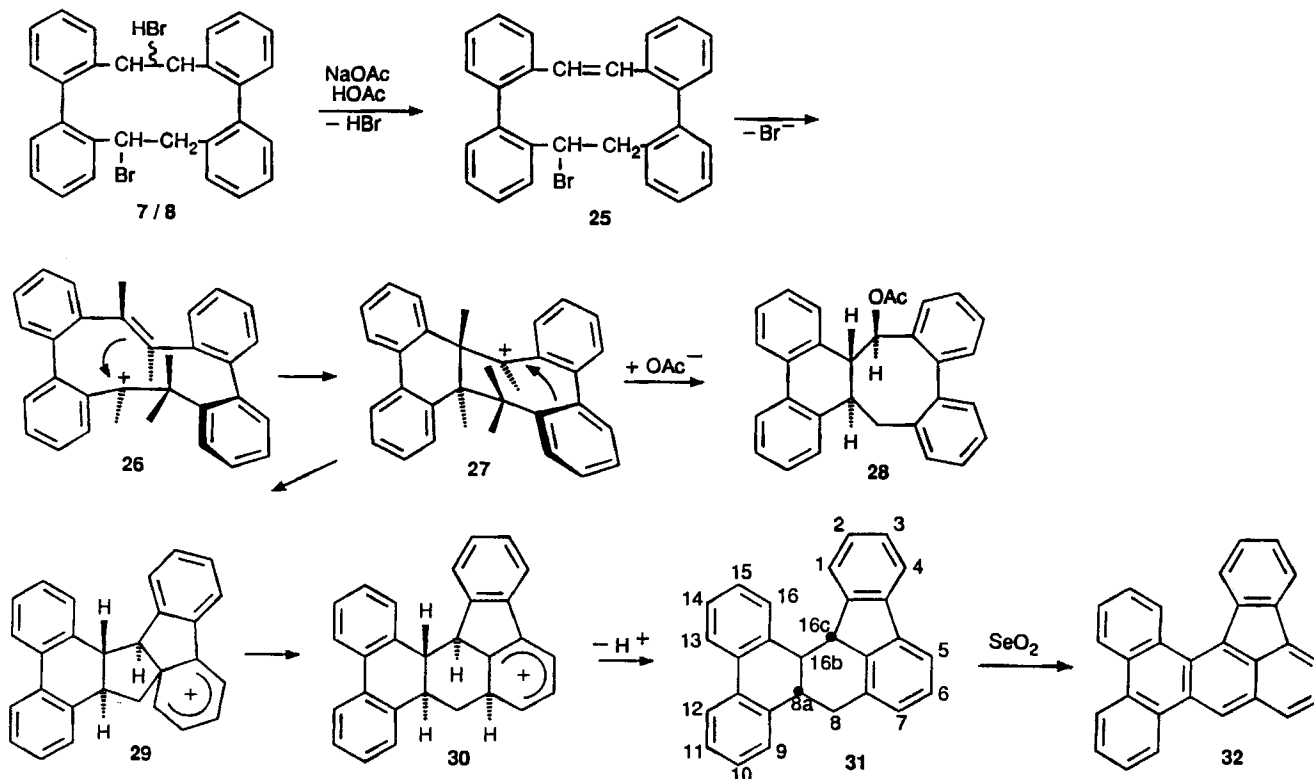
Im Gegensatz zu **21** läßt sich bei **22** durch trockenes Erhitzen keine Konformationsänderung bewirken.

3. Eliminierungsreaktionen der Dibromide **7–10**

Werden die „transoiden“ Dibromide **7** und **8** nicht mit Silberacetat, sondern mit Natriumacetat in Eisessig umgesetzt, so tritt nicht Substitution, sondern Eliminierung ein.

In einer Folge transannularer Reaktionen resultiert ein polycyclischer Kohlenwasserstoff, dem wir aufgrund seiner spektroskopischen Daten die Struktur **31** zuordnen. Das gleiche Produkt erhält man auch beim Versuch, **7** und **8** chromatographisch an Al_2O_3 oder Kieselgel zu trennen. Wittig und Skipka kamen zu dem Kohlenwasserstoff durch Dehydratisierung des Diols **20** mit *p*-Toluolsulfonsäure⁶⁾. Die von ihnen postulierte Struktur ist jedoch mit den heute verfügbaren NMR-Daten (^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnten wegen der geringen Löslichkeit von **31** damals nicht erhalten werden) nicht vereinbar.

Schema 5



Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen eines unsymmetrischen Moleküls mit vier sp^3 -C-Atomen an. Es erscheinen 22 Signale für sp^2 -C-Atome. Im ^1H -NMR-Spektrum sieht man ein Multiplett im Bereich von $\delta = 2.8 - 3.9$ (vier H-Atome) und, abgesetzt davon, bei $\delta = 4.47$ ein Dublett (ein H-Atom), das Teil eines AB-Systems ist, das durch Kopplung von 16b-H mit 16c-H entsteht. Den fünf aliphatischen H-Atomen stehen 15 aromatische gegenüber.

Da die Reaktion unter solvolytischen Bedingungen abläuft, die das Auftreten von Carbokationen begünstigen, wird für die Bildung von 31 aus 7 bzw. 8 folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen: Die konstitutionsisomeren Bromide 7 und 8 spalten in einer E_1 -Eliminierung HBr zum gemeinsamen Zwischenprodukt, dem *E*-Olefin 25, ab. (Eine Reaktion unter Konfigurationsumkehr an einer Biphenyl-Einheit zu einem *Z*-Olefin kann ausgeschlossen werden, da die Rotation um die Biphenyl-Achse relativ viel Energie erfordert und die Möglichkeiten zur Weiterreaktion für das *Z*-Isomere ungünstig sind.) Unter Abdissoziation von Br^- entsteht nun das Carbenium-Ion 26. Die Bedingungen für die jetzt folgenden transannularen Reaktionen sind, wie das Modell zeigt, günstig (geringer Abstand zwischen den reagierenden Atomen; besetzte und unbesetzte p-Orbitale sind genau aufeinander zu gerichtet). Der erste Ringschluß führt zum Carbenium-Ion 27 mit *trans*-Konfiguration an der 9,10-Dihydrophenanthren-Einheit. In einer intramolekularen elektrophilen aromatischen Substitution unter Verdrängung einer Alkylgruppe wird schließlich über das Zwischenprodukt 29 der σ -Komplex 30 gebildet, welcher sich unter Protonenabgabe zum *trans,trans*-Polycyclus 31 stabilisiert²⁷⁾.

