

ZUR KONJUGATION IN MAKROCYCLISCHEN BINDUNGSSYSTEMEN IV ¹⁾:

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON

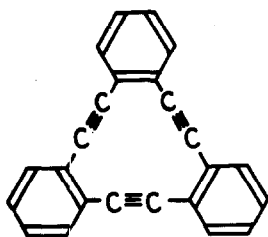
1:2,5:6,9:10-TRIBENZO-CYCLODODEKA-1.5.9-TRIEN-3.7.11-TRIIN

Heinz A. Staab und Fritz Graf

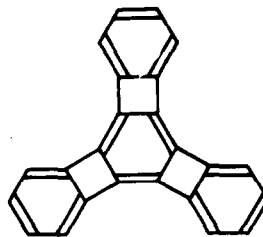
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 14 December 1965)

In Verbindung mit anderen Untersuchungen über die Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen ¹⁻³⁾ war das spannungsfreie und völlig ebene 1:2,5:6,9:10-Tribenzo-cyclododeka-1.5.9-trien-3.7.11-triin (I) von besonderem Interesse. Bei dieser Verbindung ergab sich weiter die Frage, ob hier Eigenschaften gefunden würden, die auf eine Änderung des Elektronensystems durch Überlappung der in der Ringebene gelegenen π -Orbitale der drei Dreifachbindungen zurückgeführt werden könnten. Außerdem interessierte I als ein Modellsystem für die durch Übergangsmetallverbindungen katalysierte cyclisierende Trimerisierung von Acetylenen; denn einerseits sind bei dieser Verbindung die drei Dreifachbindungen in einer der Cyclisierung entsprechenden Anordnung festgelegt, andererseits sollte aber die Cyclisierung zu II, die der Trimerisierung des Diphenylacetylen zu Hexaphenylbenzol formell ganz analog wäre, wegen der Ringspannung der drei Vierringe in II energetisch sehr viel ungünstiger sein.



I

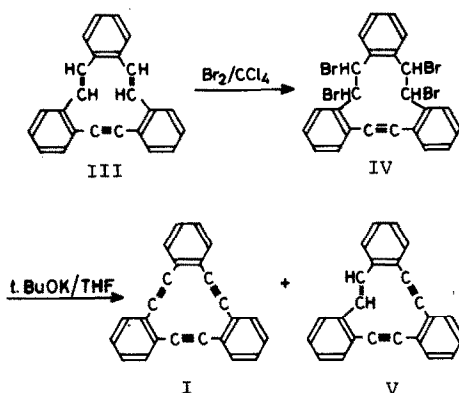


II

Über eine zu I analoge Verbindung, bei der jedoch zwischen die aromatischen Ringe nicht jeweils eine, sondern zwei Dreifachbindungen eingeschoben sein sollten, war vor einigen Jahren berichtet worden ⁴⁾, doch hat sich die ursprünglich angenommene Struktur später als unrichtig erwiesen ⁵⁾.

