

Stereoselektive Synthesen von *s*-Decahydropyrenen**

Stereochemie der Polycyclane, 2. Mitt.¹

Von

Elisabeth Langer und H. Lehner*

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Juni 1973)

Stereoselective Synthesis of s-Decahydropyrenes
*Stereochemistry of Polycyclanes, II*¹

Incomplete catalytic hydrogenation of [2.2]metacyclophane (**1**) or 5,13-dimethyl[2.2]metacyclophane (**2**) yields (1,2,3,3*ar*H, 4,5,9,10,10*ac*H,10*bt*H)-decahydropyrene (**9**) and the dimethyl-analogue **10**, resp. *via* a *trans*annular cyclisation between positions 8 and 16. Under the same reaction conditions catalytic deuteration (D₂, acetic acid-d₁) affords a selectively deuterated **10** (**10-d₅**). **9** is identical with a *s*-decahydropyrene, obtained by high pressure hydrogenation of pyrene. The configurations of **9** and **10** were established by means of ¹³C and ¹H-NMR spectroscopy and by comparison with **10-d₅**.

A compound formerly believed to be a *s*-decahydropyrene isomer is shown to be (±)-(1,2,3,3*a*,4,5,9,10)-octahydropyrene (**4**).

Einleitung

Wie wir kürzlich berichtet haben^{1, 2}, entsteht bei der Hydrierung von [2.2]Metacyclophan (**1**) *cis-cis-anti-cis-cis*-Hexadecahydropyren. Diese Hydrierung verläuft stereoselektiv unter *trans*annularem Ringschluß zwischen den Positionen 8 und 16 bei gleichzeitiger Bildung von sechs Chiralitätszentren.

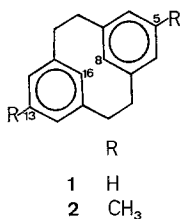
Für einen genauen Einblick in den Reaktionsablauf dieser stereoselektiven Hydrierung war es notwendig, Neben- und Zwischenprodukte zu isolieren und zu identifizieren. Vorerst sollte das als Zwischenprodukt der Reduktion von **1** zu „Dodecahydro[2.2]metacyclophan“³ — vgl.

* Herrn Prof. Dr. F. Hecht zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Auszugsweise vorgetragen bei der Tagung des Vereins Österreichischer Chemiker in Linz am 27. September 1973.

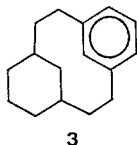
jedoch^{1, 2} — beschriebene „Hexahydro[2.2]metacyclophan“ (3) untersucht werden, um festzustellen, ob es sich bereits bei dieser partiell hydrierten Verbindung — ebenso wie beim perhydrierten 1 — um ein

Schema 1



Pyrenderivat handelt. Es sollte in diesem Fall als Decahydropyren mit den in der Lit. beschriebenen Verbindungen verglichen und seine Konfiguration zugeordnet werden.

Schema 2



Außerdem schien es zur Klärung des stereochemischen Verlaufes der Hydrierung an den Positionen 4, 5, 6, 12, 13 und 14 erforderlich, ein substituiertes [2.2]Metacyclophan zu hydrieren. Auch konnten hier — wie schon bei (1) — aus der Hydrierung und Deuterierung wichtige Informationen und darüber hinaus eine leichtere Interpretierbarkeit der ¹H-NMR-Spektren erwartet werden^{1, 2}. Für einen spektroskopischen Vergleich mußte das Substitutionsprodukt dieselbe Symmetrie wie die Stammsubstanz 1 (nämlich *C*_{2h}) besitzen; dies war auch für die Produkte der partiellen Hydrierung zu fordern: 5,13-Dimethyl[2.2]metacyclophan (2) schien hierfür am besten geeignet.

Partielle Hydrierung und Deuterierung von [2.2]Metacyclophanen: *s*-Decahydropyrene

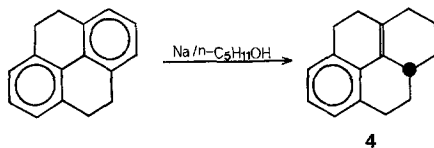
Die Hydrierung von [2.2]Metacyclophan (1) mit PtO₂ in Eisessig liefert nur 10% (vgl. Lit.³), mit Rh/Al₂O₃ hingegen 33% eines Kohlenwasserstoffes, Schmp. 125—128° (zur Vermeidung einer Perhydrierung muß die Reaktion nach GC-Kontrolle rechtzeitig abgebrochen werden).

Die Trennung von perhydrierten Produkten sowie nicht umgesetztem **1** erfolgt durch Chromatographie. Nach dem massenspektrometrisch bestimmten Molgewicht: 212 [für Hexahydro[2.2]metacyclophan (**3**) berechnet sich jedoch 214] und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (5 benzyliche Protonen!) handelt es sich bei dem bei ³ beschriebenen Produkt nicht um **3**, sondern um ein *s*-Decahydropyren; es war also auch hier (wie schon bei der Perhydrierung^{1, 2}) *trans*anularer Ringschluß zum Pyrenskelett eingetreten.

