

# Synthese und Reaktionen der Stereoisomeren von Tetrabenzo- und Tetranaphtho[*a,c,g,i*]cyclododecen

Hans Jürgen Bestmann\*, Wolfgang Schaper, Hans Gottfried Holzmann und Reiner Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Eingegangen am 26. März 1991

**Key Words:** Atropisomerism / Biaryl derivatives / Rearrangements

## Synthesis and Reactions of the Stereoisomers of Tetrabenzo- and Tetranaphtho[*a,c,g,i*]cyclododecene

Starting with the bis-mercaptane **2** and the dibromide **3** (*E,E*)-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecene (**1a**) and the *Z,Z* isomer **1b** are stereoselectively synthesized via the racemic (**a**) and the *meso* form (**b**) of the bis-thioether **4** and the disulfone **5**. Acid-catalysed rearrangement of **1a** and **1b** leads to the isomeric

phenanthro[9,10-*a*]fluoranthene derivatives **7a** and **7b**. Racemate, *meso* form, and the optically active (–)-*SS* form of the tetranaphtho compound **18** are synthesized according to **1a** and **1b** from racemic or optically active starting materials **14** and **15**.

In der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup> haben wir über die Bromierung der Isomeren des 9,10,19,20-Tetrahydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecens und die Substitutions- und Eliminierungsreaktionen ihrer Dibromderivate berichtet. Für den Ablauf der Eliminierungsreaktion unter  $E_1$ -Bedingungen postulieren wir einen Mechanismus, dem zufolge die säurekatalysierte Isomerisierung von (*E,E*)-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (**1a**) zum selben Ergebnis wie die Eliminierungsreaktion führen sollte. Die zur Klärung dieses Sachverhaltes erforderlichen Isomeren **1a** bzw. **1b** wurden in stereoselektiver Weise synthetisiert<sup>2)</sup> und hinsichtlich ihres Isomerisierungsverhaltens untersucht. Weiterhin war die Brauchbarkeit des Synthesepinzips durch die Darstellung der Tetranaphtho-Analogen von **1** zu prüfen.

### A. (*E,E*)-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen

#### 1. Synthese

Von Tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (**1**) wurden drei Isomere isoliert (*E,E*-, *Z,Z*- und *E,Z*-Form: **1a**, **1b**, **1c**)<sup>3)</sup>, deren Strukturzuordnung röntgenographisch erfolgte<sup>3d,4)</sup>.

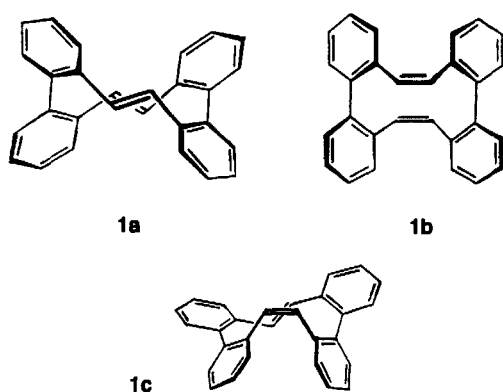
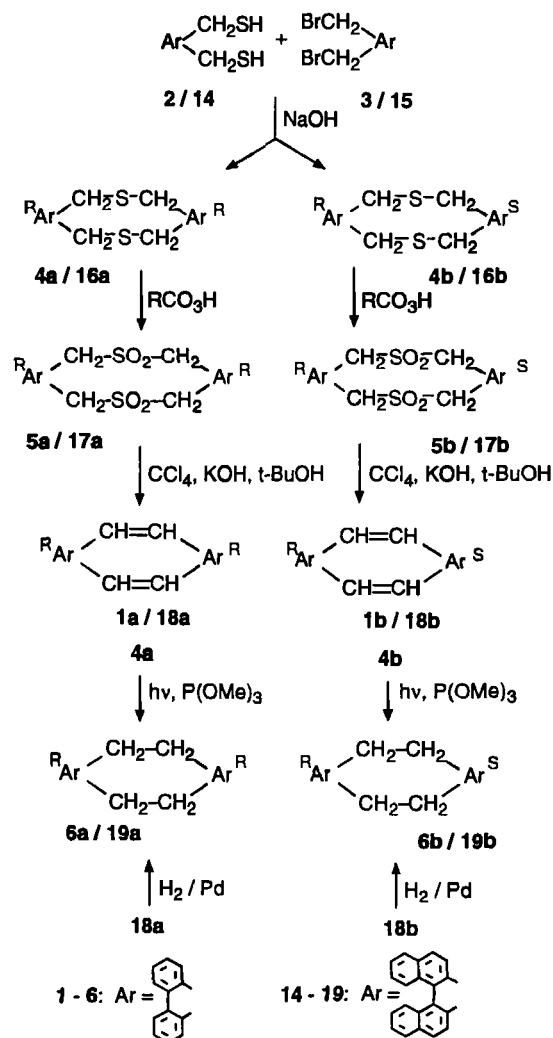


Abb. 1. Struktur der *E,E*-, *Z,Z*- und *E,Z*-Isomeren **1a**, **1b** und **1c** nach Lit.<sup>4)</sup>

Schema 1.  $Ar^R$  symbolisiert eine *R*-konfigurierte,  $Ar^S$  eine *S*-konfigurierte Biaryl-Einheit; von den Racematen **1a**, **4a**, **5a**, **6a** bzw. **16a**, **17a**, **18a**, **19a** ist jeweils nur die *RR*-Form wiedergegeben



Während die früheren Synthesen<sup>3)</sup> mit geringen Ausbeuten und überwiegend sterisch nicht einheitlich verlaufen, fanden wir einen stereoselektiven Zugang zu den Isomeren **1a** und **1b**<sup>2)</sup>.

Der Ringschluß des Bismercaptans **2** mit dem Dibromid **3** liefert mit 64% Ausbeute ein 3 : 1-Gemisch (<sup>1</sup>H-NMR) der Diastereomeren des Thioethers **4**. **4a** und **4b** lassen sich durch fraktionierende Kristallisation trennen. Das Hauptprodukt wird durch Chromatographie an Cellulosetriacetat<sup>5)</sup> in zwei optisch aktive Fraktionen aufgetrennt. Demzufolge handelt es sich beim Hauptprodukt um das Racemat (*RR,SS*) **4a**, beim Nebenprodukt um die *meso*-Form **4b**. Beim Erhitzen lagert sich die *meso*-Form **4b** in das Racemat **4a** um. Das Phänomen läßt sich jedoch nicht zur Reindarstellung von **4a** unter Umgehung der Isomerentrennung ausnützen, da beim trockenen Erhitzen des Rohprodukts der Ringschlußreaktion nur das bekannte 5,7-Dihydrodibenzo-*[c,e]*thiepin<sup>6)</sup> als Zersetzungsprodukt erhalten wurde. Wir vermuten, daß Verunreinigungen die Fragmentierung von **4** katalysieren.

Die Thioether **4a** und **4b** lassen sich mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform nahezu quantitativ zu den diastereomeren Sulfonen **5a** (Racemat) und **5b** (*meso*-Form) oxidieren. In etwas geringer Ausbeute gelingt die Reaktion auch mit Hydroperoxid/Eisessig. Wie im Falle der Thioether **4** lagert sich die *meso*-Form **5b** beim Erhitzen in das Racemat **5a** um. Im Gegensatz zu den Thioethern **4** läßt sich ein Gemisch aus den Diastereomeren **5a** und **5b** durch trockenes Erhitzen (250°C, 2 h) einheitlich in das Racemat **5a** überführen.