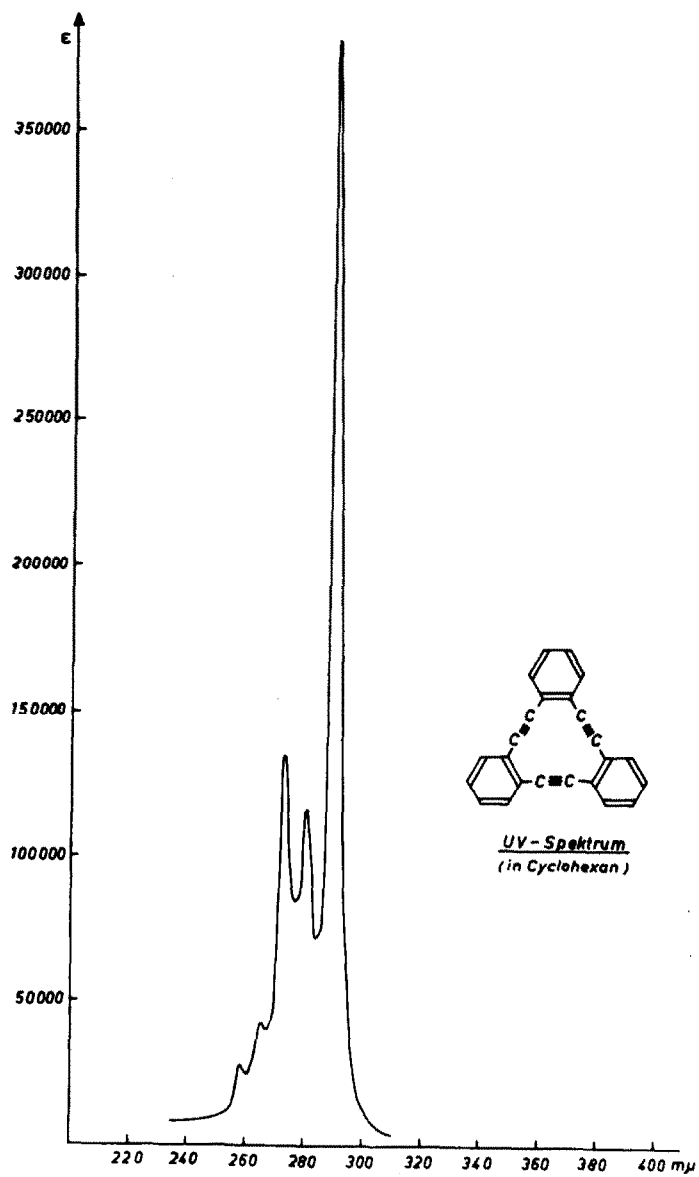
Zur Darstellung von I wurde 2.2'-Dimethyldiphenylacetylen (aus 2-Jodtoluol und 2-Methylphenyl-acetylen-kupfer, 90% Ausb.) mit N-Bromsuccinimid zum Bis-(2.2'-brommethylphenyl)-acetylen (Schmp. 127-128^o; 35% Ausb.) umgesetzt; das daraus mit Triphenylphosphin erhaltene zweifache Phosphonium-Salz (Schmp. 316-318^o u. Zers.; quant. Ausb.) wurde mit Phenyllithium in Tetrahydrofuran in das Di-ylid überführt und einer doppelten Wittig-Reaktion mit Phthalaldehyd unterworfen. Die Chromatographie der Reaktionsprodukte (Al₂O₃, Methylenchlorid/Petroläther 1:3) ergab in überraschend hoher Ausbeute (43%) das 1:2,5:6,9:10-Tribenzo-cyclo-dodeka-1.3.5.7.9-pentaen-11-in (III, Schmp. 203-204.5^o). Aus dem IR-Spektrum geht hervor, daß bei III die beiden nicht-benzoiden Doppelbindungen in trans,trans-Anordnung vorliegen. Neben III

wurde in 8% Ausb. ein Isomeres vom Schmp. 123-124.5° erhalten, dem die cis,trans-Struktur zukommt. Die Struktur beider Verbindungen ist sichergestellt durch Analyse, Massenspektrum (M^+ :304) und katalytische Hydrierung (Pd/Kohle, 20°C, Benzol), bei der aus beiden Verbindungen in nahezu quantitativen Ausbeuten 1:2,5:6, 9:10-Tribenzo-cyclododeka-1.5.9-trien ¹⁾ entsteht. (Der Versuch der partiellen Hydrierung von III mit Lindlar-Katalysator führte übrigens nicht zu dem inzwischen auf anderem Wege dargestellten Tribenzo-cyclododekahexaen ¹⁾, sondern zu einem Produkt vom Schmp. 153-154.5°, das nach Aussage des Massenspektrums zwei weitere Wasserstoffatome enthält und offenbar durch Weiterhydrierung des primär entstandenen Tribenzo-cyclododekahexaens mit der sterisch ungünstigen cis,trans,trans-Anordnung der nicht-benzoiden Doppelbindungen gebildet wird.) Die Bromierung von III führt unter selektiver Addition an die beiden Doppelbindungen zum Tetrabrom-Derivat IV (Schmp. 284.5-286° u.Zers.; 77%). Der Versuch der HBr-Eliminierung mit Kalium-tert.butanolat in Tetrahydrofuran ergab in 89% Ausb. eine Substanz, die nach der massenspektrometrischen Analyse das Triin I nur im Verhältnis 1:3 neben dem durch konkurrierende Debromierung entstandenen V ⁶⁾ enthielt. Aus diesem Gemisch ließ sich durch zweimalige Wiederholung der Bromierung und Eliminierung in fast quantitativer Ausbeute I als sehr stabile, in gelben Blättchen kristallisierende Verbindung vom Schmp. 214.5-216° erhalten (1:1-Pikrat: orangefarbene Nadeln vom Schmp. 210-213° u.Zers.). Außer durch Analyse, Massenspektrum und die unten angegebenen spektroskopischen Daten ist die Struktur auch hier wieder durch katalytische Hydrierung zum 1:2,5:6, 9:10-Tribenzo-cyclododeka-1.5.9-trien gesichert.