In der Literatur sind zwei *s*-Decahydropyrene ohne Angabe der Konfiguration beschrieben: eines (Schmp. 68 °C)⁴ wurde durch Reduktion von 4,5,9,10-Tetrahydropyren mit Na in Amylalkohol, das zweite (Schmp. 128—129°)^{5, 6} durch Hochdruckhydrierung von Pyren mit Raney-Ni gewonnen.

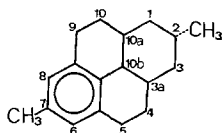
Das bei der partiellen Hydrierung von **1** erhaltene Produkt vom Schmp. 125—128° erwies sich laut¹ $^1\text{H-NMR}$ -, IR-, UV-, *MS*-Fragmentierung, *GC* und Mischschmelzpunkt mit letzterem als identisch, während es sich beim zuerst genannten Produkt, Schmp. 68° nicht um ein *s*-Decahydropyren (Molgew. 212), sondern um ein (\pm)-(1,2,3,3a,4,5,9,10)-Octahydropyren (**4**) (Molgew. 210) handelt (vgl. jedoch⁴). Die Konstitu-

Schema 3



tion sowie Konfiguration von **4** läßt sich in eindeutiger Weise aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (drei aromatische, vier benzyliche, jedoch keine Vinylprotonen) sowie aus dem UV-Spektrum (Konjugation der Doppelbindung mit dem aromatischen System⁷) ableiten (s. exper. Teil).

Schema 4



Die Hydrierung von 5,13-Dimethyl-[2.2]metacyclophan (**2**) mit PtO₂ in Essigsäure ergab in analoger Weise ein 2,7-Dimethyl-*s*-decahydropyren (Molgew. 240); in diesem Fall war die Ausbeute mit 50% jedoch viel höher als bei der Hydrierung von **1**. Die Deuterierung von **2** (D₂,

PtO₂/Essigsäure-d₁) lieferte 2,7-Dimethyl-*s*-decahydropyren-d₅ mit selektivem Einbau von fünf Deuteriumatomen (s. unten). Der Deuterierungsgrad wurde ¹H-NMR-spektroskopisch mit Naphthalin als Standard bestimmt.

Während das ¹H-NMR-Spektrum keinen Zweifel über den selektiven Einbau von fünf Deuteriumatomen an den unten beschriebenen Positionen zuläßt, zeigt das Massenspektrum den (intensivsten) Molekülionpeak zwar bei *m/e* = 245 (d₅), jedoch auch Verbindungen mit höherem und niedrigerem Deuterium-Gehalt an. Eine ähnliche Diskrepanz zwischen ¹H-NMR- und Massenspektrum bei deuterierten Cyclohexanen wurde kürzlich diskutiert⁸. Einen intermolekularen Austausch („Scrambling“) in der Ionenquelle des Massenspektrometers haben wir durch Mischen der deuterierten mit der undeuterierten Verbindung ausgeschlossen: im Massenspektrum war die „Molgewichtsgruppe“ der deuterierten Verbindung unverändert. Auch bei Erniedrigung der Ionisierungsenergie auf 10 eV konnte der *M*—1-Peak in der nichtdeuterierten Verbindung nicht unterdrückt werden; es war also nicht möglich, den Deuterierungsgrad des deuterierten 2,7-Dimethyl-*s*-decahydropyrens massenspektrometrisch zu bestimmen⁹.

Die ¹H-NMR-Resonanzen der Protonen an C-5, C-9 und C-10b sowie an C-4 und C-10 sind bei den aus **1** und **2** erhaltenen *s*-Decahydropyrenen nahezu identisch. Beide Verbindungen weisen somit die gleiche Symmetrie und Konfiguration bezüglich der Zentren 3a, 10a und 10b auf.

Wir haben uns deshalb darauf beschränkt, die Konfiguration des 2,7-Dimethyl-*s*-decahydropyrens zu ermitteln und die Ergebnisse auf das unmethylierte Produkt zu übertragen. Dies erschien auch deswegen sinnvoll, weil *nur* aus dem 2,7-Dimethylderivat eine Information bezüglich des stereochemischen Verlaufs der Hydrierung an C-2 und mit Hilfe der Deuterierung auch an C-1 und C-3 zu erwarten war.

