

ZUR KONJUGATION IN MAKROCYCLISCHEN BINDUNGSSYSTEMEN III ¹⁾:

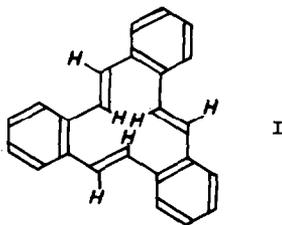
SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON TRIBENZOCYCLODEKAHEXAEN

Heinz A. Staab, Fritz Graf und Bodo Junge

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 14 December 1965)

Im Zusammenhang mit Syntheseversuchen bei [12]-Annulen-Systemen interessierte das 1:2,5:6,9:10-Tribenzo-cyclododeka-1(cis),3(trans),5(cis),7(trans),9(cis),11(trans)-hexaen (I, "Tribenzo-[12]-annulen"), für dessen inneren Ring sehr ähnliche sterische Verhältnisse anzunehmen sind wie für das [12]-Annulen selbst. Es war daher zu erwarten, daß sich aus den Eigenschaften von I Rückschlüsse auf die sterische Wechselwirkung zwischen den drei inneren Wasserstoffatomen und auf das damit zusammenhängende Problem der koplanaren Anordnung dieses Ringsystems ziehen lassen würden.



Zur Darstellung von I wurde 2.2'-Bis-(brommethyl)-stilben mit Triphenylphosphin in das doppelte Phosphonium-Salz (Schmp. 327-330° u.Z.; 85% Ausb.) übergeführt, das in Tetrahydrofuran mit Phenyllithium zum Diylid umgesetzt wurde. Zutropfen einer Lösung von 25 mMol Phthalaldehyd in 50 ml Tetrahydrofuran zu einer siedenden Suspension des aus 25 mMol des doppelten Phosphonium-Salzes bereiteten Diylids in 1700 ml Tetrahydrofuran ergab in 51% Ausbeute eine Mischung zweier Isomeren, deren Analyse und massenspektrometrisch ermitteltes Molgewicht der Verbindung I entsprachen. Eine Reindarstellung beider Substanzen war durch Säulenchromatographie (neutr. Al_2O_3 , Methylenchlorid/Petroläther, 1:3) und anschließende fraktionierte Kristallisation aus Aceton möglich.

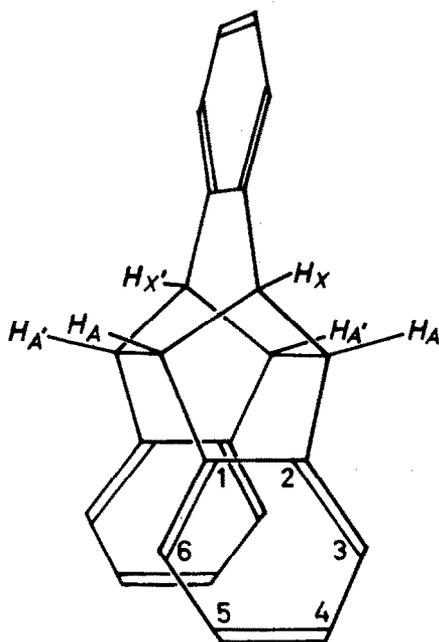
Das in Aceton leichter lösliche Isomere, das rund 75% des Isomeren-Gemisches ausmachte, ist die Verbindung I, die in farblosen Nadeln vom Schmp. 219-220° erhalten wurde. Die katalytische Hydrierung von I mit Palladium (10%)/Tierkohle führte bei 20° innerhalb von 30 Min. unter Aufnahme von 3 Mol H_2 zur Bildung des 1:2,5:6,9:10-Tribenzo-cyclododeka-1.5.9-triens, das in 80% Ausb. mit dem Schmp. 189-191° rein erhalten wurde und sich als identisch mit einem auf anderem Wege ²⁾ dargestellten Produkt erwies. Die trans,trans,trans-Anordnung der drei nicht-benzoiden Doppelbindungen geht aus dem IR-Spektrum hervor, das sehr starke Absorptionen für die trans-CH = CH-"out-of-plane"-Schwingungen bei 978 und 966 cm^{-1} enthält, während die entsprechenden für eine cis-CH = CH-Gruppierung charakteristischen Absorptionen fehlen.