Das NMR-Spektrum von I enthält nur ein A_2B_2 -System im normalen aromatischen Bereich (zentriert um $\tau = 2.75$). Im linienarmen IR-Spektrum tritt bei 2208 cm^{-1} eine schwache Dreifachbindungs-Absorption auf; im Raman-Spektrum ist die totalsymmetrische $C\equiv C$ -Valenzschwingungs-Bande bei 2221 cm^{-1} die weitaus intensivste Absorption ⁷⁾. Diese Daten sprechen dafür, daß sich I wie ein im wesentlichen ungestörtes Diarylacetylen-System verhält.

Das UV-Spektrum von I (Abb.) ist durch eine ungewöhnlich scharfe und intensive Bande bei $290 \text{ m}\mu$ charakterisiert, die bei einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 370.000$ eine Halbwertsbreite von nur 4 bis $5 \text{ m}\mu$ hat. Die nach der kurzwelligen Seite anschließenden Absorptionen gehören zweifellos als Schwingungsteilbanden zu dem $O \rightarrow O$ -Übergang bei $290 \text{ m}\mu$. Eine sehr ausgeprägte Schwingungsstruktur war bei der extremen Starrheit dieser Verbindung,



die auch stark fluoresziert, zu erwarten. Eine sehr viel schwächere und ebenfalls strukturierte Vorbande liegt bei 342 m μ ($\epsilon = 6.000$).

Das ESR-Spektrum des Radikalanions von I, das aus I mit Natrium in Dimethoxy-äthan erhalten wird, zeigt erwartungsgemäß entsprechend den vorhandenen zwei Gruppen von je sechs äquivalenten Protonen sieben Liniengruppen, von denen jede nochmals zu einem Septett aufgespalten ist ⁸⁾. Bemerkenswert ist dabei die große Differenz zwischen den beiden Kopplungskonstanten ($a_1 = 1.34$, $a_2 = 0.092$ Gauss), die mit den nach der HMO-Methode berechneten Spindichten ⁹⁾ nicht in Übereinstimmung ist.

Versuche zur thermischen und photochemischen Isomerisierung I \rightarrow II hatten bisher keinen Erfolg. Die Untersuchung der Komplexbildung von I mit Übergangsmetallen, die im Zusammenhang mit der Diskussion der Übergangszustände bei der cyclisierenden Trimerisierung von Acetylenen Interesse hat, ist im Gange.

-
- 1) III.Mitt.: H.A.Staab, F.Graf und B.Junge, Tetrahedron Letters (voranstehend).
 - 2) H.A.Staab und F.Binnig, Tetrahedron Letters, 1964, 319.
 - 3) H.A.Staab und H.Bräunling, Tetrahedron Letters 1965, 45.
 - 4) G.Eglinton und A.R.Galbraith, Proc.Chem.Soc. [London] 1957, 350.
 - 5) O.M.Behr, G.Eglinton, A.R.Galbraith und R.A.Raphael, J.Chem.Soc. [London] 1960, 3614.
 - 6) Das NMR-Spektrum von V ist insofern bemerkenswert, als die

Protonen der in trans-Anordnung vorliegenden nicht-benzoiden Doppelbindung infolge des Anisotropieeffektes der beiden benachbarten Dreifachbindungen bei noch niedrigerer Feldstärke ($\tau = 1.34$, in CDCl_3) absorbieren als die aromatischen Protonen.

- 7) Wir danken Herrn Dr. B. Schrader, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, für die Aufnahme des Raman-Spektrums von I.
- 8) H. Brunner, M. Rawitscher, K. H. Hausser und H. A. Staab, Tetrahedron Letters (in Vorbereitung).
- 9) Berechnet von Herrn Dr. G. Ege, Heidelberg.