Konfigurationsermittlung

Die Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus dem 220 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 2,7-Dimethyl-*s*-decahydropyren (**10**). Das teilweise verdeckte Quartett bei 0,90 ppm (axiale, äquivalente Protonen an C-1 bzw. C-3) beweist, daß die Methylgruppe an C-2 äquatoriale, die Protonen an C-2, C-3a und C-10a hingegen axiale Lage einnehmen: die geminale Kopplungskonstante $J_{1ax-1\dot{a}qu}$ ist den vicinalen, *trans*axialen $J_{1ax-2ax}$ sowie $J_{1ax-10aax}$ fast gleich und beträgt | 12 Hz |. (Wegen der chemischen und magnetischen Äquivalenz der axialen Protonen an C-1 bzw. C-3 gilt auch: $J_{3ax-3\dot{a}qu} = J_{3ax-2ax} = J_{3ax-3aax} \approx 12$ Hz.) Die äquatorialen (äquivalenten) Protonen an C-1 und C-3 erscheinen bei 1,34 ppm als triplettiertes Doublett: $J_{1\dot{a}qu-1ax} = J_{3\dot{a}qu-3ax} = J_{1\dot{a}qu-10aax} = J_{3\dot{a}qu-3aax} \approx 12$ Hz, $J_{1\dot{a}qu-2ax} = J_{3\dot{a}qu-2ax} \approx 2$ Hz. Die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen äquatorialen und axialen Protonen an C-1 bzw. C-3 liegt mit 0,44 ppm in der zu erwartenden

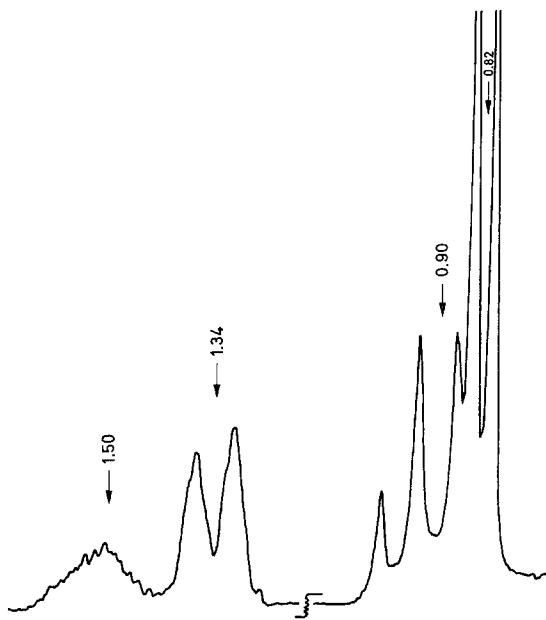
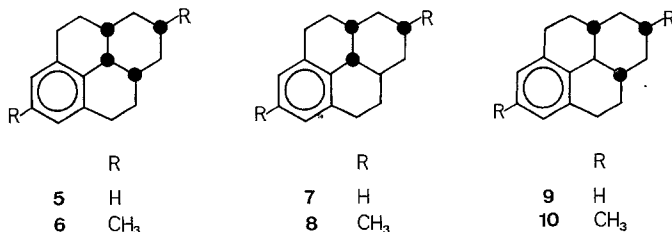


Abb. 1. 220 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 2,7-Dimethyl-*s*-decahydroindol (10) in CDCl_3 (Ausschnitt). Dem abgebildeten Spektrum entnommene Parameter für die Protonen an C-1, C-2, C-3 sowie der Methylgruppe an C-2:

$\delta_{2ax} = 1,50$ ppm	$J_{1ax-1\acute{a}qu} = -12$ Hz
$\delta_{1\acute{a}qu} = 1,34$ ppm	$J_{1ax-2ax} = 12$ Hz
$\delta_{1ax} = 0,90$ ppm	$J_{1\acute{a}qu-2ax} \approx 2$ Hz
$\delta_{\text{CH}_3} = 0,82$ ppm	$J_{\text{CH}_3-2ax} = 7$ Hz
	$J_{1\acute{a}qu-10ax} = 12$ Hz
	$J_{1\acute{a}qu-10ax} = 2$ Hz

Schema 5



Größenordnung¹⁰. Das axiale Proton an C-2 erscheint als Multiplett bei 1,50 ppm, die äquatoriale Methylgruppe bei 0,82 ppm ($J_{\text{CH}_3-\text{H}} = 7$ Hz). Dies beweist die axiale Lage der H-Atome in den Positionen 2, 3a und 10a.

Die aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleitete Symmetrie ist mit den Befunden des ^{13}C -NMR-Spektrums (^1H entkoppelt) konsistent: Die 12 Resonanzsignale sind nur mit der Punktgruppe C_s (6 bzw. 10) nicht aber mit C_1 (8) vereinbar.