Bei den beiden *meso*-Formen **4b** und **5b** beobachtet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung der zu den CH<sub>2</sub>-Gruppen *ortho*-ständigen Protonen. Dieser Effekt tritt ebenfalls bei den *meso*-Formen des Sauerstoffanalogen von **4**<sup>1)</sup>, des Tetrahydroderivats von **1**<sup>1)</sup> und bei **1b** selbst auf. Beim Sulfon ist diese Erscheinung aufgrund des Anisotropieeffektes der SO<sub>2</sub>-Gruppe am deutlichsten zu beobachten. Bei noch unbekanntem Verbindungen dieser Reihe könnte damit (neben der chromatographischen Methode) eine einfache Möglichkeit gegeben sein, zwischen Racemat und *meso*-Form zu unterscheiden.

Die diastereomeren Sulfone **5a** und **5b** werden in Tetrachlormethan/*tert*-Butylalkohol (9 : 1) suspendiert und mit pulverisiertem Kaliumhydroxid<sup>7)</sup> einer Ramberg-Bäcklund-Reaktion<sup>8)</sup> unterworfen. Im Falle des Racemats **5a** erhält man mit 94% Ausbeute fast analysenreines *E,E*-Olefin **1a**, aus der *meso*-Form entsteht das *Z,Z*-Diolefin **1b** mit 70% Ausbeute. Die IR- und NMR-Spektren von **1a** und **1b** stimmen mit denen nach Lit.<sup>1)</sup> hergestellten Materials überein. Die Mischungs-Schmelzpunkte zeigen keine Depression. Die NMR-Spektren der Rohprodukte zeigen, daß die Olefine ohne Anteile des jeweils anderen Isomeren gebildet werden. Auch das *Z,E*-Isomere von **1** wurde nicht gefunden. Die Reaktion verläuft im Einklang mit der bekannten Stereochemie der Ramberg-Bäcklund-Reaktion über ein Episulfon ohne Konfigurationsänderung an den Biphenyl-Einheiten. Daß das *Z,E*-Isomere von **1**, das ebenso wie das *Z,Z*-Isomere *RS*-Konfiguration an den Biphenyl-Einheiten be-

sitzt, nicht gebildet wird, führen wir darauf zurück, daß das entsprechende epimerisierte Episulfon bzw. der zu ihm führende Übergangszustand sehr ungünstig ist, so daß keine Umlagerung eintritt.

Das *E,E*-Isomere **1a** ist chiral (Konfiguration der Biphenyl-Einheiten *RR* bzw. *SS*) und kann durch Chromatographie an Cellulosetriacetat<sup>5)</sup> in zwei aktive Fraktionen mit  $\alpha_{365}^{20} = +136.6^\circ$  und  $-25.0^\circ$  aufgetrennt werden.

Die Zwischenprodukte **4a** und **4b** der beschriebenen Reaktionsfolge lassen sich durch Bestrahlung in Gegenwart von Trimethylphosphit unter Schwefel-Extrusion in die entsprechenden Tetrahydroderivate von **1**<sup>1)</sup> überführen<sup>9,10)</sup>. Aus dem Thioether **4a** entsteht das Racemat **6a** und aus **4b** die *meso*-Form **6b**. Offensichtlich erfolgt die Rekombination der intermediär gebildeten Diradikale schneller als die Rotation um die Biphenyl-Achsen. Als Nebenprodukt ist mittels DC 9,10-Dihydrophenanthren nachweisbar, dessen Entstehung dadurch zu erklären ist, daß die Schwefel-Extrusion an beiden Brücken gleichzeitig stattfindet und die Bruchstücke intramolekular rekombinieren. Die Ausbeuten an **6a** und **6b** betragen jedoch nur 21 bzw. 24%, so daß diese Synthese in präparativer Hinsicht keine Alternative zu der in Lit.<sup>1)</sup> beschriebenen Darstellung ist.

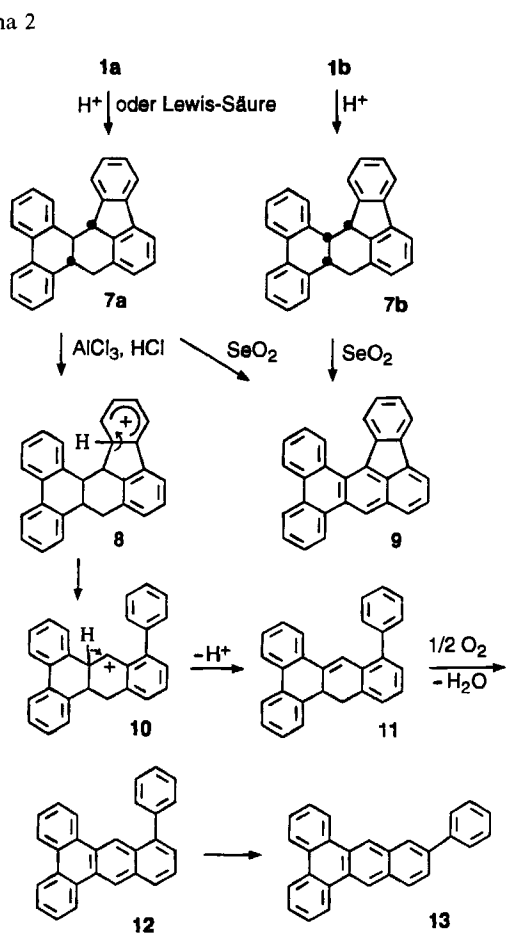
## 2. Isomerisierungsreaktionen

In der vorstehenden Publikation<sup>1)</sup> haben wir beschrieben, daß die 9,19- und 10,19-Dibromderivate des Racemats **6a** mit Natriumacetat und Eisessig in einer Eliminierungsreaktion und nachfolgender transannularer Reaktion über Carbenium-Ion-Zwischenstufen reagieren. Da das Kohlenstoffgerüst des *E,E*-Diolefins **1a** in seinem räumlichen Aufbau völlig dem der Dibromide von **6a** entspricht, war zu erwarten, daß die von uns für die obige Eliminierung postulierte Zwischenstufe auch durch Protonierung von **1a** erhalten werden sollte. Erhitzt man das *E,E*-Diolefin **1a** mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol, so läßt sich nach zwei Tagen keine Ausgangssubstanz mehr nachweisen, und man erhält mit 75% Ausbeute das Umlagerungsprodukt **7a**, das auch bei der Umsetzung der Dibromide des Racemats **6a** mit Natriumacetat in Eisessig entsteht. Die Reaktion verläuft stereospezifisch. Neben **7a** ließ sich dünnschichtchromatographisch kein weiterer Kohlenwasserstoff nachweisen.

Auch das *Z,Z*-Diolefin **1b** isomerisiert unter Säurekatalyse, wenn auch viel langsamer als **1a**. Erst mehrtägiges Erhitzen in Benzol mit einem großem Überschuß *p*-Toluolsulfonsäure ergab eine weitgehende Umlagerung. Das Reaktionsprodukt (Ausbeute 65%) ist nicht mit dem des obigen Versuchs identisch. Beide Kohlenwasserstoffe besitzen zwar gleiche Molmasse, identische Massenspektren ( $M^+ m/z = 356$ ), sehr ähnliche IR-Spektren, fast gleichen *R<sub>f</sub>*-Wert (Cyclohexan, Kieselgel) und gleichen Schmelzpunkt (247 bis 248°C). Der Mischungs-Schmelzpunkt mit **7a** ergab jedoch eine deutliche Erniedrigung.