Das Protonenresonanz-Spektrum von I ist insofern bemerkenswert, als neben einem A_2B_2 -System der aromatischen Protonen (um

$\tau = 2.68$, in CDCl_3) für die sechs Vinyl-Protonen nur ein einziges, sehr scharfes Signal bei $\tau = 2.87$ beobachtet wird, obwohl die Vinyl-Protonen bei Annahme einer planaren Struktur zwei Gruppen mit unterschiedlicher Chemischer Verschiebung - die inneren drei und die äußeren drei Protonen - bilden sollten. Daß tatsächlich nur ein einziges Signal auftritt, könnte durch ein hinreichend schnelles Umklappen zustandekommen, das die inneren Wasserstoffe nach außen und die äußeren Wasserstoffe nach innen bringt, wie es z.B. zur Deutung eines entsprechenden Effektes beim [14]-Annulen angenommen wurde³⁾. Die Protonenresonanz von I zeigt aber beim Abkühlen bis auf -60° keine Aufspaltung oder Verbreiterung des Signals. Wir schließen daraus auf eine echte Äquivalenz der sechs Vinyl-Protonen, die in einer spannungsfreien Anordnung erreicht werden kann, wenn - als Folge der sterischen Abstoßung der Wasserstoffe im Innern des Rings - die Doppelbindungsebenen senkrecht zu den Benzolringebenen eingestellt sind. Für diese Annahme spricht auch das UV-Spektrum von I, das eine wesentlich kürzerwellige Absorption ($\lambda_{\text{max}} 267 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 36.800$, in Cyclohexan) hat als das einfache trans-Stilben ($\lambda_{\text{max}} 293 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 24.600$), während sich eine sehr auffallende Übereinstimmung mit dem Spektrum des 1.2-Dimesityl-äthylens ($\lambda_{\text{max}} 263 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 16.700$, in n-Hexan⁴⁾) ergibt, bei dem die vier ortho-ständigen Methyl-Gruppen die koplanare Anordnung der Doppelbindungen zu den Ringebenen unmöglich machen. Offenbar ist also bei I die Abstoßung zwischen den inneren Wasserstoffen des [12]-Annulen-Systems doch so groß, daß die makrocyclische Konjugation die Einebnung nicht erzwingen kann, obwohl damit nach der HMO-Rechnung eine zusätzliche Delokalisations-

energie von 2.32 δ verbunden wäre 5).

Die zu I isomere Verbindung II vom Schmp. 249.5-250.5°, die neben I bei der doppelten Wittig-Reaktion entsteht, läßt sich im Gegensatz zu I bei Raumtemperatur mit Palladium/Tierkohle nicht hydrieren. Ein Strukturvorschlag für diese Verbindung kann auf der Grundlage des sehr charakteristischen Protonenresonanz-Spektrums (Abb.1) gemacht werden: Von den 12 aromatischen Protonen absorbieren nur noch 4 im normalen Absorptionsbereich aromatischer Wasserstoffatome (Singulett bei $\tau = 2.63$), während die 8 Protonen der beiden anderen Ringe offenbar einander paarweise äquivalent sind und ein A_2B_2 -System (um $\tau = 3.24$) bilden, das besonders bei



II



Abb. 1: Protonenresonanz von II (60 MHz, CDCl_3)