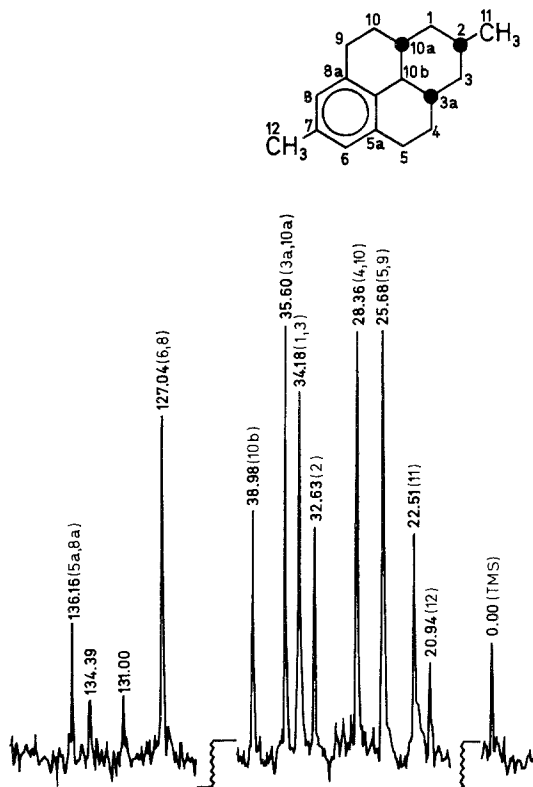


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum (22,42 MHz, ^1H -entkoppelt, in CDCl_3) von 2,7-Dimethyl-*s*-decahydropyren der Konfiguration 10. Die Zahlen über den Resonanzsignalen geben die chemischen Verschiebungen (ppm) relativ zu *TMS* an, die Zuordnung findet sich in Klammer

Die in Abb. 2 getroffene Zuordnung der ^{13}C -Resonanzsignale wurde unter Berücksichtigung des ^1H -NMR-Spektrums mit Hilfe der reduzierten Kopplungskonstanten dem Off-Resonance entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum¹¹ entnommen.

In dem durch Deuterierung gewonnenen 2,7-Dimethyl-*s*-decahydropyren erscheinen die axialen Protonen an C-1 bzw. C-3 und die Methylgruppe an C-2 als Singulett, während bei 1,21 ppm (äquatoriale Protonen

an C-1 bzw. C-3 in C_6D_6) kein Resonanzsignal aufscheint. Der Einbau von Deuterium erfolgte also selektiv an den Positionen 1 $\ddot{a}qu$, 2 ax , 3 $\ddot{a}\ddot{a}qu$ und 10 ax .

Es erhob sich nunmehr die Frage nach der Ringverknüpfung an C-10 b (d. h. die Entscheidung zwischen **6** und **10**, s. Abb. 3).

Einen Hinweis *gegen* die Konfiguration **6** lieferte die Umsetzung von 2,7-Dimethyl-*s*-decahydropyren mit $Cr(CO)_6$: Es entstanden *zwei* Isomere (Mengenverhältnis 3 : 1), die mittels *LLC*¹² getrennt werden konnten. Durch photochemische Entchromung der beiden „Benchrotrene“ wurde die eingesetzte Verbindung zurückgewonnen. Infolge des großen Raum-

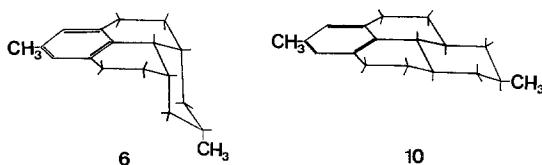


Abb. 3. Stereoformeln der isomeren Decahydropyrene **6** und **10**

bedarfs des $Cr(CO)_3$ -Liganden¹³ scheint eine Komplexierung nur auf *einer* Seite von **6** möglich (s. Abb. 3), während aus **10** *zwei* $Cr(CO)_3$ -Komplexe erwartet werden können.

Eine eindeutige Lösung dieses Problems (**6** oder **10**) mittels 1H -NMR sollte durch Analyse der Partialspektren der Protonen an C-10b bzw. C-3a und C-10a oder jener an C-4 und C-10 möglich sein. Das Proton an C-10b ist bei **6** als etwas verbreitertes Singulett, bei **10** jedoch als Triplett (*transaxiale* Kopplung mit den Protonen an C-10a und C-3a) zu erwarten. Wegen der Überlagerung mit dem sehr linienreichen Partialspektrum der vier anderen benzyllischen Protonen (2 äquivalente 5-Spin-Systeme!) waren die Ergebnisse nicht schlüssig. Ebenso war die Analyse der Resonanzsignale der Protonen an C-3a bzw. C-10a (sie gehören einem 6-Spin-System an!) nicht erfolgreich.

Eine Entscheidung zugunsten von **10** gelang mit Hilfe einer Analyse des Partialspektrums der Protonen an C-5 und C-9 von 2,7-Dimethyl-*s*-decahydropyren und eines Vergleichs mit dem Deuteriumanalog (s. Abb. 4), in dem die Protonen an C-3a und C-10a selektiv durch Deuterium ersetzt sind. Bei **6** sind die Torsionswinkel zwischen dem *pseudo*-axialen bzw. -äquatorialen Proton an C-4 und dem axialen Proton an C-3a *gleich* und betragen etwa 60° , d. h. die zu erwartende Kopplungskonstante $J_{4ax-3ax}$ ($J_{10ax-10aax}$) = $J_{4\ddot{a}qu-3ax}$ ($J_{10\ddot{a}qu-10aax}$) $\approx 1,8$ Hz. Weil bei **10** diese Winkel *verschieden* (180° bzw. 60°) sind, gilt hier jedoch: $J_{4ax-3ax}$ ($J_{10ax-10aax}$) ≈ 12 Hz und $J_{4\ddot{a}qu-3ax}$ = ($J_{10\ddot{a}qu-10aax}$)