Wie **7a** (vgl. Lit.<sup>1)</sup>) zeigt auch **7b** im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum vier sp<sup>3</sup>-C-Atome, wobei es sich laut Off-Resonance-Spektrum um drei tertiäre und ein sekundäres (bei höchstem Feld) handelt. Im aromatischen Bereich sind die Signale neun quartärer und 14 tertiärer C-Atome zu erkennen (von

Schema 2



letzteren eines mit doppelter Intensität). Das Protonenresonanzspektrum ergibt ein Verhältnis von Aromaten-H zu Aliphaten-H von 3:1. Die spektroskopischen Daten sprechen dafür, daß es sich bei **7b** um ein Diastereomeres von **7a** handelt (unterschiedliche Verknüpfung der  $sp^3$ -Atome).

Zur Deutung der Isomerisierung des *E,E*-Diolenes **1a** zu **7a** nehmen wir an, daß die gleiche Carbenium-Ion-Zwischenstufe gebildet wird, wie sie im Falle der Dibromderivate von **6a** durch Eliminierung unter  $E_1$ -Bedingungen resultiert (vgl. Lit.<sup>1)</sup>), so daß es zur Bildung des *trans,trans*-Isomeren **7a** kommt. Für die erschwerte Umlagerung des *Z,Z*-Diolenes **1b** nehmen wir aufgrund von Betrachtungen an Molekülmodellen die in Abb. 2 skizzierten Vorgänge an.

Bedingt durch den im Vergleich zu **1a** großen Abstand der Ethylen-Brücken (3.40 Å im Kristall bei **1b**<sup>4b)</sup>, 2.96 Å bei **1a**<sup>4c)</sup>) und die Höhendifferenz zwischen den Ebenen der  $\pi$ -Orbitale sind hier die Verhältnisse für eine transannuläre Wechselwirkung bedeutend ungünstiger. Erst durch die Protonierung an C-10 wird das vorher starre Molekül beweglich, und das Carbenium-Ion-Zentrum kann sich auf die gegenüberliegende Doppelbindung zubewegen (**I**). Eine Wechselwirkung wird aber zunächst durch das Proton an C-9 erschwert, das sich im Verlauf der Drehbewegung genau zwischen Doppelbindung und positives Zentrum schiebt. Zudem vergrößert sich der Winkel zwischen den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindung und dem unbesetzten p-Orbital an C-9 immer mehr, je größer die Annäherung wird (**II**). Führt man

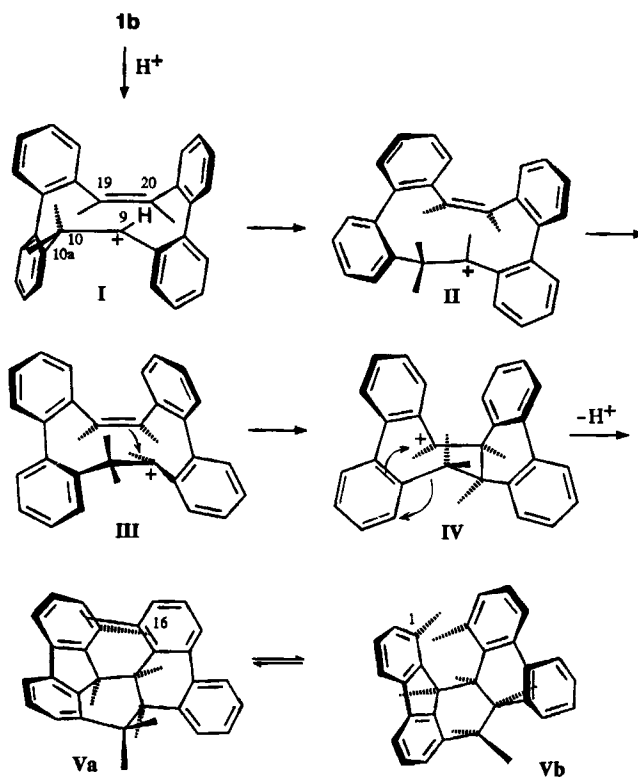


Abb. 2. Säurekatalysierte Isomerisierung von (*Z,Z*)-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (**1b**) zu **7b** (= **V**)

die Drehung weiter fort, d. h. 9-H muß sich an der Doppelbindung nach unten vorbeibewegen, so werden die sterischen und elektronischen Bedingungen für eine Wechselwirkung zwischen C-9 und C-20 günstig (besetztes und unbesetztes Orbital bewegen sich genau aufeinander zu) (**III**). Durch Knüpfung einer Bindung wird eine *cis*-substituierte 9,10-Dihydrophenanthren-Einheit aufgebaut (**IV**). Das durch anschließende elektrophile Substitution am Aromaten unter Alkylgruppenwanderung (vgl. Lit.<sup>1)</sup>) gebildete Produkt ist das *cis,cis*-Tetrahydrophenanthrofluoranthen **7b** (= **V**), das helikalen Charakter hat und in den Konformationen **Va** und **Vb** vorliegen kann. Ein alternativer, nach Modellbetrachtungen allerdings weniger günstiger, Isomerisierungsprozess ist ebenfalls vorstellbar, sollte jedoch zu einem *cis,trans*-verknüpften Produkt führen.

Neben stereoelektronischen Betrachtungen spricht auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **7b** dafür, daß das *cis,cis*-Isomere entstanden ist. Daß zwei aromatische Protonen bei relativ hohem Feld absorbieren ( $\delta = 6.61 - 6.88$ ) kann nur so erklärt werden, daß diese Protonen dem Abschirmungseffekt des Ringstroms oberhalb bzw. unterhalb eines Benzolrings ausgesetzt sind<sup>11)</sup>. Bei den *cis,cis*-Isomeren trifft dies für 1-H und 16-H zu, die, bedingt durch die konformative Beweglichkeit der 9,10-Dihydrophenanthren-Einheit, abwechselnd unter dem jeweils gegenüberliegenden Benzolring zu liegen kommen. Beim *cis,trans*-Isomeren wäre für diese Protonen der entgegengesetzte Effekt zu erwarten: 1-H und 16-H ragen bei dieser Konfiguration in den abschirmenden Bereich des Ringstroms und müßten durch ste-

rische Kompression zusätzlich nach tiefem Feld verschoben werden.

Die säurekatalysierte Isomerisierung von (*Z,Z*)- und (*E,E*)-Tetrabenz[*a,c,g,i*]cyclododecen führt also zu Tetrahydrophenanthrofluoranthenen, während bei der thermischen bzw. photochemischen Reaktion Cyclobutanderivate (bzw. durch deren Zerfall Phenanthren) gebildet werden<sup>12)</sup>.