Aus der Mutterlauge kann neben den Disubstitutionsprodukten 15 und 16 das Abfangprodukt 28 isoliert werden, das durch Reaktion der Carbenium-Ion-Zwischenstufe 27 mit dem Acetat-Anion gebildet wird und dessen Auftreten den postulierten Mechanismus stützt. Die Konfiguration der Verbindung 28 folgt aus der Stereochemie der Reaktion: Angriff des Acetat-Ions auf das Carbenium-Ion 27 von der besser zugänglichen Außenseite des Moleküls bzw. auf das Phenonium-Ion 29 führt zur *trans*-Anordnung aller Wasserstoffatome. Dies wird durch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt. Das an dem durch die Estergruppe substituierten sp^3 -C-Atom sitzende Proton ($\delta = 5.89$) koppelt mit dem benachbarten Methinproton mit $J = 11.1$ Hz. Dieser Wert spricht wegen der Abhängigkeit der Kopplungskonstante vom Diederwinkel der koppelnden Protonen für die *trans*-Stellung (der Diederwinkel beträgt nach Dreiding-Modellen 140°). Bei der *cis*-Konfiguration, mit einem Diederwinkel von 100° , wäre eine Kopplung von 0–4 Hz zu erwarten²⁸⁾. Weitere Bestätigungen der Struktur von 31 sind die in der nachstehenden Arbeit²⁹⁾ besprochene Umlagerung von *E,E*-2 zu 31 und die Dehydrierung von 31 mit Selendioxyd zu 32³⁰⁾, für das eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt, deren Ergebnis in Abb. 6 wiedergegeben wird. Die differenzierte Schraffierung der C-Atome zeigt, daß das Molekül mehrfach helikal aufgebaut ist. Man erkennt vier Helices: 1. Helix aus den Atomen C-5, C-4, C-3, C-2, C-28, C-27; 2. Helix aus den Atomen C-21; C-22, C-23, C-24; 3. Helix aus den Atomen C-14, C-15, C-16, C-17; 4. Helix aus den Atomen C-8, C-9, C-10, C-11. In Tab. 2 sind für die Helices die Abstände der einzelnen Atome von der (010)-Ebene angeführt. Weitere Einzelheiten sind deponiert³¹⁾.

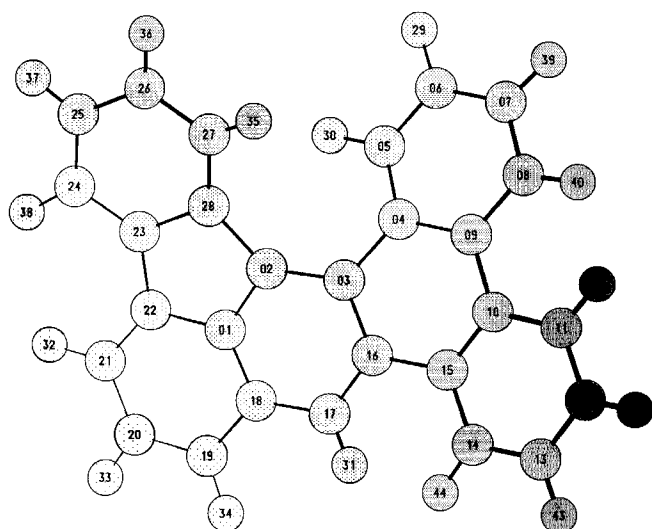


Abb. 6. Kristallstruktur von **32**, Projektion eines Moleküls auf die (010)-Ebene durch den Ursprung

Tab. 2. Helikale Strukturen von **32**. Abstände von der (010)-Ebene in Å

Helix 1:	Atom	C-5	C-4	C-3	C-2	C-28	C-27
	Abstand	-0.32	0.18	-0.03	-0.35	-0.28	0.31
Helix 2:	Atom	C-21	C-22	C-23	C-24		
	Abstand	-1.89	-1.27	-0.086	-0.91		
Helix 3:	Atom	C-14	C-15	C-16	C-17		
	Abstand	0.19	0.66	0.01	-0.51		
Helix 4:	Atom	C-8	C-9	C-10	C-11		
	Abstand	0.95	0.77	1.11	1.80		

Die Möglichkeit, daß aus **7/8** zunächst durch zweifache *syn*-Eliminierung *E,E*-**2** entsteht, welches sich anschließend in das Endprodukt **31** umlagert, kann ausgeschlossen werden, da in einem Kontrollversuch gezeigt werden konnte, daß *E,E*-**2** unter den Reaktionsbedingungen stabil ist.

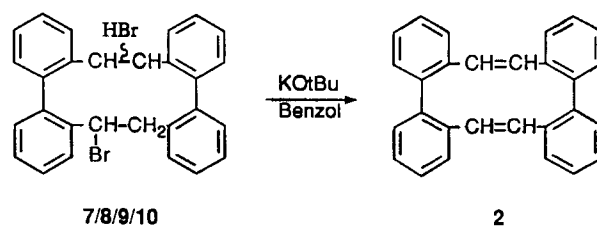
Die unterschiedlichen Reaktionen in den Systemen Na-Acetat/Eisessig und Ag-Acetat/Eisessig erklären wir folgendermaßen: E_1 -Eliminierungen erfolgen aus nicht solvensgetrennten Ionenpaaren, während S_N1 -Reaktionen die vorherige Solvenstrennung erfordern³². Im Falle von Ag-Acetat fördert die Schwerlöslichkeit von AgBr die schnelle Solvenstrennung und damit die Substitution, während bei der Reaktion mit Na-Acetat die Solvenstrennung langsam verläuft, so daß damit die Eliminierung zum Zuge kommt.

Die „cisoiden“ Dibromide **9** und **10** der *meso*-Form **1b** liefern auch mit Natriumacetat nur die Substitutionsprodukte **17** und **18**.

Die unterschiedliche Reaktionsweise der racemischen („transoiden“) Dibromide **7** und **8** sowie derjenigen der *meso*-Form („cisoide“) **9** und **10** erklären wir wie folgt: E_1 -Reaktionen verlaufen in wenig basischen Lösungsmitteln, zu denen auch Eisessig gehört, überwiegend als *syn*-Eliminierung^{33,34}. Die *syn*-Eliminierung aus **7** bzw. **8** erfolgt aus einer leicht einzunehmenden Konformation, in der die Aryl-Gruppen ekliptisch zu einem H-Atom stehen. Es resultiert das *E*-Monoolefin **25**. Daß die Gesamtreaktion nicht zum *E,E*-

Diolefin **2**, sondern zum Polycyclus **31** führt, ist darauf zurückzuführen, daß letzterer offensichtlich das thermodynamisch stabilere Isomere ist (Einebnung der Biphenylsysteme erzeugt Resonanzenergie, günstige *trans*-Konfiguration der sp^3 -C-Atome). In den Bromiden der *meso*-Form **9** und **10** erfordert die Einnahme der für die Eliminierung notwendigen *syn*-Konformation eine ungünstige ecliptische Anordnung zweier Arylgruppen und damit eine hohe Energie. Eine prinzipiell mögliche *anti*-Eliminierung wird durch die Abschirmung des β -H-Atoms durch die Benzolringe erschwert. Außerdem sind die Möglichkeiten für eine transannuläre Reaktion eines primär gebildeten Carbenium-Ions aufgrund der ungünstigen stereoelektronischen Verhältnisse sehr erschwert. Aus diesen Gründen tritt ausschließlich Substitution ein.