$\approx 1,8$ Hz. In der deuterierten Verbindung sind die Protonen an C-3 a und C-10 a durch Deuterium ersetzt, es fallen also die Kopplungen mit diesen Protonen weg. Die Protonen an C-4 und C-5 bzw. C-10 und C-9 bilden nunmehr ein isoliertes 4-Spin-System des Typs *ABXY*. Beim

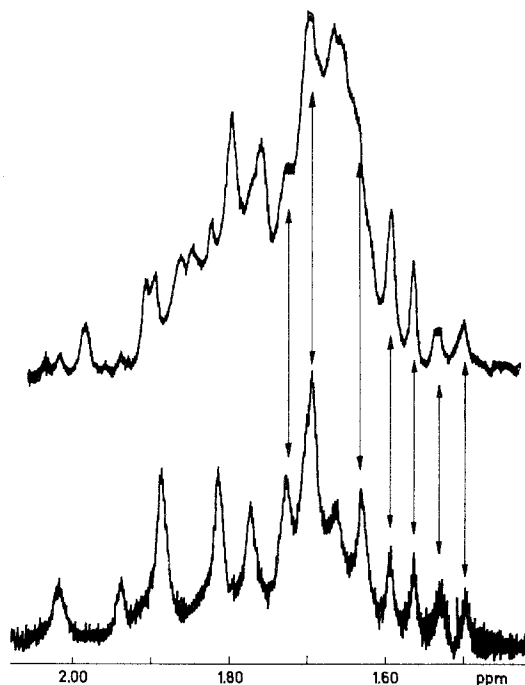


Abb. 4. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (100 MHz, C_6D_6) der Dimethyl-decahydropyrene **10** (oben) bzw. **10-d₅** (unten) im Bereich von 2,1 bis 1,5 ppm. Aus **10-d₅** errechnete Parameter des *ABXY*-Spektrums der Protonen an C-4, C-5, C-9 und C-10:

$\delta_{4\ddot{a}qu} = 1,65$ ppm	$J_{4ax-4\ddot{a}qu} = -13,0$ Hz
$\delta_{4ax} = 1,86$ ppm	$J_{4\ddot{a}qu-5\ddot{a}qu} = 2,3$ Hz
$\delta_{5\ddot{a}qu} = 2,70$ ppm	$J_{4\ddot{a}qu-5ax} = 6,7$ Hz
$\delta_{5ax} = 2,80$ ppm	$J_{4ax-5\ddot{a}qu} = 7,2$ Hz
	$J_{4ax-5ax} = 12,3$ Hz
	$J_{5ax-5\ddot{a}qu} = -15,5$ Hz

Übergang von **6-d₅** zu **6** wäre lediglich eine geringe Änderung des Aufspaltungsbildes bei den *pseudo*-axialen und -äquatorialen Protonen an C-5 bzw. C-9 zu erwarten; beim Vorliegen von **10** sollten zwar die *pseudo*-äquatorialen Protonen an C-5 bzw. C-9 gleichfalls eine schwache, die *pseudo*-axialen hingegen eine starke Subaufspaltung erfahren.

Die ungefähren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Protonen an C-4 bzw. C-9 haben wir dem 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **10**- d_5 entnommen. Die Linienzuordnung erfolgte mit Hilfe der *INDOR*-Sweep Technik¹⁴. Die exakten Werte erhielten wir mit Hilfe eines Approximierungsverfahrens (*LAOCOON III*)¹⁵, mit dessen Hilfe das *AB*-Partialspektrum auch simuliert wurde.

Das bei höherem Feld (1,65 ppm) absorbierende Proton besitzt zwei vicinale Kopplungskonstanten mit 2,3 bzw. 6,8 Hz, während die entsprechenden Kopplungskonstanten für das bei tieferem Felde absorbierende Proton 7,2 bzw. 12,3 Hz betragen. Bei einem Vergleich der Torsionswinkel der Protonen an C-10 bzw. C-4 mit jenen an C-5 bzw. C-9 ergibt sich aus den Kopplungskonstanten, daß δ *pseudo*-äqu (1,65 ppm) < δ *pseudo*-ax (1,86 ppm) ist.

Ein Vergleich der beiden Partialspektren (s. Abb. 4) der deuterierten und undeuterierten Verbindung läßt erkennen, daß *nur die Signale der pseudoaxialen Protonen an C-4 bzw. C-9 eine erhebliche Subaufspaltung erfahren haben, wogegen die äußeren Resonanzsignale des pseudo-äquatorialen Protons praktisch unverändert geblieben sind* (die inneren sind durch die Resonanzlinien der Protonen an C-3 a und C-10 a verdeckt).

Diese Befunde sind nur mit der Konfiguration **10** vereinbar. Dies bedeutet zugleich, daß es sich beim Produkt der partiellen Hydrierung von **1** um ein Decahydropyren der Konfiguration **9** handelt.