100 MHz gut aufgelöst ist ⁶⁾. Vinyl-Protonen sind nicht vorhanden; stattdessen treten bei $\tau = 6.98$ ein Triplett ($J = 1.5$ Hz) der Intensität 4 und bei $\tau = 6.00$ ein Quintett ($J = 1.5$ Hz) der Intensität 2 auf. Den aus diesem Spektrum abgeleiteten Symmetrieanforderungen entspricht nur die angegebene Struktur. Sie erklärt die Nicht-Äquivalenz der drei aromatischen Ringe und die Verschiebung der Resonanz der 8 Protonen der beiden unteren Benzolringe nach besonders hoher Feldstärke; denn diese Protonen sind dem abschirmenden Ringstromeffekt des Nachbarringes ausgesetzt, der sich für H(3) und H(6) zu 0.4 bis 0.5 ppm, für H(4) und H(5) zu 0.5 bis 0.6 ppm berechnen läßt ⁷⁾, was mit dem Auftreten eines A_2B_2 -Systems um $\tau = 3.24$ in guter Übereinstimmung ist. Die einfachen Kopplungsverhältnisse im aliphatischen Teil des Spektrums, die auch durch Spin-Entkopplung gesichert wurden, lassen sich ebenfalls an Hand der vorgeschlagenen Struktur deuten. Man muß dazu allerdings die Annahme machen, daß $J_{AX} = J_{A'X} = 1.5$ Hz ist. Sowohl für die Gleichheit der vicinalen mit der über vier Bindungen übertragenen Kopplung wie auch für die Größe der gefundenen Kopplungskonstante gibt es Analogien bei Verbindungen mit sehr ähnlicher relativer Protonenanordnung, z.B. bei Bicyclo-[2.2.2]-octadienen ⁸⁾.

Es wird angenommen, daß II über das zu I stereoisomere Tribenzocyclododekahexaen mit cis,trans,trans-Anordnung der nichtbenzoiden Doppelbindungen gebildet wird. Das Modell dieser Verbindung läßt erkennen, daß es hier sehr leicht zu einer transannularen Reaktion zu II kommen kann, wobei die relative Anordnung der Atome nur wenig geändert wird. Der Mechanismus und die Frage der

Reversibilität dieser Umlagerung werden z.Zt. noch näher untersucht.

Auffallend ist, daß die Massenspektren der Verbindungen I und II so außerordentlich ähnlich sind. Bei beiden Verbindungen ist der Molekelpeak ($P = 306$) der intensivste Peak des Spektrums. Die relativen Intensitäten für das durch Abspaltung eines Wasserstoffs entstehende Fragmentation der Masse 305 werden zwar verschieden gefunden, aber bezogen auf diesen ($P - 1$)-Peak sind die Intensitäten aller übrigen Fragmentationen nahezu gleich. Dies legt die Annahme nahe, daß I und II trotz ihrer unterschiedlichen Struktur durch Eliminierung eines einzigen Wasserstoffs ein identisches Fragmentation ergeben. Für den von hier aus für beide Verbindungen praktisch gleichen Abbauweg, in dem das in mehreren, zum Teil durch metastabile Peaks belegten Schritten entstehende Fragmentation der Masse 289 eine zentrale Stellung einnimmt, kann eine Strukturzuordnung noch nicht gegeben werden.

-
- 1) II.Mitt.: H.A.Staab und H.Bräunling, Tetrahedron Letters 1965, 45.
 - 2) E.Müller und G.Röscheisen, Chem.Ber. 90, 543 (1957).
 - 3) Y.Gaoni, A.Melera, F.Sondheimer und R.Wolovsky, Proc.Chem.Soc. [London] 1964, 397.
 - 4) W.H.Rodebush und I.Feldman, J.Amer.Chem.Soc. 68, 896 (1946).
 - 5) Berechnung von Dr.G.Ege, Heidelberg.
 - 6) Wir danken Herrn Dr.Jochims, Max-Planck-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, für die Aufnahme des 100 MHz-Spektrums.
 - 7) C.E.Johnson und F.A.Bovey, J.Chem.Phys. 29, 1012 (1958).
 - 8) K.Tori, Y.Takano und K.Kitahonoki, Chem.Ber. 97, 2798 (1964).