Führt man die HBr-Abspaltung aus den Dibromiden **7–10** unter E_2 -Bedingungen (Kalium-*tert*-butylat in Benzol) durch, so entsteht durch zweifache β -Eliminierung Tetraabenzol[*a,c,g,i*]cyclododecen **2**.



Die „transoiden“ Dibromide **7** und **8** reagieren bereits bei Raumtemperatur in einer zweifachen *syn*-Eliminierung zum *E,E*-Isomeren **2a**. Im Falle der „cisoiden“ Dibromide **9** und **10** sind offensichtlich die sterischen Verhältnisse für die E_2 -Eliminierung ungünstig; erst durch mehrtägiges Erhitzen in Benzol läßt sich eine HBr-Abspaltung erreichen, und es entsteht kein einheitliches Produkt. **9** liefert ein 2:1-Gemisch aus *Z,Z*- und *E,E*-Olefin **2b** bzw. **2a** (Rohausbeute insgesamt 52%), **10** ergibt ein Gemisch aus *Z,Z*- und *Z,E*-Diolefin **2b** bzw. **2c** im Verhältnis ca. 4:1. Diese Befunde deuten wir folgendermaßen: Bei Ringen mittlerer Größe verlaufen E_2 -Reaktionen bevorzugt als *syn*- E -Eliminierung³⁵. Der günstige *syn*- E -Prozeß kann nur bei den „transoiden“ Dibromiden **7** und **8** ablaufen. Er führt zum *E,E*-Diolefin **2a**. Bei den „cisoiden“ Isomeren **9** und **10** ist eine zweifache *syn*- E -Reaktion ohne vorherige Konfigurationsumkehr an einer Diphenyl-Einheit nicht möglich. Für die *anti*- Z -Reaktion müssen zwei Protonen aus der inneren Sphäre des Moleküls abgespalten werden. Bei der *syn*- Z -Eliminierung ist wiederum die sterisch ungünstige ecliptische Anordnung der Arylgruppen erforderlich. Die vergleichsweise geringe Reaktionsbereitschaft der „cisoiden“ Isomere **9** und **10** wird somit verständlich.

Experimenteller Teil

Darstellung und Umsetzung des Phosphorans **4** sowie alle Reaktionen mit Phenyllithium werden unter Stickstoff und mit absoluten Lösungsmitteln ausgeführt. — Schmelzpunkte: unkorrigiert. — IR: Beckman IR 12. — $^1\text{H-NMR}$: Jeol A 60; Jeol PFT 100. — $^{13}\text{C-NMR}$: Jeol PFT 100, TMS als interner Standard, CDCl_3 als Lösungsmittel. — UV: Leitz SP 800. — MS (70 eV): Varian MAT CH-4B.

9,10,19,20-Tetrahydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (1)

a) *meso*-Form **1b**: Eine Suspension von 39.0 g (0.045 mol) 2,2'-Bis[(triphenylphosphonio)methyl]biphenyl-dibromid³⁶ in 1.3 l trockenem Benzol werden mit 16.5 g (0.09 mol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid³⁷ versetzt und 6 h bei 80°C gehalten. Man kühlt auf 50°C ab und tropft bei dieser Temp. im Verlauf von 20 h eine Lösung von 14.8 g (0.045 mol) 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl³⁸ zu. Die Lösung hellt sich dabei nach orangerot auf. Man erhitzt noch 6 h unter Rückfluß, läßt abkühlen und saugt das Natriumbromid/Phosphoniumsalz-Gemisch ab (Gesamtgewicht 46.5 g). Das Salzgemisch wird in 1.0 l 15proz. Natronlauge eingetragen und 1 h zum Sieden erhitzt. Man extrahiert das Reaktionsgemisch mit Benzol, trocknet mit MgSO₄ und gibt die Benzollösung zur Abtrennung des Triphenylphosphinoxids auf eine Kieselgel-Säule. Der Kohlenwasserstoff wird mit Benzol eluiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die geringen Mengen an 9,10-Dihydrophenanthren im Rohprodukt werden durch Auskochen mit wenig Methanol (2 × 15 ml) abgetrennt. Es bleiben 9.2 g (57%) **1b** zurück. Die Ausbeute hängt stark von der Qualität der verwendeten Base ab. Zur weiteren Reinigung kann aus Toluol umkristallisiert werden. Farblose Kristalle vom Schmp. 260–261°C (Lit.³) 260–261°C, Lit.⁹) 260°C, Lit.⁸) 259–260°C). – ¹³C-NMR: δ = 141.26, 137.13 (quartäre Aromaten-C); 130.10, 129.73, 126.55, 125.63 (tertiäre Aromaten-C); 30.05 (CH₂).

b) *Racemat* **1a**: Durch trockenes Erhitzen (30 min bei 220°C) wird die *meso*-Form **1b** quantitativ in das Racemat **1a** umgelagert. Man kristallisiert aus Toluol um. Ausb. 80%. Farblose Kristalle vom Schmp. 261–262°C (Lit.³) 267–268°C, Lit.⁹) 266°C, Lit.⁶) 257.5–258.5°C). – ¹³C-NMR: δ = 140.6, 139.59 (quartäre Aromaten-C); 130.8, 127.39, 125.83 (tertiäre Aromaten-C); 32.75 (CH₂).

Bromierung des Racemats 1a: 2.00 g (5.50 mmol) des Racemats **1a** werden mit 2.10 g *N*-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid in 100 ml trockenem Tetrachlormethan im Wasserbad auf 80°C erhitzt. Nach ca. 30 min ist die Reaktion beendet. Man filtriert das Succinimid ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erwärmt den Rückstand mit wenig Ethanol. Nach Filtrieren bleiben 2.60 g (90%) des Gemisches der Dibromide **7** und **8** zurück.