Eine eingehende Diskussion des Reaktionsverlaufes der Hydrierung von [2.2]Metacyclophanen und der aus den Deuterierungsexperimenten gezogenen Schlüsse soll in größerem Zusammenhang zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

Herrn Prof. Dr. K. Schlögl danken wir für hilfreiche Ratschläge sowie für die Ermöglichung dieser Arbeit. Für die Aufnahme der ^{13}C -NMR- bzw. 220 MHz- ^1H -NMR-Spektren sind wir Herrn Prof. Dr. W. v. Philipsborn, Universität Zürich, sowie Herrn Dr. A. Frey, ETH Zürich, sehr verbunden. Den Herren Dr. E. Haslinger, Universität Wien, und Dr. G. Schulz, Sandoz-Forschungsinstitut Wien, danken wir für anregende Diskussionen sowie für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren, Herrn Doz. Dr. H. Falk für wertvolle Hinweise. Weiters haben wir zu danken: Dr. A. Hochrainer, Elektrochemie Turgi, für die Überlassung von Deuterium, den Herren H. Bieler und Dr. A. Nikiforov für die Aufnahme der Massenspektren, dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für den Ankauf eines Hochdruck-Flüssigkeitschromatographen (UFC-1000/06, Hupe und Busch) sowie für die Ermöglichung der ^1H -NMR-Messungen mit dem Gerät Varian XL 100. Herrn Prof. Dr. U. Schmidt und der Stiftung Volkswagenwerk sind wir für die Bereitstellung des UV-Gerätes (Cary-Mod. 15) sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (Schmp.) wurden am Kofler-Mikroskopheiztisch (Thermometerablesung) ermittelt und sind korrigiert. Zur Charakterisierung und Strukturermittlung verwendeten wir die folgenden Geräte: Varian A 60 A, HA 100, XL-100 ($^1\text{H-NMR}$), Varian MAT CH-7 (*MS*), Cary Mod. 15 (UV) und Perkin Elmer 237 (IR). Für die Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid (Aktiv.-Stufe II—III, Merck), verwendet. Zur Gaschromatographie (*GC*) diente das Gerät Varian 1400 mit Flammenionisationsdetektor und SCOT-Säulen ($100' \times 0,04''$, SE 30, 200° isotherm, 4 ml $\text{N}_2/\text{min.}$, Teilung 1:15). Für die Flüssig-Flüssig-Chromatographie (*LLC*) stand das Gerät UFC-1000/06 (Hupe und Busch) mit UV-Monitor zur Verfügung.

(1,2,3,3*arH*,4,5,9,10,10*acH*,10*btH*)-Decahydropyren (9)

a) Aus Pyren

5 g Pyren wurden in 30 ml Äthanol mit 5 g Raney-Ni (Aktivitätsstufe T_1^{16}) in einem 0,3-l-Rührautoklaven bei 140°C und einem H_2 -Anfangsdruck von 90 atm. 150 Stdn. hydriert. Nach Zusatz von Benzol wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vak. entfernt, die nach 3 Tagen bei 0°C abgeschiedenen Kristalle (Nadeln) abgesaugt und zweimal aus absol. Äthanol umkristallisiert: 190 mg (4% d. Th.), Schmp. $128\text{—}129^\circ\text{e}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ (212,34).

MS (*m/e*): 212 (84) Molekülion, 211 (20), 185 (16), 184 (100), 169 (24), 167 (10), 165 (12), 160 (*m**), 156 (20), 155 (18), 154 (8), 153 (14), 152 (12), 143 (22), 142 (26), 141 (46).

UV (Äthanol) λ in nm (ϵ): 277 (126), 273 (167), 268 (195), 265 (198), 260 (170), 220 s (7000).

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6), $\delta = 2,85\text{—}2,60$ (m; 5H, benzyl. Protonen), 1,97—1,45 (m; 6H, Protonen an C-4, C-10, C-3a und C-10a), 1,30 bis 1,18 (m; 6H, Protonen an C-1, C-2 und C-3) ppm.

b) Aus [2.2]Metacyclophan (1)

300 mg [2.2]Metacyclophan (1)¹⁷ wurden in 15 ml Essigsäure (97%) mit 100 mg 5proz. Rh/ Al_2O_3 70 Stdn. bei 1 atm. und 22° hydriert. Übliche Aufarbeitung (s. bei 10) und Chromatographie an Al_2O_3 (Säule $20 \times 1,5$ cm) ergab drei Fraktionen: Die zuerst eluierte Fraktion wurde aus Äthanol umkristallisiert, schmolz bei 174° und war mit *cis-cis-anti-cis-cis*-Hexadecahydropyren identisch¹. Aus der mittleren Zone erhielt man ein Produkt, Schmp. $125\text{—}128^\circ$ (aus Äthanol); der Mischschmp. mit dem bei a) erhaltenen Decahydropyren zeigte keine Depression. Auch aus *GC*, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektren ging die Identität hervor.

