

ÜBER STEREOISOMERE UND PHOTOCHEMIE DES
2.3;6.7;2'.3';6'.7'-TETRABENZO-HEPTAFULVALENS

A. Schönberg, U. Sotke und K. Praefcke

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 13 April 1968; received in UK for publication 22 April 1968)

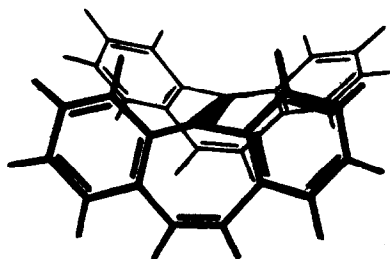
Im Zusammenhang mit der Photodehydrierung des Dixanthylens ¹⁾ haben wir uns mit dem 2.3;6.7;2'.3';6'.7'-Tetrabenz-heptafulvalen (1) beschäftigt, über das bezüglich seiner Darstellung und seiner physikalischen Daten in der Literatur widersprüchliche Ergebnisse vorliegen.

W. Treibs ²⁾ einerseits sowie E. D. Bergmann ³⁾ andererseits berichten, bei der Clemmensen-Reduktion des 2.3;6.7-Dibenz-suberen-(4)-ons-(1) (2) das Tetrabenz-heptafulvalen (1) erhalten zu haben, dessen Schmelzpunkt in der einen Arbeit ²⁾ mit "etwa 250°" ⁴⁾ und in der anderen ³⁾ mit 281° ⁵⁾ angegeben wird.

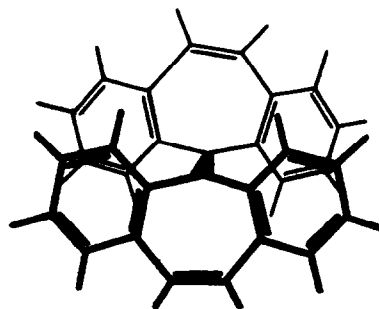


Wir sind der Ansicht, daß diese in der Literatur beschriebenen Formen von (1); nicht existieren. Eine soeben erschienene Mitteilung ⁶⁾, die die räumliche Struktur von 1 zum Inhalt hat, veranlaßt uns, Teile unserer unabhängig erarbeiteten Resultate bekanntzugeben.

Wie Dreidringmodelle zeigen, sind die siebengliedrigen Ringe in 1 und z. B. in Dibenz-suberenon (2) nicht eben, sondern gewinkelt und liegen in der Bootform vor. Aufgrund dieser Raumverhältnisse in den beiden Molekülhälften von 1 sind von 1 zwei Stereoisomere (1a und 1b) möglich ⁷⁾, die wir als syn- bzw. anti-Form bezüglich der zentralen, tetrasubstituierten Doppelbindung bezeichnen.



1a, syn, Schmp. 255°



1b, anti, Schmp. 332°

Wir sind der Meinung, beide Isomere als farblose Körper kristallin und analysenrein zu besitzen.

Das niedriger schmelzende Isomere haben wir selektiv nach zwei Methoden ⁸⁾ in guten Ausbeuten erhalten. In beiden Fällen beträgt der Schmelzpunkt 255°, die IR-Spektren sind identisch, eine Mischprobe der nach beiden Wegen hergestellten Kohlenwasserstoffe zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

Die höher schmelzende Form (Schmp. 332°) haben wir aus der niedriger schmelzenden Form (Schmp. 255°) durch 1/2 stündiges Erhitzen in Substanz auf 250-270° (Badtemp.) nach mehrfachem Umlösen aus Benzol in 75-proz. Ausbeute erhalten.

Von beiden Isomeren liegen IR-, MS-, NMR- und UV-Spektren vor. Die IR-Spektren sind verschieden. Die Massenspektren beider Isomeren zeigen den Molekülpeak bei 380. Erwartungsgemäß sind die NMR-Spektren ⁹⁾ ungleich. Die UV-Spektren ¹⁰⁾ unterscheiden sich wenig in der Lage der Maxima jedoch erheblich in der Extinktion.

Vornehmlich aus den NMR- und UV-Spektren halten wir es für wahrscheinlich, daß es sich bei den von uns erstmalig in Substanz isolierten Isomeren um Stereoisomere von 1, d. h. um die syn-Form (1a, Schmp. 255°) und anti-Form (1b, Schmp. 332°) handeln dürfte. Am Modell sieht man, daß die Überführung der einen Form in die andere entweder durch Drehung einer Molekülhälfte um die entkoppelte zentrale, tetrasubstituierte Doppelbindung oder durch Umklappen eines bootförmigen Siebenringes denkbar ist. Im letzteren Falle zeigen die vier H-Atome in peri-Stellung zur zentralen, tetrasubstituierten Doppelbindung räumlich starke Behinderung. Beide Theorien erklären die relative Stabilität der zwei Isomeren.

Die Oxidation beider Isomeren mit Chromsäure/Eisessig liefert (wie auch bei 2.3;6.7-Dibenzsuberon-(1) ¹¹) Anthrachinon (Ausbeute: 73 %).