9,19-Dibrom-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (**7**): Durch Lösen des Gemisches in Benzol und Ausfällen mit Methanol wird das Isomere **7** rein erhalten. Farblose Kristalle, die ab 193°C unter leichter Zersetzung schmelzen. Ausb. 1.1–1.4 g (40–50%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1480 cm⁻¹, 1450, 750 (1,2-disubst. Aromat). – ¹H-NMR: δ = 2.85–3.90 (m, 4H, CH₂), 4.65 und 4.80 (leicht aufgespaltenes d, CHBr), 6.7–7.6 (m, 14 Aromaten-H), 7.7–8.1 (m, 2 Aromaten-H). – ¹³C-NMR: δ = 141.81, 139.21, 138.59, 136.30 (quartäre Aromaten-C); 130.20, 128.65, 127.98, 127.09, 126.63 (tertiäre Aromaten-C); 51.80 (CHBr), 41.39 (CH₂). – MS: *m/z* = 520/518/516 [M⁺].

C₂₈H₂₂Br₂ (518.1) Ber. C 64.89 H 4.28 Gef. C 65.15 H 4.35

10,19-Dibrom-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (**8**) wurde nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen. – ¹H-NMR: δ = 3.00–3.90 (m, 4H, CH₂), 4.40 und 4.65 (leicht aufgespaltenes d, 2H, CHBr). – ¹³C-NMR: δ = 141.57, 140.86, 136.80, 136.52 (quartäre Aromaten-C); 130.66, 129.53, 129.64, 128.43, 128.31, 127.46, 126.83 (tertiäre Aromaten-C); 52.49 (CHBr), 41.14 (CH₂).

Bromierung der meso-Form 1b: 5.00 g (14.0 mmol) **1b**, 5.50 g *N*-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid werden in 250 ml trockenem Tetrachlormethan auf dem Wasserbad auf 80°C erwärmt. Nach ca. 30 min ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen und filtriert vom Succinimid ab. Die anfangs klare Lösung

läßt man über Nacht stehen, wobei allmählich das schwerlösliche Dibromid **10** auskristallisiert. Dieses wird abfiltriert (530 mg), das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit wenig Ethanol gewaschen. Es bleiben 5.50 g rohes Dibromid **9** zurück. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 259°C (Zers.), Ausb. 77%, bezogen auf **1b**. Der Succinimid-Rückstand wird mit Aceton erwärmt. Das Succinimid geht in Lösung, und es bleiben weitere 220 mg des Isomeren **10** zurück. Gesamtausbeute an **10**: 750 mg (10%, bezogen auf **1b**), farblose Kristalle, die bei 243°C unter starker Zersetzung schmelzen.

10,19-Dibrom-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (**9**): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1480 cm⁻¹, 1450, 760 (1,2-disubstituierter Aromat). – ¹H-NMR: δ = 3.4–4.5 (m, 6 Aliphaten-H), 6.8–7.6 (m, 14 Aromaten-H), 7.7–8.0 (m, 2 Aromaten-H). – ¹³C-NMR: δ = 139.66, 139.54, 136.66, 135.09 (quartäre Aromaten-C); 133.54, 130.96, 129.44, 128.29, 128.12, 127.83, 127.44, 126.35 (tertiäre Aromaten-C); 46.56 (CHBr), 42.44 (CH₂). – MS: *m/z* = 520/518/516 [M⁺], 437/439 [M – Br].

C₂₈H₂₂Br₂ (518.1) Ber. C 64.89 H 4.28 Gef. C 64.59 H 4.20

9,19-Dibrom-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (**10**): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1480 cm⁻¹, 1450, 775, 760, 745 (1,2-disubstituierter Aromat), 715. – MS: *m/z* = 520/518/516 [M⁺], 437/439 [M – Br]. – NMR-Spektren konnten auf Grund der geringen Löslichkeit von **10** nicht erhalten werden.

C₂₈H₂₂Br₂ (518.1) Ber. C 64.89 H 4.28 Gef. C 64.17 H 4.15

cis-9,9a,18,18a-Tetrahydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]heptalen (**11**): Eine Lösung von 1.00 g (19.0 mmol) Dibromid **7** in 50 ml absol. Benzol wird unter Rühren zu einem Überschuß an etherischer Phenyllithium-Lösung getropft. Nach 3 h wird mit 20 ml Wasser zersetzt, die organische Phase abgetrennt und mit MgSO₄ getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erwärmt den Rückstand zur Entfernung von Brombenzol und Biphenyl mit wenig Ethanol. Nach Abfiltrieren bleiben 370–500 mg farblose Substanz zurück (Ausb. 55–70%). Es handelt sich bereits um ziemlich reines **11**. Nach Umlösen aus Benzol erhält man farblose Kristalle, die beim Erhitzen unter Abgabe von im Kristall eingebautem Lösungsmittel amorph werden und bei 224–225°C schmelzen. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1485 cm⁻¹, 1450, 755 (1,2-disubstituierter Aromat). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} = 247 nm (ϵ = 25000). – ¹H-NMR: δ = 2.50–3.40 (m, 6 Aliphaten-H), 7.00–7.50 (m, 16 Aromaten-H). – ¹³C-NMR: δ = 140.98, 140.54, 138.75, 138.33 (quartäre Aromaten-C); 128.41, 127.68, 127.36, 126.93, 126.73, 125.20 (tertiäre Aromaten-C); 49.17 (sp³-CH), 34.87 (CH₂). – MS: *m/z* = 358 [M⁺].

C₂₈H₂₂ (358.2) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.70 H 6.13

trans-9,9a,18,18a-Tetrahydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]heptalen (**13**): Es wird wie bei der Synthese von **11** verfahren. Ansatz: 500 mg (0.97 mmol) Dibromid **10**, Ausb. 240 mg (80%). **13** bildet nach Umkristallisieren aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 333–334°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1485 cm⁻¹, 1450, 780, 765, 750, 735 (1,2-disubst. Aromat). – ¹H-NMR: δ = 2.50–4.00 (m, 6 Aliphaten-H), 7.33–7.50 (m, 12 Aromaten-H), 7.64–7.68 (m, 2 Aromaten-H), 7.89–8.00 (m, 2 Aromaten-H). – ¹³C-NMR: δ = 143.56, 141.07, 140.22, 138.47 (quartäre Aromaten-C); 129.58, 128.43, 128.32, 127.77, 127.58, 126.88, 126.43, 125.01 (tertiäre Aromaten-C); 50.17 (sp³-CH), 35.72 (CH₂). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} = 249 nm (ϵ = 18600). – MS: *m/z* = 358 [M⁺].

C₂₈H₂₂ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 94.43 H 6.12

trans-8b,9,18,18a-Tetrahydrodibenzof[4,5:6,7]cycloocta[1,2-*l*]phenanthren (**12**): Es wird wie bei der Synthese von **11** verfahren. Ansatz: 2.00 g (3.86 mmol) Dibromid **9**. Nach Umlösen aus Benzol erhält man 620 mg (45%) farblose Kristalle von **12**. Schmp.