2,7-Dimethyl(1,2*rH*,3,3*acH*,4,5,9,10,10*acH*,10*btH*)-decahydropyren (10)

Zu einer aus 40 mg PtO_2 mit H_2 in 1 ml Essigsäure (97%) bereiteten Suspension gab man 236 mg 5,13-Dimethyl[2.2]metacyclophan (2)¹⁸ und 20 ml Eisessig und erwärmte auf 60° bis zur Lösung. Hierauf wurde bei Normaldruck ohne Wärmezufuhr hydriert, wobei sich beim Abkühlen Kristalle abschieden. Nach 1 Stde. erhitzte man wieder bis zur Lösung, ließ abkühlen und hydrierte weiter; diesen Vorgang wiederholte man zwei- bis dreimal. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach 2 Stdn. setzten wir 20 ml Wasser zu, ließen 1 Stde. stehen und filtrierten den

Niederschlag ab, der in Äther gelöst und vom Katalysator abfiltriert wurde. Den Abdampfrückstand haben wir an Aluminiumoxid (Säule: 3×30 cm) chromatographiert (Cyclohexan): Zuerst wurden perhydrierte Produkte eluiert, sodann **10** und zum Schluß Ausgangsprodukt (**2**).

10 (120 mg, 50% d. Th.) wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. $133\text{--}135^\circ$, $C_{18}H_{24}$ (240,37).

MS (*m/e*): 240 (50) Molekülion, 226 (17), 225 (100), 211 (*m**), 212 (10), 182 (10), 170 (12), 169 (34), 165 (10), 155 (20), 153 (10), 141 (12), 140 (20).

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 3,0\text{--}2,5$ (m, 5H; benzyl. Protonen), 2,17 (s, 3H, Protonen der Methylgruppe an C-7), 2,0—1,5 (m, 6H; Protonen an C-3a, C-4, C-10 und C-10a), um 1,5 (m, 1H; Proton an C-2), 1,21 (triplettisches Doublett, 2H; äquatoriale Protonen an C-1 und C-3), 0,86 (doublettisches Triplet („q“), 2H; axiale Protonen an C-1 und C-3), 0,76 (d, 3H; Protonen der Methylgruppe an C-2) ppm (s. auch Abb. 4).

$^1\text{H-NMR}$ (220 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2,85$ bis 2,66 (m, 5H; benzyl. Protonen), 2,23 (s, 3H; Protonen der Methylgruppe an C-7); 2,1 bis 1,8 (m, 4H; pseudoaxiale Protonen an C-4 bzw. C-10 und Protonen an C-3a und C-10a), 1,80 bis 1,60 (m, 2H; pseudoaxiale Protonen an C-4 bzw. C-10), 1,50 (m, 1H; axiales Proton an C-2), 1,34 (triplettisches Doublett, 2H; äquatoriale Protonen an C-1 und C-3), 0,90 (doublettisches Triplet („q“), 2H; axiale Protonen an C-1 und C-3), 0,82 (d, 3H; Protonen der Methylgruppe an C-2) ppm (s. auch Abb. 1 und Text).

UV (Äthanol): λ in nm (ϵ): 282 (522), 278 (384), 273 (475), 270 s (360), 265 (308), 222 s (9250).

Chromtricarboxyl-Komplexe von **10**

24 mg (0,1 mMol) **10** wurden mit 1 ml Diglyme, 0,5 ml Di-n-butyläther und 220 mg (1 mMol) $Cr(CO)_6$ in einer 2-ml-Ampulle eingeschmolzen und 3 Stdn. auf 160° erhitzt. Übliche Aufarbeitung und Auftrennung durch präparative LLC¹² ($2m \times 1/8''$ Carbowax-400 auf Corasil, Isooctan) lieferte 2 Produkte (**A** und **B**): 12 mg (33% d. Th.), $Rf_A > Rf_B$.

Der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff ist mit **10** identisch (GC).

A: 9 mg, Schmp. $164\text{--}167^\circ$ (aus Cyclohexan), $C_{21}H_{24}CrO_3$ (376,43).

MS (*m/e*): 377 (3), 376 (10) Molekülion, 321 (3), 320 (8), 294 (6), 293 (32), 292 (100), 290 (8), 288 (8).

B: 3 mg (Öl), $C_{21}H_{24}CrO_3$ (376,43).

MS (*m/e*): 377 (6), 376 (18) Molekülion, 321 (4), 320 (12), 294 (16), 293 (60), 292 (100), 290 (16), 288 (16).

Photochemische Entchromung: **10**

Die Chromcarbonyle **A** und **B** wurden jeweils in CH_2Cl_2 gelöst und 10 Min. bestrahlt (Philips, HPK 125 W). Dann wurde filtriert, und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. In beiden Fällen waren die Produkte mit **10** identisch (GC, Schmp., UV).

