

EINE NEUE SYNTHESE DES Z,Z- UND E,E-TETRABENZO[a.c.g.i]CYCLODODECENS.

H.J.Bestmann* und W.Schaper.

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-852, Henkestr. 42.

(Received in Germany 18th August, 1975; received in UK for publication 2nd September, 1975)

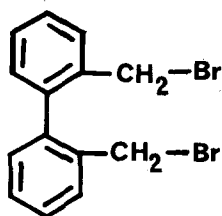
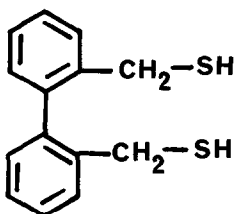
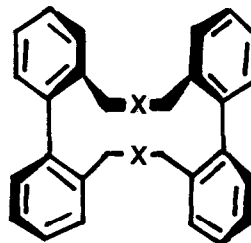
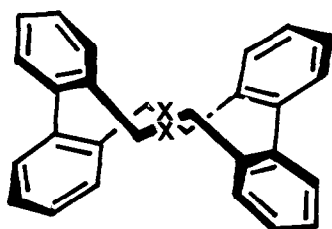
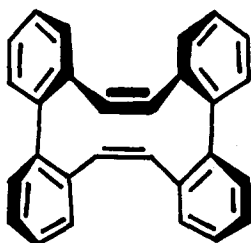
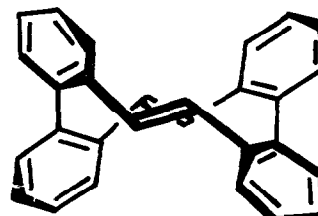
Vom Tetrabenz[a.c.g.i]cyclododecen wurden drei Isomere isoliert^{1,2)}, deren Strukturzuordnung auf röntgenographischem Wege erfolgte^{1d,3)}. Die bekannten Synthesen¹⁾ verlaufen mit sehr geringen Ausbeuten und überwiegend sterisch nicht einheitlich. Im Rahmen von Untersuchungen über Benzocyclopolyene^{2,4,5)} fanden wir einen stereoselektiven Zugang zu den Z,Z- und E,E-Isomeren 5 und 6.

Das Dibromid 1 setzt sich mit dem Bismercaptan 2⁶⁾ zum 14-gliedrigen cyclischen Bisthioäther um, von dem es eine Mesoform (R,S) 3a und ein Racemat (R,R + S,S) 4a gibt. Bei der Reaktion zwischen 1 und 2 entstehen beide Diastereoisomeren, wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, im Verhältnis 1:3 (Gesamtausbeute 60% d.Th.). Sie lassen sich durch fraktionierte Kristallisation bzw. chromatographisch an Kieselgel trennen. Das in geringer Menge gebildete Isomere 3a (Zuordnung vergl. unten) lagert sich beim Erwärmen in 4a um und zeigt daher keinen charakteristischen Schmp. 3a: ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.1 - 3.6 (m, 16 aromatische H); 6.45 (q, 8H, AB-System, J = 12 Hz, CH₂). 4a: Schmp. 231-233°C. ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.6 - 3.2 (m, 16 aromatische H); 6.65 (s, 8H, CH₂). Das Singulett wird in Benzol zu einem AB-System, zentriert bei τ = 6.65 (J = 12 Hz), aufgespalten.

Die Oxydation von 3a und 4a mit m-Chlorperbenzoesäure liefert die Bis-sulfone 3b und 4b (Ausbeute 90% d. Th.). 3b lagert sich wiederum beim Erhitzen ohne scharfen Schmp. in 4b um. 3b: ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.8 - 4.2 (m, 16 aromatische H) 5.9 (s, 8H, CH₂). 4b: Schmp. 345°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.9 - 4.2 (m, 16 aromatische H); 6.05 (q, 8H, AB-System. J = 14 Hz, CH₂).

Aus 3b entsteht durch Ramberg-Bäcklund-Reaktion in CCl₄/t-Butanol und KOH⁷⁾ in stereospezifischer Reaktion das Z,Z-Tetrabenz[a.c.g.i]cyclododecen 5 und aus 4b auf dem gleichen Wege das E,E-Isomere 6. Die IR und ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 5 und 6 sind mit denen authentischen Materials identisch. Die Mischschmp. zeigen keine Depression. Ausbeuten 65%.

Die Zuordnung der beiden aus 1 und 2 entstehenden Diastereomeren 3a und 3b erfolgt aufgrund der bekannten Stereochemie der Ramberg-Bäcklund-Reaktion⁸⁾, die den Schluß zuläßt, daß nur aus 3a über 3b 5 und aus 4a über 4b 6 entstehen kann.

123a: X=S3b: X=SO₂4a: X=S4b: X=SO₂56

Literatur:

- 1) a) G.Wittig, G.Koenig und K.Claub, Liebigs Ann.Chem. 593, 127 (1955); b) G.Wittig und A.Skipka, Liebigs Ann.Chem. 1973, 59; c) K.Grohmann, P.D.Howes, R.H.Mitchell, A.Monahan und F.Sondheimer, J.Org.Chem. 38, 808 (1973); d) I.Agranat, M.A.Kraus, E.D.Bergmann, P.J. Roberts und O.Kennard, Tetrahedron Lett. 1973, 1265.
- 2) Bei dem in 1.c. 1b angegebenen Z,Z-Isomeren vom Schmp.253°C handelt es sich tatsächlich um das Tetrahydro-phenanthrofluoranthen. Dipl.Arbeit W.Schaper Univ.Erlangen 1974. Über die Bildung und Strukturaufklärung dieser Verbindung werden wir gesondert berichten.
- 3) H.Irngartinger, Chem.Ber.105,2068 (1972); *ibid* 106,2786, 2796 (1973).
- 4) H.J.Bestmann und D.Ruppert, Angew.Chem. 80, 668 (1968); Angew.Chem.internat.Ed.7,637 (1968)
- 5) H.Burzlauff, U.Voll und H.J.Bestmann, Chem.Ber. im Druck.
- 6) A.Lüttinghaus, U.Hess und H.J.Rosenbaum, Z.Naturforschg.22b, 1296 (1967)
- 7) C.Y.Meyers, A.M.Malte und W.S.Matthews, J.Amer.Soc. 91, 7510 (1969); C.Y.Meyers, W.S. Matthews, A.I.McCollum und J.C.Bronca, Tetrahedron Lett. 1974, 1105.
- 8) Vergl. die Zusammenfassung L.A.Paquette, Accounts of Chem.Res. 1,209 (1968)