Die Dehydrierung von **7b** mit Selendioxid in Xylol/Dioxan führt mit 90% Ausbeute, wie im Falle von **7a**, zu Phenanthro[9,10-*a*]-fluoranthen (**9**), dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert ist (vgl. Lit.<sup>1)</sup>). **9** wurde bereits von Staab et al.<sup>13)</sup> durch säurekatalysierte Isomerisierung des Tetrahydroderivates von **1** erhalten. Für diese Umlagerung läßt sich ein ähnlicher Mechanismus formulieren, wie wir ihn für die zum Tetrahydroderivat **7a** führende Bromwasserstoff-Abspaltung aus den Dibromiden von **6a** postulieren (vgl. Lit.<sup>1)</sup>).

Da die oben beschriebenen Isomerisierungen von **1a** und **1b** über Kationen verlaufen, sollte sich auch mit Lewis-Säuren wie SnCl<sub>4</sub> oder AlCl<sub>3</sub> eine Umlagerung erreichen lassen. Tatsächlich bildet sich aus dem *E,E*-Diolefin **1a** beim längeren Rühren (1 Woche) mit SnCl<sub>4</sub> in Benzol das erwartete Produkt **7a** mit 75% Ausbeute. Mit der stärkeren Lewis-Säure AlCl<sub>3</sub> verläuft die Reaktion viel schneller. Es wurde jedoch nicht **7a**, sondern ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer Kohlenwasserstoff isoliert (Schmp. 225–226°C, Ausbeute 60%). **7a** ist ein unter den Reaktionsbedingungen nicht isolierbares Zwischenprodukt. Versetzt man nämlich eine benzolische Lösung von **7a** mit AlCl<sub>3</sub>, so entsteht das gleiche Produkt wie aus **1a**. Die spektroskopischen Daten lassen erkennen, daß es sich um einen rein aromatischen Kohlenwasserstoff handelt. Mit großer Wahrscheinlichkeit liegt 11-Phenylidibenz[*a,c*]anthracen (**13**) vor.

Für die Bildung von **13** nehmen wir folgenden Reaktionsmechanismus (siehe Schema 2) an<sup>14)</sup>: Das System HCl/AlCl<sub>3</sub> ist eine starke Brønstedt-Säure und protoniert den Aromaten an C-16 zu **8**. (HCl entsteht durch Hydrolyse von AlCl<sub>3</sub>. Es wurde mit ungetrocknetem Benzol gearbeitet. Bei der Reaktion selbst entsteht ebenfalls Wasser.) Unter Öffnen des relativ gespannten Fünfringes entsteht das Carbenium-Ion **10**, welches sich durch Protonenabgabe zum Dihydroaromaten **11** stabilisiert. Bis hierher stellt die Reaktion die Umkehrung einer Friedel-Crafts-Alkylierung dar. Unter dem Einfluß von AlCl<sub>3</sub> und Luftsauerstoff wird **11** zu 10-Phenylidibenz[*a,c*]anthracen (**12**) oxidiert<sup>15)</sup>. Für den letzten Schritt nehmen wir aus Analogiegründen an, daß sich **12** wie das verwandte 8-Phenylbenz[*a*]anthracen<sup>16)</sup> mit AlCl<sub>3</sub> zum 10-Phenylderivat **13** umlagert. Es gelang bisher nicht, von **13** eine Röntgenstrukturanalyse anzufertigen.

## B. Isomere des Tetranaphtho[*a,c,g,i*]cyclododecens

Das für die Synthese des Tetrabenz[*a,c,g,i*]cyclododecens (**1**) angewandte Prinzip läßt sich mit Erfolg auch zur Herstellung der Isomeren des Tetranaphtho-Analogen **18** anwenden (vgl. Schema 1).

Die Ringschlußreaktion zwischen dem Bismercaptan **14** und dem Dibromid **15**<sup>17)</sup> führt mit 35% Ausbeute zu einem Gemisch der diastereomeren Bis-thioether **16**, das sich chro-

matographisch an Kiesegel auftrennen läßt (Isomerenverhältnis nach Trennung 2:1). Eine eindeutige Strukturzuordnung läßt sich durch Vergleich mit einem aus optisch aktivem Ausgangsmaterial synthetisierten Produkt treffen (vgl. unten). Die getrennte Weiterverarbeitung, Oxidation der Diastereomeren **16a** und **16b** mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu den entsprechenden Sulfonen und anschließende Ramberg-Bäcklund-Reaktion, liefert stereospezifisch die isomeren Diolefine **18a** und **18b**. Bei **18a** handelt es sich um die Racemform (*RR* + *SS*), bei **18b** um die *meso*-Form (*RS*). Obgleich für beide Formen keine Röntgenstrukturanalyse existiert, nehmen wir in Analogie zu den Tetrabenzoanalogen an, daß die olefinische Doppelbindung im Racemat *E,E*-konfiguriert und in der *meso*-Form *Z,Z*-konfiguriert ist (*RS*-Konfiguration an den Diaryl-Einheiten wäre auch mit *Z,E*-Geometrie der Doppelbindungen vereinbar). Verwendet man für die beschriebene Reaktionsfolge optisch aktives (–)-**15**<sup>17,18)</sup>, dem *S*-Konfiguration zuzuordnen ist<sup>19)</sup>, und (–)-*S*-**14**, das aus (–)-*S*-**15** ohne Isomerisierung an den Binaphthalin-Einheiten zugänglich ist, so erhält man im ersten Reaktionsschritt den Bis-thioether **16** in optisch aktiver Form ( $[\alpha]_{578}^{22} = -938.6$ ,  $[\alpha]_{576}^{22} = -1101$ ). Da davon auszugehen ist, daß bei der Reaktion von (–)-*S*-**14** mit (–)-*S*-**15** die Konfiguration an den Binaphthalin-Einheiten erhalten bleibt, ist dem resultierenden Thioether **16a'** *SS*-Konfiguration zuzuordnen.

Interessanterweise liegt die Ausbeute bei der Umsetzung der beiden optisch aktiven Reaktionspartner (–)-**14** und (–)-**15** wesentlich höher (53%) als bei der Umsetzung der racemischen Ausgangsverbindungen (35%). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des optisch aktiven Bis-thioethers stimmt überein mit dem des Hauptproduktes aus der Synthese mit racemischen Material und unterscheidet sich deutlich von dem des in geringerer Menge entstehenden Produktes. Demzufolge handelt es sich bei dem Hauptprodukt der Reaktion von inaktiven **14** und **15** um das Racemat **16a** und bei der weiteren Verbindung um die *meso*-Form **16b**.

Der optisch aktive Thioether **16a'** wurde analog der Racemform zum Sulfon **17a'** oxidiert, das dann wiederum der Ramberg-Bäcklund-Reaktion unterworfen wurde. Auf diese Weise erhält man optisch aktives (*SS*)-Tetranaphtho[*a,c,g,i*]cyclododecen **18a'** ( $[\alpha]_{578}^{22} = -1756.5$ ,  $[\alpha]_{546}^{22} = -2134.2$ ). Die cyclischen Diolefine **1** bilden äußerst schwerlösliche, farblose, schwach fluoreszierende Kristalle. Die Schmelzpunkte liegen sowohl beim Racemat als auch beim (–)-*SS*-Enantiomeren und bei der *meso*-Form von **18** höher als 360°C. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum ist das Signal für die CH-Gruppen bei der *meso*-Form ( $\delta = 6.2$ ) gegenüber dem Racemat ( $\delta = 6.1$ ) geringfügig zu tieferem Feld verschoben, gleiches gilt auch für die aromatischen Protonen (*meso*-Form:  $\delta = 6.8-8.2$ , Racemat:  $\delta = 7.0-7.8$ ). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>) des (–)-*SS*-Enantiomeren ist erwartungsgemäß identisch mit dem der Racemform.