Deuterierung von **2**: **10-d₅**

Die Deuterierung erfolgte mit D_2/PtO_2 in Essigsäure- d_1 (99%) unter den Bedingungen wie bei **10** beschrieben. Aus 250 mg **2** erhielt man 140 mg **10-d₅** (55% d. Th.), Schmp. $133\text{--}136^\circ$ (aus Äthanol). Der Deuterierungsgrad wurde NMR-spektroskopisch mit Naphthalin als Standard bestimmt.

MS: Intensivster Peak der Molgewichtsgruppe $m/e = 245$.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6) $\delta = 3,0\text{--}2,5$ (m, 5H; benzyl. Protonen), 2,17 (s, 3H; Protonen der Methylgruppe an C-7), 2,0—1,5 (m, 4H; Protonen an C-4 und C-10), 0,87 („s“, 2H; axiale Protonen an C-1 und C-3), 0,76 („s“, 3H; Protonen der Methylgruppe an C-2) ppm.

Dehydrierung von **10**: 2,7-Dimethylpyren

10 mg **10** und 2 mg Pd/C (10% Pd) wurden in eine Glaskapillare eingeschmolzen und 15 Min. auf 200° erhitzt. Nach Abtrennen des Katalysators und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan erhielt man 4 mg 2,7-Dimethylpyren, Schmp. 230—233°¹⁹, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (230,29); *MG*: Gef. 230 (massenspektrometrisch).

(±)-(1,2,3,3a,4,5,9,10)-Octahydropyren (**4**)

300 mg 4,5,9,10-Tetrahydropyren²⁰ wurden in sied. Amylalkohol mit Na, wie bei **4** beschrieben, reduziert. Nach Zusatz von Äther wurde mit Wasser neutral gewaschen, das Lösungsmittelgemisch im Vak. entfernt und der Rückstand an Aluminiumoxid (Säule: 20 × 1,5 cm) chromatographiert: Zuerst wurde **4** (200 mg, 65% d. Th.) und dann nicht umgesetztes Tetrahydropyren eluiert. **4** schmolz von 72—73° (aus Äthanol) (Lit.: 68°) und zeigte den bei **4** vermerkten charakteristischen Terpengeruch. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ (210,32).

MS (m/e): 210 (100) Molekülion, 182 (29), 181 (22), 168 (14), 167 (66), 165 (39), 157,5 (m^*), 153 (17), 152 (19), 141 (16), 133 (m^*).

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6), $\delta = 7,1\text{--}6,7$ (m, 3H; arom. Protonen), 2,8—2,5 (m, 4H; benzyl. Protonen), 2,4—1,0 (m, 11H; allyl- und aliph. Protonen) ppm.

UV (Äthanol): λ in nm (ϵ): 276 (12610), 268 (12420), 234 (14530), 227 (19700), 220 (20600), 216 (20100), 210 (18010).

Literatur

1. Mitt.: *E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **104**, 1154 (1973).
2. *E. Langer* und *H. Lehner*, *Tetrahedron Letters* **1973**, 1143.
3. *N. L. Allinger*, *M. A. DaRooge* und *R. B. Hermann*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1974 (1961), vgl. auch: *F. Vögtle* und *P. Neumann*, *Angew. Chem.* **84**, 75 (1972).
4. *E. A. Coulson*, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1298.
5. *J. M. L. Cameron*, *J. W. Cook* und *W. Graham*, *J. Chem. Soc.* **1945**, 286.
6. *W. Treibs* und *G. Mann*, *Chem. Ber.* **91**, 1910 (1958).
7. *J. R. Platt*, *J. Chem. Phys.* **19**, 101 (1951).
8. *W. S. Trahanovsky* und *D. H. Bohlen*, *J. Org. Chem.* **37**, 2192 (1972); s. auch: *C. C. Price* und *C. D. Beard*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5921 (1970).
9. *K. Biemann*, *Mass Spectrometry: Organic Chemical Applications*. New York: McGraw-Hill. 1962.
10. *H. Suhr*, *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1965.
11. *G. C. Levy* und *G. L. Nelson*, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*. Wiley-Interscience. 1972.

- ¹² R. Eberhardt, H. Lehner und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **104**, 1409 (1973).
- ¹³ B. Rees und P. Coppens, *J. Organometal. Chem.* **42**, C 102 (1972).
- ¹⁴ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 1. Pergamon Press. 1966.
- ¹⁵ A. A. Bothner-By und S. M. Castellano, in: D. F. Detar (Hrsg.), *Computer Programs for Chemistry*, Bd. I. New York: Benjamin. 1968.
- ¹⁶ X. A. Dominguez, I. C. Lopez und R. Franco, *J. Org. Chem.* **26**, 1625 (1961).
- ¹⁷ W. Baker, J. F. W. McOmie und J. M. Norman, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1114.
- ¹⁸ S. Akabori, T. Sato und K. Hata, *J. Org. Chem.* **33**, 3277 (1968).
- ¹⁹ F. Runge und A. Meckelburg, *Chem. Ber.* **86**, 373 (1953); M. Orchin, L. Reggel und R. A. Friedel, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1094 (1952).
- ²⁰ M. Fujimoto, T. Sato und K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 600 (1967).