280–281 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1490 cm^{-1} , 1450, 755 (1,2-disubstituierter Aromat). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 265 nm (ϵ = 14300). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.41–2.91 (m, 4 Aliphaten-H), 3.43 (d, J = 12 Hz, 2 Aliphaten-H), 7.20–7.42 (m, 14 Aromaten-H), 7.72–7.81 (m, 2 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 142.24, 141.08, 140.59, 135.18 (quartäre Aromaten-C); 129.47, 128.07, 127.80, 127.46, 126.81, 126.27, 124.42, 122.56 (tertiäre Aromaten-C); 45.09 ($\text{sp}^3\text{-CH}$), 33.13 (CH_2). – MS: m/z = 358 [M^+].

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.51 H 6.12

Dibenzo[4,5:6,7]cycloocta[1,2-l]phenanthren (**14**): 250 mg (0.70 mmol) **12** werden in 30 ml Benzol mit überschüssigem 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung gibt man auf eine Kieselgelsäule und eluiert mit Benzol den Kohlenwasserstoff (210 mg Rohprodukt, 85%). Die Substanz enthält noch geringe Mengen Ausgangsverbindung, die sich auch durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol nur unvollständig entfernen lassen. Schmp. 278–280 °C (Lit.⁸) 265–266 °C). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1490 cm^{-1} , 1450, 1440, 750, 730 (1,2-disubstituierter Aromat). – UV (*n*-Heptan): λ = 221 nm (Schulter), 273 (ϵ = 38200). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.85 (s, 2 Olefin-H), 6.9–7.6 (m, 14 Aromaten-H), 7.7–7.9 (m, 2 Aromaten-H). – MS: m/z = 354 [M^+].

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.42 H 5.30

Überführung der Bromide 7, 9, 10 in Acetate 15, 17, 18. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2.60 g (50.0 mmol) Dibromid und 1.70 g (10.0 mmol) Silberacetat (Molverhältnis 1:2) werden in 50 ml Eisessig 3 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Der Eisessig wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit 25 ml heißem Benzol extrahiert. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich die Acetate in farblosen Kristallen ab.

9,19-Diacetoxy-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (**15**): Aus **7**, Ausb. 1.6 g (65%), Schmp. 233–235 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1750 cm^{-1} (C=O), 1230, 1020, 750 (1,2-disubstituierter Aromat). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.00 (s, 6H, CH_3), 2.40–3.55 (m, 4H, CH_2), 5.50 (d, J = 10 Hz, CH), 6.90–7.50 (m, 16 Aromaten-H). – MS: m/z = 476 [M^+].

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (476.6) Ber. C 80.65 H 5.90 Gef. C 81.00 H 5.86

10,19-Diacetoxy-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (**17**): Aus **9**, Ausb. 2.0 g (85%), Schmp. 212–213 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1750 cm^{-1} (C=O), 1230, 750 (1,2-disubstituierter Aromat). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.75 (s, 6H, CH_3), 2.80–3.70 (m, 4H, CH_2), 5.20–5.45 (dd, 2H, CH), 6.70–7.50 (m, 14 Aromaten-H), 7.60–7.90 (m, 2 Aromaten-H). – MS: m/z = 476 [M^+].

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (476.6) Ber. C 80.65 H 5.90 Gef. C 79.79 H 5.84

9,19-Diacetoxy-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (**18**): Aus **10**, Ausb. 1.4 g (60%), Schmp. 308–309 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm^{-1} (C=O), 1235, 770, 750, 730 (1,2-disubstituierter Aromat). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.90 (s, 6H, CH_3), 2.75–3.50 (m, 6H, CH_2), 2.75–3.50 (m, 6H, CH_2), 5.40–5.65 (dd, 2H, CH), 6.80–7.80 (m, 16 Aromaten-H). – MS: M^+ = 476 nicht vorhanden, m/z = 416, 356, 179, 178, 165.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (476.6) Ber. C 80.65 H 5.90 Gef. C 80.24 H 5.85

Hydrolyse der Acetate 15 und 17

9,19-Dihydroxy-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (**19**): 500 mg (1.05 mmol) des Diacetats **15** werden in 50 ml 15proz. alkoholische Kalilauge eingetragen, und die Mischung wird 12 h gerührt. Das Ethanol wird zur Hälfte i. Vak. entfernt und der Alkohol **19** durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Das Rohprodukt wird abfiltriert, in Benzol gelöst und mit Methanol ausgefällt. **19** bildet farblose Kristalle, die ab 235–237 °C zu erweichen beginnen und bei 255 °C vollständig geschmolzen sind. Ausb. 369 mg

(90%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500 cm^{-1} (OH), 760 (1,2-disubstituierter Aromat). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.95 (s, 2H, OH), 2.35–3.55 (m, 4H, CH_2), 4.70 (d, J = 9 Hz, 2H, CH), 6.90–7.0 (m, 14 Aromaten-H), 7.70–7.90 (m, 2 Aromaten-H). – MS: M^+ = 392 nicht vorhanden, m/z = 356, 196, 179, 178, 165.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (392.5) Ber. C 85.68 H 6.16 Gef. C 85.79 H 6.21

10,19-Dihydroxy-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (**21**): Aus 500 mg (1.05 mmol) **17** analog der Darstellung von **19**. Ausb. 349 mg (85%), farblose Kristalle vom Schmp. 308–309 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500 cm^{-1} (OH), 760 (1,2-disubstituierter Aromat). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.35 (s, 2H, OH), 2.90–3.80 (m, 4H, CH_2), 3.90–4.30 (dd, 2H, CH), 6.80–7.55 (m, 14 Aromaten-H), 7.60–7.80 (m, 2 Aromaten-H). – MS: m/z = 392 [M^+].

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (392.5) Ber. C 85.68 H 6.16 Gef. C 85.33 H 6.05

Thermische Isomerisierung von 21: 300 mg (0.76 mmol) des Alkohols **21** werden in einem Reagenzglas 1 h auf 220 °C erhitzt. Das Umlagerungsprodukt **20** wird mit 20 ml Benzol ausgekocht. Zur weiteren Reinigung kann aus viel Toluol umkristallisiert werden. Ausb. 270 mg (90%), farblose Kristalle, ab 290 °C Braunfärbung, bei 310 °C ist die Substanz völlig geschmolzen (Lit.⁶) 310–312 °C).