Beide Isomere geben in 80-proz. Ausbeute das gleiche, in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Photoprodukt ¹²) als farblose Kristalle: Schmp. 327°; Zusammensetzung aufgrund der Analyse und einer osmometrischen MG-Bestimmung: (C₃₀H₂₀)₂. In der Schmelze zerfällt es wieder, und zwar in das hochschmelzende Ausgangsisomere. Das NMR-Spektrum dieses Photoproduktes ist verschieden von denen der beiden Ausgangsisomeren. Das Photoprodukt bleibt gegenüber Chromsäure/Eisessig unverändert

Ein detaillierter Bericht über unsere Untersuchungen mit weiteren Ergebnissen ist in Vorbereitung.

LITERATURVERZEICHNIS UND HINWEISE

- 1) A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. 98, 2539 (1965).
- 2) W. Treibs und H.-J. Klinkhammer, Chem. Ber. 84, 671 (1951).
- 3) E. D. Bergmann, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, M. Mayot, M. A. Pullmann und B. Pullmann, Bull. Soc. chim. France 1951, 697.
- 4) Loc. cit. ²). Hier wird gesagt, daß der so synthetisierte Kohlenwasserstoff 1 mit geringen Mengen pinakonartiger Verbindungen verunreinigt ist, die nicht restlos zu entfernen waren.
Wir haben den Versuch wie beschrieben ²) wiederholt und einen farblosen Körper (UV: $\lambda_{\text{Max.}}$ 300 m/ μ in Dioxan) erhalten, der sich aufgrund eines Dünnschichtchromatogramms als Gemisch aus zwei Stoffen erwiesen hat, von denen keiner das Äthylen 1 zu sein scheint. Die eine dieser Substanzen ist offensichtlich das Dihydroprodukt: 1.1'-Bis[2.3;6.7-dibenzsuberen-(4)-yl], vgl. S.-I. Murahashi, I. Moritani und M. Nishino, J. Amer. chem. Soc. 89, 1257 (1967).
- 5) Loc. cit. ³). In dieser Arbeit wird betont, daß 1 auch noch nach einem zweiten Verfahren, und zwar aus dem nicht näher charakterisierten Keto-chlorid von 2: 1.1-Dichlor-2.3;6.7-dibenzsuberen-(4) - bei 160° aus 2 mit PCl₅ erhalten - über das 1.1'-Bis[1-Chlor-2.3;6.7-dibenzsuberen-(4)-yl] mit Kupferbronze in siedendem Cumol darstellbar sein soll. Schmelzpunkt

des so erhaltenen Produktes: 278°. Eine Mischschmelzprobe mit dem bei 281° schmelzenden Körper wird nicht publiziert.

Kritik dieser Arbeit siehe bei J. J. Looker, J. org. Chemistry 31, 3599 (1966), danach ist von den Autoren ³⁾ anstelle des Ketochlorides von 2 das Isomere: 1,5-Dichlor-2,3;6,7-dibenz-suberen-(4) eingesetzt worden. Die bei 278° schmelzende Verbindung dürfte demnach nicht die Konstitution von 1 besessen haben.

Inzwischen hat E. D. Bergmann in einem Übersichtsreferat: Chem. Rev. 68, 41 (1968), dort S. 74 aufgrund unveröffentlichter Versuche von ihm selbst erklärt, daß die Clemmensen-Reduktion von 2 zu einem Dihydroprodukt von 1 führt.

- 6) E. D. Bergmann, M. Rabinovitz und I. Agranat, Chem. Commun. 1968, 334, Heft 6.
 - 7) Bereits E. D. Bergmann et al. ⁶⁾ berichten, daß von 1 a priori wegen dessen Unebenheit zwei Konformationen, eine cisoid und eine transoid möglich sein sollten.
 - 8) Aus dem Ketochlorid: 1,1-Dichlor-2,3;6,7-dibenz-suberen-(4), dargestellt nach J. J. Looker, J. org. Chemistry 31, 3599 (1966), mit Kupferpulver in siedendem Toluol in 82-proz. Ausbeute, so wie nach einer ähnlichen Methode, die über das Thioketon: 2,3;6,7-Dibenz-suberen-(4)-thion-(1) - dargestellt nach A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. 101, 701 (1968) - läuft.
 - 9) Aufgenommen in CDCl₃ bei Raumtemp. mit dem Varian HA 100 Spectrometer. In beiden Fällen entspricht die integrierte Fläche der Resonanzsignale 20 Protonen.
 - 10) Aufgenommen in Dioxan mit dem Beckman-Recording-spectrophotometer DK 1: bei 255° schmelzendes Isomere: $\lambda_{\text{Max.}}$ 280.5 m/ μ (ϵ 18700); höher schmelzende Form: $\lambda_{\text{Max.}}$ 282 m/ μ (ϵ 29100).
 - 11) W. Treibs und H.-J. Klinkhammer, Chem. Ber. 83, 367 (1950), ebenso loc. cit. ²⁾.
 - 12) Bestrahlung während 12 Stdn. in Benzol unter Argon. Hg-Hochdrucklampe: Labortauchlampe Hanau 313 mit Hochdruckbrenner Q 81.
-