Durch katalytische Hydrierung der *meso*-Form, des Racemats und des (–)-*SS*-Enantiomeren von **18** erhält man die entsprechenden Tetrahydroverbindungen **19**<sup>20)</sup>. Es handelt sich um farblose, fluoreszierende Kristalle, die in allen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich sind.

## Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 12. — <sup>1</sup>H-NMR: Jeol A 60, Jeol PFT 100. — <sup>13</sup>C-NMR: Jeol PFT 100. TMS als interner Standard, CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel. — UV: Leitz SP 800. — MS (70 eV): Varian MAT CH-4B.

**2,2'-Bis(mercaptomethyl)biphenyl (2)**: 34.0 g (0.10 mol) 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl (**3**)<sup>21</sup> werden mit 17.2 g (0.20 mol) Thioharnstoff in 400 ml 95proz. Ethanol unter Rühren zum Sieden erhitzt. Man läßt über 12 h bei Raumtemp. stehen und entfernt das Ethanol i. Vak. Die zurückbleibende honigartige Masse wird 3 h mit einer Lösung von 15 g NaOH in 250 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Dabei wird gerührt und ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geblasen. Um das als Nebenprodukt anfallende 5,7-Dihydrodibenzo[*c,e*]thiepin abzutrennen, wird die alkalische Mercaptidlösung zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Anschließend wird mit Salzsäure angesäuert. Das Mercaptan sammelt sich als ölige Flüssigkeit am Boden des Gefäßes. Man extrahiert mit Ether, trocknet mit MgSO<sub>4</sub> und entfernt den Ether i. Vak.; **2** bleibt als zähes Öl zurück. Die Verbindung ist laut NMR und DC rein und kann ohne Destillation im folgenden Versuch eingesetzt werden. Beim längeren Aufbewahren tritt Zersetzung ein. Ausb. 17.5 g (71%), Sdp. 151–153°C/0.1 Torr (Lit.<sup>22</sup>) 156–157°C/0.3 Torr.

**9,11,20,22-Tetrahydrodibenzocyclohexa[1,8]dithiacyclotetradecin (4a/4b)**: Eine Lösung von 4.40 g (18.0 mmol) **2** und 6.10 g (18.0 mmol) **3** in einem Gemisch aus 700 ml Ethanol und 300 ml Benzol wird bei Raumtemp. unter heftigem Rühren innerhalb von 12 h zu einer Lösung von 1.5 g NaOH in 2.5 l N<sub>2</sub>-gesättigtem Ethanol getropft. Man rührt weitere 12 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und schüttelt den Rückstand mit Dichlormethan/Wasser. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 2 × 25 ml warmem Ethanol gewaschen. Es bleiben 4.8 g (64%) eines Gemisches der Diastereomeren von **4** zurück.

**Trennung der Isomeren 4a/4b**: 4.50 g des Isomerengemisches werden aus 40 ml CCl<sub>4</sub> umkristallisiert. Nach mehrstündigem Stehenlassen in der Tiefkühltruhe werden 1.50 g des Racemats **4a** abgesaugt. Die Mutterlauge wird eingedampft und der Rückstand aus 20 ml Chloroform umkristallisiert. Man erhält 740 mg der *meso*-Form **4b**. Nach erneutem Eindampfen der Mutterlauge wird aus 20 ml CCl<sub>4</sub> umkristallisiert. Man gewinnt so weitere 940 mg des Racemats **4a**. Beim Absaugen dieser letzten Fraktion fallen aus der Mutterlauge noch 300 mg der *meso*-Form **4b** aus. Ausb., Racemat: 2.44 g (32%), *meso*-Form: 1.04 g (14%).

**Racemat 4a**: Schmp. 240°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1480 cm<sup>-1</sup>, 1450, 1150, 760 (1,2-disubst. Aromat). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.30 (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.75–7.35 (m, 16 Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 138.7, 135.55 (quartäre Aromaten-H); 130.33, 129.94, 127.27, 126.22 (tertiäre Aromaten-H); 33.72 (CH<sub>2</sub>). — MS: *m/z* = 424 [M<sup>+</sup>].

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub> (424.6) Ber. C 79.20 H 7.50 Gef. C 79.03 H 5.66

**meso-Form 4b**: Schmp. 230–240°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1480 cm<sup>-1</sup>, 1450, 1150, 760 (1,2-disubst. Aromat). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.30–3.70 (AB, *J*<sub>AB</sub> = 12 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.75–7.40 (m, 12 Aromaten-H), 7.60–7.80 (m, 4 Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 139.91, 135.57 (quartäre Aromaten-C); 130.11, 129.0, 127.36, 126.36 (tertiäre Aromaten-C); 36.01 (CH<sub>2</sub>). — MS: *m/z* = 424 [M<sup>+</sup>].

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub> (424.6) Ber. C 79.20 H 5.70 Gef. C 79.06 H 5.6

**9,11,20,22-Tetrahydrodibenzocyclohexa[1,8]dithiacyclotetradecin-S,S',S'-tetraoxid (5a/5b)**: Das Racemat bzw. die *meso*-Form des Thioethers **4** wird in Chloroform gelöst und unter Eiskühlung und Rühren mit *m*-Chlorperbenzoesäure versetzt. Man rührt noch

5 h bei 0°C, läßt dann auf Raumtemp. erwärmen und rührt weitere 2 d. Nun schüttelt man die Lösung mit verd. Natronlauge und Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel fast vollständig i. Vak. entfernt. Die Sulfone **5** fallen in farblosen Kristallen aus. Man fügt Methanol hinzu, kühlt und saugt den Feststoff ab.

a) **Racemat 5a**: Aus 4.50 g (10.6 mmol) **4a** und 10.5 g (60.8 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 500 ml Chloroform. Ausb. 4.66 g (90%), Schmp. >350°C (Lit.<sup>10</sup>) 337–338°C, Diastereomeregemisch **5a** und **5b**. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1480 cm<sup>-1</sup>, 1320, 1120, (SO<sub>2</sub>), 775, 755 (1,2-disubstituierter Aromat). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.70–4.30 (AB, *J*<sub>AB</sub> = 14 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.80–7.80 (m, 16 Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 139.90, 126.6 (quart. Aromaten-C); 131.73, 131.01, 128.49, 128.39 (tert. Aromaten-C); 56.19 (CH<sub>2</sub>). — MS: *m/z* = 488 [M<sup>+</sup>].

b) **meso-Form 5b**: Aus 1.50 g (3.50 mmol) **4b** und 3.50 g (20.2 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 200 ml Chloroform. Ausb. 1.60 g (93%), Schmp. >350°C. — Beim trocknen Erhitzen (2 h, 250°C) erfolgt quantitative Umwandlung in das Racemat **5a**. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1480 cm<sup>-1</sup>, 1330, 1120 (SO<sub>2</sub>), 760 (1,2-disubstit. Aromat). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 4.10 (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.75–7.40 (m, 12 Aromaten-H), 7.85–8.10 (m, 4 Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 139.92, 125.07 (quart. Aromaten-C); 131.11, 130.59, 128.60, 128.12 (tert. Aromaten-C); 56.17 (CH<sub>2</sub>). — MS: *m/z* = 488 [M<sup>+</sup>].

c) Legt man nur Wert auf das Racemat **5a** (bzw. das *E,E*-Diolefin **1a**) so empfiehlt es sich, das nicht aufgetrennte Gemisch der Diastereomeren zu oxidieren und das Sulfongemisch 2 h auf 260°C zu erhitzen. Man erhält so quantitativ das Racemat **5a**.