10,19-Diacetoxy-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (**16**): Eine Suspension von 250 mg (0.64 mmol) des Alkohols **20** in 20 ml Eisessig wird mit überschüssigem Acetylchlorid versetzt und 2 d gerührt. Dabei entsteht eine klare Lösung. Man entfernt Eisessig und Acetylchlorid i. Vak., nimmt den Rückstand in Benzol auf und läßt die Lösung eindunsten. Das Acetat **16** scheidet sich in farblosen Kristallen vom Schmp. 224–225 °C ab, Ausb. 210 mg (70%). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.05 (s, 6H, CH_3), 2.55–3.55 (m, 4H, CH_2), 5.48 (d, J = 9 Hz, 2H, CH), 6.90–7.60 (m, 16 Aromaten-H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}$ (476.6) Ber. C 80.65 H 5.90 Gef. C 80.21 H 5.86

9,19-Diacetoxy-9,10,19,20-tetrahydrotetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (**18**): Der nach Lit.⁶ dargestellte Alkohol **22** (*meso*-Form) wurde analog **20** mit Acetylchlorid in das Acetat **18** umgewandelt, Ausb. 200 mg (65%). Die Verbindung ist identisch mit dem aus dem Bromid **10** erhaltenen Produkt (Misch.-Schmp., IR, NMR, MS).

9,11,20,22-Tetrahydrotetrabenzo[c,e,j,l][1,8]dioxacyclotetradecin (**24**) wurde nach Lit.⁶ hergestellt. Da das Rohprodukt der Ringschlußreaktion überwiegend aus dem Racemat **24a** bestand und dieses sich beim trockenen Erhitzen (190 °C, 2 h) in die *meso*-Form **24b** umlagert, konnte die in Lit.⁶ beschriebene aufwendige Isomerentrennung umgangen werden.

trans,trans-8,8a,16b,16c-Tetrahydrophenanthro[9,10-a]fluoranthren (**31**): 2.00 g (3.86 mmol) des bei der Bromierung des Racemats **1a** anfallenden Gemisches der Bromide **7** und **8** werden in 75 ml Eisessig mit einem 20proz. Überschuß an wasserfreiem Natriumacetat 3 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml heißem Benzol extrahiert. Der nach Abdestillieren des Benzols zurückbleibende Feststoff wird aus Essigester umkristallisiert. **31** fällt in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 247–248 °C (Lit.⁵) 253 °C) aus, Ausb. 620 mg (45%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1490 cm^{-1} , 1450, 1430, 795, 785 (1,2,3-trisubstituierter Aromat), 750, 730 (1,2-disubstituierter Aromat). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.80–2.90 (m, 4 Aliphaten-H), 4.47 (d, J = 10.6 Hz, 1 Aliphaten-H), 7.10–8.00 (m, 15 Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 149.57, 148.39, 143.81, 141.30, 139.83, 139.58, 135.67, 135.23, 132.29 (quartäre Aromaten-C); 127.91, 127.61, 127.40, 127.19, 127.05, 126.47, 126.16, 125.99, 125.13, 124.86, 123.61, 120.55, 117.11 (tertiäre Aromaten-C); 47.00, 41.16, 39.04, 30.54 ($\text{sp}^3\text{-C}$). –

MS: $m/z = 356 [M^+]$. – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}$ ($\epsilon = 27000$).

$C_{28}H_{20}$ (356.4) Ber. C 94.34 H 5.56 Gef. C 93.91 H 5.61

trans-18-Acetoxy-8b,9,18,18a-tetrahydrodibenzof[4,5:6,7]cycloocta[1,2-l]phenanthren (**28**): Die nach dem Umkristallisieren von **31** aus Essigester zurückbleibende Mutterlauge wird eingedampft und der gelbe Rückstand zweimal aus Benzol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 300–302°C (Zers.), Ausb. 160 mg (10%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$, 760 (1,2-disubst. Aromat). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.95$ (s, 3H, CH_3), 1.35–2.45 (m, 2H, CH_2), 2.95–3.20 (m, 2H, CH), 5.89 (d, $J = 11.1 \text{ Hz}$, 1H, CH), 7.0–7.85 (m, 15 Aromaten-H). – MS: $m/z = 416 [M^+]$ schwach, 356, 178.

$C_{30}H_{24}O_2$ (416.5) Ber. C 86.51 H 5.81 Gef. C 86.53 H 5.68

Phenanthro[9,10-a]fluoranthren (**32**): 100 mg (0.28 mmol) **31** werden mit überschüssigem Selendioxid in 100 ml Dioxan/Xylol (1:1) 24 h zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen und filtriert die gelbe Lösung. Es wird zur Trockene eingedampft, der Feststoff in Benzol aufgenommen, die Lösung auf eine Kieselgelsäule gegeben und der Kohlenwasserstoff mit Benzol eluiert. Umkristallisation aus Essigester ergibt dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 214–215°C (Lit.⁶ 218°C), Ausb. 84 mg (85%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1455 \text{ cm}^{-1}$, 1445, 748, 720 (1,2-disubstituierter Aromat). – UV (Cyclohexan): $\lambda(\epsilon) = 223$ (42800), 237 (55500), 285 (35300), 306 (46000), 312 (44700), 318 (40300), 300 (10100). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.30$ –7.78 (m, 7H), 7.99–8.30 (m, 3H), 8.49–8.71 (m, 4H), 9.01–9.09 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 140.49$, 140.18, 136.52, 132.88, 132.29, 131.32, 129.77, 128.49, 127.71, 127.29, 126.78, 125.78, 124.61, 124.37, 123.56, 120.84, 119.75. – MS: $m/z = 352 [M^+]$.

$C_{28}H_{16}$ (352.4) Ber. C 95.41 H 4.59 Gef. C 95.38 H 4.45

Kristallstrukturanalyse von 32: Ein Nadelchen (0.18 mm \times 0.21 mm \times 0.6 mm) wurde mit Schwenk- und Weißberg-Aufnahmen untersucht und anschließend auf einem rechnergesteuerten Weißberg-Diffraktometer zur Datensammlung verwendet. Die gemessenen Intensitäten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert, von Absorptionskorrekturen wurde Abstand genommen. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Daten zur Strukturanalyse von **32**

Formel $C_{28}H_{16}$, Molmasse 352.4, Kristallgröße 0.18 \cdot 0.21 \cdot 0.6 mm³, Farbe gelblich-braun
 $a = 20.95(1)$, $b = 3.98(1)$, $c = 22.50(1) \text{ \AA}$, $\beta = 118.1(1)^\circ$
 $V = 1654.9 \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.414 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $P2_1/c$ (No. 14), $Z = 4$
 $\mu = 5.719 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $F_{000} = 736 \text{ e}$
 Weißberg-Diffraktometer, Step Scan,
 Datensatz: Reflexe gemessen 5026, unabhängig 2513, beobachtet 1727 [$F_o \geq 3\sigma(F_o)$]
 Lösung mit direkten Methoden, Verfeinerung "full matrix least squares" (CRYSTAN, ATARI MegaST2)
 $R = 0.074$, $R_w = 0.045$, $\sigma(F_o)$ experimentell, max. Restdichte 0.3 e/\AA^3

Die Struktur wurde mit dem symbolischen Additionsverfahren gelöst, die Kohlenstoffatome wurden anisotrop verfeinert; in einer anschließenden Differenzen-Fourier-Synthese ließen sich alle H-Atome lokalisieren, ihre Koordinaten wurden in der endgültigen Verfeinerung zusammen mit einem gemeinsamen isotropen Schwingungsparameter variiert. Die Atomkoordinaten sind mit den Schwingungsparametern U_{eq} in Tab. 4 aufgeführt.

