

$(C_6H_6)_n$ -KOHLENWASSERSTOFFE

EIGENSCHAFTEN UND DARSTELLUNG EINER HEXACYCLISCHEN $C_{18}H_{18}$ -VERBINDUNG

J. DAUB und U. ERHARDT*

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Received in Germany 24 July 1971; Received in the UK for publication 2 September 1971)

Zusammenfassung—Die Darstellung des hexacyclischen $C_{18}H_{18}$ -Kohlenwasserstoffs **2** wird beschrieben, und spektroskopische und chemische Eigenschaften dieser Verbindung werden untersucht. Aus den temperaturabhängigen NMR-Spektren geht hervor, dass die olefinischen Protonen $H^{6,7}$ und $H^{17,18}$ unterschiedlich durch das dynamische Gleichgewicht $2a \rightleftharpoons 2b$ beeinflusst werden. **2** fragmentiert bei 130° in Benzol und Tetracyclo(5.3.2.0^{2,5}.0^{6,8})dodeca-3,9,11-trien (**4**).

Abstract—The synthesis of the hexacyclic $C_{18}H_{18}$ -compound **2** and its spectroscopic and chemical properties are reported. By temperature-dependent NMR, protons $H^{6,7}$ and $H^{17,18}$ are shown to be differently influenced by the dynamic equilibrium $2a \rightleftharpoons 2b$. At 130° , **2** decomposes into benzene and tetracyclo(5.3.2.0^{2,5}.0^{6,8})dodeca-3,9,11-triene (**4**).

EINFÜHRUNG

Das Interesse an Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung $(C_2H_2)_n^1$, $n = 2, 3, \dots$ resultiert aus den zahlreichen Strukturmöglichkeiten dieser Verbindungen und den dadurch möglichen Umlagerungsreaktionen. Neben den Grundzustandseigenschaften wurden bisher hauptsächlich Isomerisierungs- und Automerisierungsreaktionen untersucht. Übergänge zwischen Verbindungsklassen mit verschiedenem n wurden weniger ausführlich bearbeitet. Wir untersuchen Kohlenwasserstoffe, die sowohl isomerisieren als auch fragmentieren können. Als Modellreihe für diese Untersuchungen sollten sich besonders $(C_6H_6)_n$ -Verbindungen eignen.

Der elektronische Aufbau macht Benzol zum tiefsten Energieminimum der Verbindungsklasse $n = 1^2$ und zu einer guten Abgangsgruppe. Die "Auswahlregel" für die Abspaltbarkeit von Benzol verlangt das Vorliegen der Strukturelemente **1a**



1a

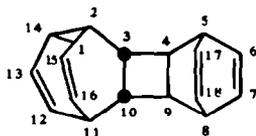


1b

oder **1b**. Synchron ablaufende cis-Eliminierungen sind thermisch bei **1a** und photochemisch bei **1b** symmetriee erlaubt.³ Thermische Abspaltungen aus **1a**⁴ und photochemische Abspaltungen aus **1b**⁵ sind bekannt.

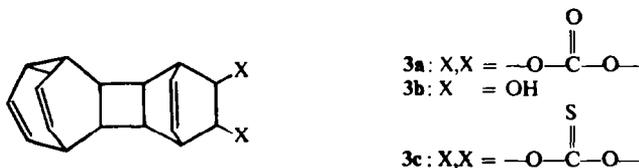
* Teil der Diplomarbeit U. Erhardt, Universität Stuttgart (1971)

Hexacyclo(9.3.2.2^{3,8}.0^{2,14}.0^{3,10}.0^{4,9})octadeca-6,12,15,17-tetraen (2) ein (C₆H₆)₃-Kohlenwasserstoff enthält das Strukturelement 1a, ausserdem die thermisch labile Homotropiliden-Struktur. Im folgenden sind Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung beschrieben.

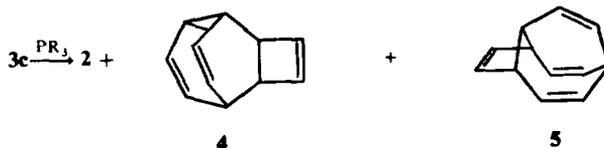


2

Darstellung und spektropische Eigenschaften. Als Ausgangsmaterial für 2 dient 3a, das aus Vinylencarbonat und Cyclooctatetraen hergestellt wird.⁶ Aus 3b entsteht mit Thiocarbonyldiimidazol 3c.