**(E,E)-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (1a)**: Zu einer Suspension von 1.00 g (2.05 mmol) Sulfon **5a** (Racemat) in 50 ml CCl<sub>4</sub>/tert-Butylalkohol (9:1) gibt man unter Rühren in Abständen von 15 min 6mal je 1.00 g pulverisiertes KOH. Man rührt über Nacht, gibt Wasser zu und überführt das Gemisch in einen Scheidetrichter. An der Phasengrenze bildet sich eine Suspension von ungelöstem Kohlenwasserstoff. Man läßt die organische Phase vorsichtig ablaufen, solange sie klar ist. Die Suspension und die wäßrige Phase verbleiben im Scheidetrichter. Die Mischung wird anschließend mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt, bis aller Feststoff in Lösung gegangen ist. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser ausgeschüttelt und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., schlämmt den zurückbleibenden Feststoff mit wenig Methanol auf und saugt ab. Es bleiben 690 mg (95%) *E,E*-Diolefin **1a** von Schmp. 286–287°C zurück. Der Mischungsschmelzpunkt mit dem nach Lit.<sup>11</sup> dargestellten Material zeigt keine Erniedrigung.

**(Z,Z)-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (1b)**: Die Darstellung aus **5b** erfolgt wie vorstehend beschrieben. Zur Reinigung gibt man eine benzolische Lösung des Rohproduktes auf eine Kieselsäule und eluiert mit Cyclohexan. Ausb. 500 mg (69%), Schmp. 290–291°C (Lit.<sup>2</sup>) 297.5–298°C, Lit.<sup>3b</sup>) 306–306.5°C.

**9,10,19,20-Tetrahydrodibenzocyclohexa[1,8]dithiacyclotetradecin (6a/6b)**

a) **Racemat 6a**: Man löst 200 mg (0.47 mmol) **4a** durch leichtes Erwärmen in 25 ml N<sub>2</sub>-gesättigtem Trimethylphosphit und bestrahlt die Mischung 20 h in einem Quarzgefäß (Hg-Hochdrucklampe Original-Hanau-TQ-150). Zur Aufarbeitung wird das Trimethylphosphit durch Rühren mit Wasser hydrolysiert und der Rückstand mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf eine Kieselsäule gegeben. Man eluiert mit Benzol, dampft ein und erwärmt den Rückstand, um das als Nebenprodukt entstehende 9,10-Dihydrophenanthren zu entfernen, mit wenig Methanol. Es bleiben 35 mg (21%) Koh-

lenwasserstoff **6a** zurück, der laut Misch.-Schmp. und spektroskopischen Daten mit dem nach Lit.<sup>1)</sup> gewonnenen Produkt identisch ist.

b) *meso*-Form **6b**: Ansatz und Aufarbeitung wie oben. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Ausgangssubstanz **4b** in Trimethylphosphit wird eine Suspension eingesetzt. Statt mit Methanol zu waschen, wird der Chromatographierückstand in Benzol gelöst und die Lösung bis fast zur Trockene eingedampft. Ausb. 40 mg (24%) **6b**. Die Substanz ist mit nach Lit.<sup>1)</sup> hergestelltem Material identisch (Misch.-Schmp. und spektroskopische Daten).

*trans,trans*-8,8a,16b,16c-Tetrahydrophenanthro[9,10-a]fluoranthren (**7a**)

a) Eine Lösung von 300 mg (0.84 mmol) **1a** und 500 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Hydrat in 50 ml Benzol wird 2 d zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, schüttelt mit verd. NaOH und Wasser, trocknet die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Nach Umkristallisieren aus Essigester erhält man 225 mg (75%) leicht gelbe Nadeln vom Schmp. 248–249°C. Ein Mischungs-Schmelzpunkt mit dem nach Lit.<sup>1)</sup> dargestellten Produkt ergab keine Erniedrigung, die spektroskopischen Daten stimmen überein.

b) Eine Lösung von 150 mg (0.42 mmol) **1a** in Benzol wird mit 2 ml SnCl<sub>4</sub> versetzt und 1 Woche unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man versetzt mit Wasser und arbeitet wie unter a) beschrieben auf. Ausb. 110 mg (74%), Schmp. 246–247°C.

*cis,cis*-8,8a,16b,16c-Tetrahydrophenanthro[9,10-a]-fluoranthren (**7b**): 300 mg (0.84 mmol) **1b** werden mit 1 g *p*-Toluolsulfonsäure-Hydrat in 50 ml Benzol 5 d zum Sieden erhitzt. Man arbeitet wie bei der Herstellung von **7a** aus **1a** auf. Nach Umkristallisieren aus Benzol bleiben 90–95 mg (60–65%) kleine farblose Nadeln zurück, Schmp. 247–248°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1450 cm<sup>-1</sup>, 750, 730 (1,2-disubst. Aromat.). – UV (Cyclohexan):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 267 nm (27500), 299 (9540). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.48–2.76 (m, 1 Aliphaten-H), 2.98–3.45 (m, 2 Aliphaten-H), 3.78–4.30 (m, 2 Aliphaten-H), 6.61–6.88 (m, 2 Aromaten-H), 7.64–7.93 (m, 13 Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 145.16, 142.99, 141.83, 141.52, 138.59, 136.57, 135.90, 135.73, (quart. Aromaten-C); 127.54, 127.44, 127.36, 127.01, 126.86, 126.41, 125.93, 125.27, 124.45, 123.93, 121.92, 120.96, 118.09 (tert. Aromaten-C); 4.73, 43.96, 41.24 (sp<sup>3</sup>-CH); 29.78 (CH<sub>2</sub>). – MS:  $m/z$  = 356 [M<sup>+</sup>].

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub> (356.4) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.33 H 5.63

11-Phenylidibenz[*a,c*]anthracen (**13**): Man versetzt eine Lösung von 150 mg (0.42 mmol) **1a** in 50 ml Benzol mit mehreren Spatelspitzen AlCl<sub>3</sub>. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger min gelb, um dann über orange nach rot und dunkelblau umzuschlagen. Man läßt über Nacht rühren, zersetzt mit Wasser, gibt die organische Phase nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> auf eine Kieselgelsäule und eluiert mit Benzol. Man erhält 90 mg (60%) schwach gelbe Substanz, die nach Umkristallisieren aus Toluol bei 225–226°C schmilzt. Mit 47% Ausb. erhält man **13** auch, wenn man **7a** in analoger Weise mit AlCl<sub>3</sub> behandelt. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1450 cm<sup>-1</sup>, 905, 890 (isolierte Aromaten-H), 770, 760, 720, 700 (mono- und 1,2-disubst. Aromat.). – UV (Cyclohexan):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 237 nm (21500), 250 (24000), 260 (21500), 297 (75300), 327 (10950), 324 (9200), 358 (4960). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.45–7.85 (m, 14 Aromaten-H), 8.12 (AB-Teil, *J*<sub>AB</sub> = 8.4 Hz, 13-H), 8.24 (s, 10-H), 8.51–8.70 (m, 1-, 4-, 5-, 8-H), 9.04 und 9.08 (2 s, 9- und 14-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 141.04, 138.63, 132.4, 131.37, 131.14, 130.08, 128.92, 128.63, 128.55, 127.64, 127.42, 126.00, 125.7, 123.57, 123.43, 122.34, 121.79. – MS:  $m/z$  = 354 [M<sup>+</sup>].