HBr-Eliminierung aus den „transoiden“ Dibromiden 7 und 8 mit Kalium-tert-butylat: 300 mg (0.58 mmol) des durch Bromierung des

Tab. 4. Atomkoordinaten und isotrope Schwingungsparameter (\AA^2) von **32**

No.	atom	X	Y	Z	U
1	C(01)	0.2057(2)	0.223(1)	0.1248(2)	0.0384
2	C(02)	0.2612(2)	0.086(1)	0.1139(2)	0.0366
3	C(03)	0.2456(2)	0.007(1)	0.0479(2)	0.0361
4	C(04)	0.2995(2)	-0.045(1)	0.0257(2)	0.0375
5	C(05)	0.3688(2)	0.081(1)	0.0633(2)	0.0440
6	C(06)	0.4198(2)	0.031(1)	0.0431(2)	0.0490
7	C(07)	0.4024(3)	-0.132(1)	-0.0175(2)	0.0530
8	C(08)	0.3334(2)	-0.238(1)	-0.0578(2)	0.0478
9	C(09)	0.2804(2)	-0.194(1)	-0.0376(2)	0.0396
10	C(10)	0.2060(2)	-0.279(1)	-0.0828(2)	0.0340
11	C(11)	0.1868(2)	-0.453(1)	-0.1432(2)	0.0412
12	C(12)	0.1167(3)	-0.509(1)	-0.1885(2)	0.0521
13	C(13)	0.0639(3)	-0.394(1)	-0.1739(2)	0.0516
14	C(14)	0.0814(2)	-0.228(1)	-0.1145(2)	0.0446
15	C(15)	0.1533(2)	-0.165(1)	-0.0673(2)	0.0375
16	C(16)	0.1720(2)	-0.002(1)	-0.0022(2)	0.0359
17	C(17)	0.1193(2)	0.129(1)	0.0108(2)	0.0421
18	C(18)	0.1364(2)	0.261(1)	0.0747(2)	0.0393
19	C(19)	0.0875(2)	0.413(1)	0.0941(2)	0.0516
20	C(20)	0.1118(3)	0.522(1)	0.1602(3)	0.0543
21	C(21)	0.1834(3)	0.475(1)	0.2104(2)	0.0460
22	C(22)	0.2292(2)	0.318(1)	0.1920(2)	0.0427
23	C(23)	0.3039(2)	0.215(1)	0.2291(2)	0.0425
24	C(24)	0.3507(3)	0.230(1)	0.2978(2)	0.0499
25	C(25)	0.4178(3)	0.093(2)	0.3210(2)	0.0579
26	C(26)	0.4375(3)	-0.065(1)	0.2765(2)	0.0537
27	C(27)	0.3906(2)	-0.079(1)	0.2074(2)	0.0442
28	C(28)	0.3239(2)	0.070(1)	0.1827(2)	0.0386

Kohlenwasserstoffs **1a** erhaltenen Bromidgemischs **7/8** werden in 50 ml Benzol gelöst und über Nacht bei Raumtemp. mit einem Überschuß an Kalium-tert-butylat gerührt. Man versetzt mit Wasser und trocknet die organische Phase mit MgSO_4 . Die Lösung wird auf eine Kieselgelsäule gegeben und das *E,E*-Olefin **2a** mit Benzol eluiert. Ausb. 90 mg (45%), Schmp. nach Umkristallisieren aus Toluol 293–294°C (Lit.⁶ 301–305°C).

HBr-Eliminierung aus den „cisoiden“ Dibromiden 9 und 10 mit Kalium-tert-butylat

a) **Dibromid 9**: Eine Mischung aus 750 mg (1.45 mmol) **9** und 2.00 g Kalium-tert-butylat wird in 60 ml Benzol 3 d unter Rückfluß erhitzt. Es wird wie im vorangegangenen Versuch aufgearbeitet. Ausb. 280 mg (52%) eines 2:1-Gemischs aus *Z,Z*- und *E,E*-Olefin **2b** bzw. **2a**. Auf eine Isomerentrennung wurde verzichtet. Die Verbindungen wurden an Hand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und durch DC-Vergleich mit den reinen Isomeren²⁹ charakterisiert.

b) **Dibromid 10**: Mit 150 mg (0.29 mmol) **10** und 500 mg Kalium-tert-butylat wird wie vorstehend beschrieben verfahren. Es entsteht ein Gemisch aus *Z,Z*- und *Z,E*-Diolen **2b** bzw. **2c** (Verhältnis 4:1). Ausb. ca. 30 mg (28%). Die Verbindungen wurden an Hand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert. (Das *Z,E*-Isomere zeigt eine spezifische Lösungsmittelabhängigkeit der olefinischen Protonen⁶.)

Chromatographische Racematspaltungen: Die genaue Methode ist in Lit.¹⁸) beschrieben. Die Säule wird mit 70.0 g mikrokristallinem Cellulosetriacetat (Korngröße 90–56 μm , 15 min bei 80°C in Benzol gequollen) gefüllt und bei Raumtemp. betrieben. Fließgeschwindigkeit 200 ml/h. Es werden jeweils ca. 150 mg Substanz chromatographiert. Eluatiionsmittel Benzol. Zur Bestimmung der Drehwerte werden die aktiven Fraktionen in CHCl_3 gelöst.

- a) Kohlenwasserstoff **1a**: 1. Fraktion: $\alpha_{365}^{20} = +77.6^\circ$, 2. Fraktion: $\alpha_{365}^{20} = -25.4^\circ$.
 b) Dibromid **9**: 1. Fraktion: $\alpha_{436}^{20} = -58.0^\circ$, 2. Fraktion: $\alpha_{436}^{20} = +11.5^\circ$.

c) Ether **24a**: 1. Fraktion: $\alpha_{336}^{20} = +6.6^\circ$, 2. Fraktion: $\alpha_{336}^{20} = -4.7^\circ$.

CAS-Registry-Nummern

1a (Racemat): 59461-22-2 / **1a** (RR): 136374-99-7 / **1a** (SS): 136375-00-3 / **1b** (meso): 59461-21-1 / **2a**: 37445-17-3 / **2b**: 37445-16-2 / **2c**: 37402-37-2 / **7**: 136276-35-2 / **8**: 136276-36-3 / **9** (Racemat): 136375-01-4 / **9** (aSaRSS): 136375-02-5 / **9** (aRaSRR): 136376-47-1 / **10**: 136375-03-6 / **11**: 136276-37-4 / **12**: 136276-38-5 / **13**: 136276-39-6 / **14**: 39517-68-5 / **15**: 136276-40-9 / **16**: 136276-41-0 / **17**: 136375-04-7 / **18**: 136375-05-8 / **19**: 136276-42-1 / **20**: 136375-06-9 / **21**: 136375-07-0 / **22**: 136376-48-2 / **24a** (Racemat): 136276-43-2 / **24a** (RR): 136376-49-3 / **24a** (SS): 136376-50-6 / **28**: 136276-44-3 / **31**: 136376-51-7 / **32**: 136276-45-4 / 2,2'-Bis(brommethyl)-biphenyl: 38274-14-5 / 2,2'-Bis[(triphenylphosphonio)methyl]biphenyl-dibromid: 4283-98-1 / Natriumacetat: 127-09-3

- ¹⁾ 48. Mitteilung: H. J. Bestmann, T. Röder, K. Sühs, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1509.
- ²⁾ ^{2a)} J. Dale, *Angew. Chem.* **78** (1966) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 1000. — ^{2b)} W. D. Ollis, J. F. Stoddart, I. O. Sutherland, *Tetrahedron* **30** (1974) 1903.
- ³⁾ G. Wittig, G. Koenig, K. Clauß, *Liebigs Ann. Chem.* **593** (1955) 127.
- ⁴⁾ U. Voll, H. Burzlaff, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1325.
- ⁵⁾ **1a** und **1b** bzw. deren Folgeprodukte werden im folgenden gelegentlich vereinfacht als „transoide“ bzw. „cisoide“ Formen bezeichnet.
- ⁶⁾ G. Wittig, G. Skipka, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 59.
- ⁷⁾ H. Irgartinger, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2068.
- ⁸⁾ H. A. Staab, E. Wehninger, W. Thorwart, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2290.
- ⁹⁾ H. J. Bestmann, D. Ruppert, *Angew. Chem.* **80** (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 37.
- ¹⁰⁾ D. Ruppert, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1968.
- ¹¹⁾ W. Schaper, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1977.
- ¹²⁾ Mittlerweile wurde **1** auch durch Sulfonypyrolyse hergestellt: M. Bangiu, I. Pogany, D. Mosara, P. Rusu, R. Stangiulescu, M. Dezsö, *Rev. Roum. Chim.* **30** (1985) 703 [*Chem. Abstr.* **105** (1985) 114701w].
- ¹³⁾ H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3517.
- ¹⁴⁾ D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **4** (1970) 204.
- ¹⁵⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 256, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ¹⁶⁾ Ref. ¹⁵⁾, S. 94.
- ¹⁷⁾ P. Block jr., M. S. Newmann, *Org. Synth.*, Coll. Vol. V (1973), 1031.
- ¹⁸⁾ G. Hesse, R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996.
- ¹⁹⁾ U. Schöllkopf in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. 13/1, S. 209, 214, Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- ²⁰⁾ K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl jr., *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1710.
- ²¹⁾ *DMS, UV-Atlas Organischer Verbindungen*, Bd. II, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- ²²⁾ ^{22a)} J. P. Anhalt, E. W. Triend Jr., E. H. White, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1015. — ^{22b)} C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3280. — ^{22c)} G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff, M. Finke, *Liebigs Ann. Chem.* **693** (1966) 44.
- ²³⁾ Vgl. auch die ebenfalls unter Retention verlaufenden S_N1 -Reaktionen an den sp^3 -C-Atomen von *p*-Cyclophanderivaten: ^{23a)} R. E. Singler, R. C. Helgeson, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 7625. — ^{23b)} R. E. Singler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4443.
- ²⁴⁾ Übersichtsartikel über Phenonium-Ionen: C. J. Lancelot, D. J. Cram, P. von R. Schleyer in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. von R. Schleyer, Hrsg.), Bd. III, S. 1347, Wiley Interscience, New York 1972.
- ²⁵⁾ L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, S. 73ff., D. Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1955.
- ²⁶⁾ U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **82** (1970) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 763.
- ²⁷⁾ Ähnliche Umlagerungen sind bekannt, vgl. z. B. R. Huisgen, R. Seidl, *Tetrahedron* **20** (1964) 231.
- ²⁸⁾ Lit. ¹⁵⁾, S. 113.
- ²⁹⁾ H. J. Bestmann, W. Schaper, H. G. Holzmann, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2773, nachstehend.
- ³⁰⁾ In Lit. ⁸⁾ wird die Bildung eines gelben Kohlenwasserstoffes $C_{28}H_{16}$ vom Schmp. 218°C ausgehend von **3** beschrieben, der identisch ist mit einer Verbindung von gleicher Farbe und Schmp. aus Lit. ⁶⁾ Die Autoren kamen bei weiteren Untersuchungen ebenfalls zu dem Schluß, daß es sich um Phenanthro[9,10-*a*]fluoranthen (**32**) handelt; H. A. Staab, Privatmitteilung.
- ³¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Hinterlegungsnummer CSD-55282, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³²⁾ Zum Ablauf von Solvolysereaktionen vgl. z. B. ^{32a)} J. E. Nordlander, J. B. Hamilton, F. Y. H. Wu, S. P. Jindal, R. R. Gruetzmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 658. — ^{32b)} H. L. Goering, J. V. Clevenger, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1010. — ^{32c)} H. L. Goering, C. S. Chang, J. V. Clevenger, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7602. — ^{32d)} H. L. Goering, K. Humski, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 920.
- ³³⁾ P. S. Skell, W. L. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2851.
- ³⁴⁾ M. Cocivera, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1702.
- ³⁵⁾ J. Sicher, *Angew. Chem.* **84** (1972) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 200.
- ³⁶⁾ H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner, O. Kratzer, *Chem. Ber.* **99** (1966) 2848.
- ³⁷⁾ U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1540.
- ³⁸⁾ D. M. Hall, M. S. Lesslie, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1950**, 711.

[135/91]