H. J. Bestmann, W. Schaper, H. G. Holzmann, R. Zimmermann

2,2'-Bis(mercaptomethyl)-1,1'-binaphthalin (**14**)

a) *Racemform* **14**: Eine Lösung von 5.7 g (75.0 mmol) Thioharnstoff in einem Gemisch aus 50 ml 2-Propanol und 10 ml H<sub>2</sub>O wird zum Sieden erhitzt. Sodann trägt man portionsweise 13.2 g (30.0 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthalin (**15**)<sup>17)</sup> ein und erhitzt noch 2 h unter Rückfluß. Die Lösung wird sodann unter Stickstoff zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 150 ml 10proz. Natronlauge getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man abkühlen und säuert vorsichtig mit HCl an. Das Mercaptan fällt als farblos Niederschlag aus. Es wird mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen und aus 2-Propanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 97°C, Ausb. 3.0 g (29%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.65 (t, *J* = 8 Hz, 2H, SH), 3.5 (d, *J* = 8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.0–8.1 (m, 12 Aromaten-H). – MS:  $m/z$  = 346 [M<sup>+</sup>].

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (346.5) Ber. C 76.26 H 5.24 Gef. C 76.20 H 5.16

b) *Optisch aktive Form* (–)-**S-14**: (–)-**S-15**, hergestellt nach Lit.<sup>18)</sup>, wird analog dem racemischen Material (vgl. oben) in (–)-**S-14** übergeführt. Schmp. 100°C, Ausb. 59%. [ $\alpha$ ]<sub>D<sup>20</sup></sub> = –174.5, [ $\alpha$ ]<sub>D<sup>22</sup></sub> = –202.2 (*c* = 0.675, CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (346.5) Ber. C 76.26 H 5.24 Gef. C 76.21 H 5.16

9,11,20,22-Tetrahydrotetranaphtho[*c,e,j,l*][1,8]dithiacyclotetradecin (**16**)

a) *Racemat* **16a** und *meso*-Form **16b**: Unter Stickstoff wird in einem 4-l-Dreihalskolben eine Lösung von 0.80 g (20.0 mmol) NaOH in 3 l Ethanol zum Sieden erhitzt und unter Rühren eine Lösung von 3.40 g (10.0 mmol) **15** und 4.40 g (10.0 mmol) **14** in 400 ml Benzol im Verlauf von 24 h zugetropft. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und in einem Scheidetrichter die anorganischen Bestandteile vom organischen Rohprodukt durch Extraktion mit Wasser und Benzol abgetrennt. Nach Abtrennen der organischen Phase und Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird das Benzol i. Vak. entfernt und der Rückstand aus *n*-Butanol umkristallisiert. Ausb. 2.19 g (35%) Diastereomergemisch. Dieses wird in wenig CHCl<sub>3</sub> gelöst und an einer Kieselgelsäule (50 g) mit Petroether/CHCl<sub>3</sub> (4:3) getrennt.

*Racemat* **16a**: Farblose Kristalle, Schmp. 264°C, Ausb. 1.46 g (23%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.8–4.3 (AB, *J* = 14 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.8–7.8 (m, 24 Aromaten-H). – MS:  $m/z$  = 624 [M<sup>+</sup>].

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>S<sub>2</sub> (624.9) Ber. C 84.58 H 5.16 Gef. C 83.15 H 5.03

*meso*-Form **16b**: Farblose Kristalle, Schmp. 270°C, Ausb. 728 mg (12%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.45–3.79 (AB, *J* = 11 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.4–8.3 (m, 24 Aromaten-H). – MS:  $m/z$  = 624 [M<sup>+</sup>].

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>S<sub>2</sub> (624.9) Ber. C 84.58 H 5.16 Gef. C 83.03 H 5.01

b) *Optisch aktive Form* (–)-**S,S-16a'**: Aus (–)-**S-14** und (–)-**S-15** wie unter a) beschrieben. Schmp. 230°C, Ausb. 57%. – <sup>1</sup>H-NMR: übereinstimmend mit dem der *Racemform* **16a**. [ $\alpha$ ]<sub>D<sup>20</sup></sub> = –938.6, [ $\alpha$ ]<sub>D<sup>22</sup></sub> = –1101 (*c* = 0.795, CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>S<sub>2</sub> (624.9) Ber. C 84.58 H 5.16 Gef. C 83.37 H 4.89

9,11,20,22-Tetrahydrotetranaphtho[*c,e,j,l*][1,8]dithiacyclotetradecin-*S,S,S',S'*-tetraoxid (**17**)

a) *Racemat* **17a** und *meso*-Form **17b**: 1.25 g (2.00 mmol) Thioether **16** (*Racemform* **16a** bzw. *meso*-Form **16b**) werden in 150 ml CHCl<sub>3</sub> unter Lichtausschluß gelöst. Die Lösung wird im Eisbad auf 0°C gekühlt. Sodann werden 3.0 g *m*-Chlorperbenzoesäure hinzugegeben. Es wird noch gerührt und dabei langsam auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wird mit 10proz. NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

**Racemat 17a:** Farblose Kristalle, Schmp. 350°C (Zers.), Ausb. 938 mg (68%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.0 (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 7.1–8.1 (m, 24 Aromaten-H). — MS: *m/z* = 688 [M<sup>+</sup>].

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (688.9) Ber. C 76.72 H 4.8 Gef. C 76.79 H 4.84

**meso-Form 17b:** Farblose Kristalle, Schmp. 300°C (Zers.), Ausb. 1.26 g (92%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.2 (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.8–8.5 (m, 24 Aromaten-H). — MS: *m/z* = 688 [M<sup>+</sup>].

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (688.9) Ber. C 76.72 H 4.68 Gef. C 76.53 H 5.0

b) **Optisch aktive Form S,S-17a':** Aus (–)-S,S-16a' wie unter a) beschrieben. Schmp. 326°C (Zers.), Ausb. 579 mg (42%). Optische Messungen konnten wegen der Schwerlöslichkeit von 17a' nicht vorgenommen werden.

**Tetranaphtho[*a,c,g,i*]cyclododecen (18):** 688 mg (10.0 mmol) Sulfoxid 17 (Racemform 17a, meso-Form 17b bzw. optisch aktive Form S,S-17a') werden in einem Gemisch von 90 ml CCl<sub>4</sub> und 10 ml *n*-Butanol suspendiert. Danach werden in kleinen Portionen insgesamt 4 g pulverisiertes KOH hinzugegeben. Man läßt noch 12 h rühren, gibt dann Wasser und Chloroform hinzu, trennt die organische Phase ab, wäscht mit Wasser neutral, trennt die organische Phase erneut ab und trocknet mit MgSO<sub>4</sub>. Sodann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

**Racemat 18a:** Aus racem. 17a. Farblose, leicht fluoreszierende Kristalle. Schmp. >360°C. Ausb. 272 mg (49%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.1 (s, 4 Olefin-H), 7.0–7.8 (m, 24 Aromaten-H). — MS: *m/z* = 556 [M<sup>+</sup>].

C<sub>44</sub>H<sub>28</sub> (556.7) Ber. C 94.93 H 5.06 Gef. C 94.67 H 4.90

**meso-Form 18b:** Aus meso-Form 17b. Farblose, leicht fluoreszierende Kristalle, Schmp. >360°C, Ausb. 167 mg (30%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.2 (s, 4 Olefin-H), 6.8–8.2 (m, 24 Aromaten-H). — MS: *m/z* = 556 [M<sup>+</sup>].

C<sub>44</sub>H<sub>28</sub> (556.7) Ber. C 94.93 H 5.06 Gef. C 94.52 H 4.93

**Optisch aktive Form (–)-S,S-18a':** Aus optisch aktivem S,S-17a. Schmp. >360°C, Ausb. 234 mg (42%). — <sup>1</sup>H-NMR: Übereinstimmend mit dem von rac-18a. — MS: *m/z* = 556 [M<sup>+</sup>]. — [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –1756.5, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup><sub>346</sub> = –2134.2 (c = 0.1, CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>44</sub>H<sub>28</sub> (556.7) Ber. C 94.93 H 5.06 Gef. C 94.60 H 4.88

**9,10,19,20-Tetrahydrotetranaphtho[*a,c,g,i*]cyclododecen (19):** 28.0 mg (0.05 mmol) des Olefins 18 (Racemform 18a, meso-Form 18b bzw. optisch aktive Form (–)-S,S-18a) werden in 100 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und nach Zugabe von Pd auf Aktivkohle unter Normaldruck mit H<sub>2</sub> hydriert. Es wird vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und aus Toluol umkristallisiert.

**Racemat 19a:** Aus racem. 18a. Farblose, fluoreszierende Kristalle, Schmp. >360°C, Ausb. 27.6 mg (98%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.5–3.6 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.8–8.0 (m, 24 Aromaten-H). — MS: *m/z* = 560 [M<sup>+</sup>].

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub> (560.7) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.63 H 5.60

**meso-Form 19b:** Aus meso-Form 18b. Farblose, fluoreszierende Kristalle, Schmp. >360°C, Ausb. 27.3 mg (97%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.8–2.9 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.6–7.6 (m, 24 Aromaten-H). — MS: *m/z* = 560 [M<sup>+</sup>].

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub> (560.7) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.59 H 5.00

**Optisch aktive Form (–)-S,S-19a':** Aus optisch aktivem (–)-S,S-18a'. Schmp. >360°C, Ausb. 25.5 mg (91%). — <sup>1</sup>H-NMR: Übereinstimmend mit dem von rac-19a. — MS: *m/z* = 556 [M<sup>+</sup>]. — [α]<sub>D</sub><sup>25</sup><sub>346</sub> = –1404, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup><sub>336</sub> = –3150 (c = 0.05, CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub> (560.7) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.26 H 5.24

#### CAS-Registry-Nummern

1a: 37449-17-3 / 1b: 37445-16-2 / 2: 17749-54-1 / 3: 38274-14-5 / (±)-4a: 58166-69-1 / 4b: 58111-74-3 / (±)-5a: 58166-70-4 / 5b: 58111-75-4 / (±)-6a: 59461-22-2 / 6b: 59461-21-1 / 7a: 136247-82-0 / 7b: 136316-08-0 / 13: 80277-97-0 / (±)-14a: 136247-83-1 / (–)-S-14: 136316-09-1 / 15: 64091-25-4 / (–)-S-15: 37803-02-4 / (–)-S,S-16a: 136374-48-6 / (±)-16a: 136247-84-2 / 16b: 136316-10-4 / (±)-17a: 136247-85-3 / 17b: 136316-11-5 / (S,S)-17a': 136316-12-6 / (±)-18a: 136247-86-4 / 18b: 136316-13-7 / (–)-S,S-18a': 136316-14-8 / (±)-19a: 136247-87-5 / 19b: 136316-15-9 / (–)-S,S-19a': 136316-16-0 / Thioharnstoff: 62-56-6

- H. J. Bestmann, W. Schaper, D. Ruppert, R. Zimmermann, H. Burzlaß, *Chem. Ber.* **125** (1992) 2761, voranstehend.
- Vorläufige Mitteilung: H. J. Bestmann, W. Schaper, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3511.
- <sup>3a)</sup> G. Wittig, G. Koenig, K. Clauß, *Liebigs Ann. Chem.* **593** (1955) 127. — <sup>3b)</sup> G. Wittig, S. Skipka, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 59. — <sup>3c)</sup> K. Grohmann, P. D. Howes, R. H. Mitchell, A. Monahan, F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 808. — <sup>3d)</sup> I. Agranat, M. A. Kraus, E. D. Bergmann, P. J. Roberts, O. Kennard, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1265.
- <sup>4a)</sup> H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2068. — <sup>4b)</sup> H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2786. — <sup>4c)</sup> H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2796.
- G. Hesse, R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996.
- W. E. Truce, D. D. Emrick, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 130.
- C. Y. Meyers, A. M. Malte, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7510; C. Y. Meyers, W. S. Matthews, G. J. McCollum, J. C. Branca, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1105.
- Vgl. die Zusammenfassung L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **1** (1968) 209.
- Zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus Thioethern und ihre Anwendung in der Cyclophanreihe vgl. <sup>9a)</sup> E. J. Corey, E. Block, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1233. — <sup>9b)</sup> V. Boekelheide, J. D. Reingold, M. Tuttle, *Chem. Commun.* **1973**, 406. — <sup>9c)</sup> J. Bruhin, W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215.
- Das Racemat 6a wurde auch bei der Pyrolyse eines Gemisches der Sulfoxide 5a und 5b erhalten: M. Banciu, I. Pogany, D. Mosora, P. Rusu, R. Stangulescu, M. Dezsö, *Rev. Roum. Chim.* **30** (1985) 703 [*Chem. Abstr.* **105** (1985) 114701 w].
- H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 82, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- G. Wittig, G. Skipka, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1175.
- H. A. Staab, E. Wehinger, W. Thorwart, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2290.
- Vgl. A. T. Balaban, C. T. Nenitzescu in *Friedel-Crafts and Related Reactions II* (G. A. Olah, Ed.), Bd. 2, S. 979, Interscience Publishers, New York – London – Sydney, 1964.
- AlCl<sub>3</sub> ist ein starker Dehydrierungskatalysator für Hydroaromaten: Vgl. z. B. R. Scholl, C. Seer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55** (1922) 330; L. Ruzicka, H. Hösl, *Helv. Chim. Acta* **17** (1934) 470.
- F. A. Bingiello, S. C. Menon, *J. Math. Sci.* **1** (1974) 15 [*Chem. Abstr.* **82** (1975) 57197 s].
- E. D. Berman, J. Smuzkovicz, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5153.
- D. M. Hall, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1242.
- H. Akimoto, T. Shioiri, Y. Jitaka, S. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 97, und dort zitierte Literatur.
- Versuche, 19 wie das entsprechende Tetrabenzoanaloge<sup>1)</sup> durch doppelte intermolekulare Substitution mit Hilfe von Bisphosphonium-yliden herzustellen, blieben erfolglos.
- D. M. Hall, M. S. Lesslie, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1950**, 711.
- A. Lüttringhaus, U. Hess, H. J. Rosenbaum, *Z. Naturforsch., Teil B*, **22** (1967) 1296.

[136/91]