Bei der Desulfrierung-Decarboxylierung mit Phosphorverbindungen unterschiedlicher Nukleophilie ergeben sich verschiedene Reaktionsabläufe.⁷ Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



Mit den für die Desulfrierung üblicherweise verwendeten Phosphiten kann 2 nicht dargestellt werden. Mit Trimethylphosphit findet keine Reaktion statt. Die Strukturen der bei der Umsetzung mit Triäthylphosphit erhaltenen Kohlenwasserstoffe Tetracyclo[5.3.2.0^{2,5}.0^{6,8}]dodeca-3,9,11-trien (4)⁸ und Tricyclo[5.3.2.0^{4,8}]dodeca-2,5,9,11-tetraen (5)⁹ sind durch Spektrenvergleich gesichert worden.*

TABELLE 1. UMSETZUNG VON 3c MIT PHOSPHORVERBINDUNGEN

| R | Reaktions- temperatur | Reaktions- dauer Stdn. | 2 | Ausbeute % 4 | 5 |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----|-----------------|----|
| —OCH ₃ | 110° | 60 | — | — | — |
| —OC ₂ H ₅ | 165° | 36 | — | 57 | 43 |
| —n—C ₄ H ₉ | 110° | 96 | 12 | — | — |

* Wir danken Herrn Prof. Schröder für Vergleichsspektren

Verbindung **2**, die bei der Umsetzung mit Tributylphosphin entsteht, konnte in analysenreiner Form isoliert werden.

Folgende spektroskopischen Methoden beweisen die Struktur von **2**. Das Massenspektrum* ergibt einen Molekularpeak bei $m/e = 234$. Die charakteristische UV-Absorption des Homotropiliden-Teils liegt bei 232 nm. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die τ -Werte stimmen überein mit Verbindungen ähnlicher Struktur. Wegen der Homotropilidenstruktur sind die NMR-Spektren temperaturabhängig.

TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (τ -WERTE IN PPM) VON **2**^a

| T (°C) | H ^{6,7} | H ^{17,18} | H ^{13,15} | H ^{12,16} | H ^{1,14} | H ^{5,8} | H ^{3,4,9,10} | H ² | H ¹¹ |
|--------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| + 30 | 3.89 | 3.75 | 4.3 4.45 | ~6.45 | ~6.45 | ~6.45 | ~8.2 | ~8.2 | ~8.2 |
| -102 | 3.85 | 3.70 | ~4.3 | ~4.3 | ^b | 6.5 | 8.1 8.4 | ^b | ~7.7 |

^a in CS₂

^b τ nicht genau bestimmbar

Für die einzelnen Protonenpaare werden je nach der Differenz der chemischen Verschiebungen im stationären Zustand verschiedene Koaleszenzpunkte gemessen. Der Koaleszenzpunkt für H^{1,12,14,16} liegt bei höherer Temperatur als der für H^{3,4,9,10}.

Isomerisierungen und Fragmentierungen. NMR-Spektren, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen, ermöglichen Aussagen über die Automerisierung **2a** \rightleftharpoons **2b**.



Insbesondere kann durch die Strukturierung des Moleküls der Einfluss des fluktuierenden Homotropilidens auf entferntere Protonen untersucht werden. Abbildung 1 zeigt die NMR-Spektren der olefinischen Protonen H^{6,7} und H^{17,18} bei verschiedenen Temperaturen.

Die räumliche Ausdehnung der Anisotropie des dynamischen Gleichgewichts **2a** \rightleftharpoons **2b** reicht bis zu den 6 Bindungen entfernteren olefinischen Protonen. Bei schneller Valenzisomerisierung sind die Protonen einer C—C-Doppelbindung in enantiomer Umgebung¹⁰ und müssen daher als isochrone Protonen¹¹ gleiche chemische Verschiebung besitzen. Mit der Verminderung der Austauschgeschwindigkeit im Gleichgewicht **2a** \rightleftharpoons **2b** kann durch das NMR-Spektrum die unterschiedliche Anisotropie von Cyclopropanen und Doppelbindungen festgestellt werden.

* Wir danken Herrn W. Blum, Fa.Finnigan, München, für die Aufnahme der Massenspektren

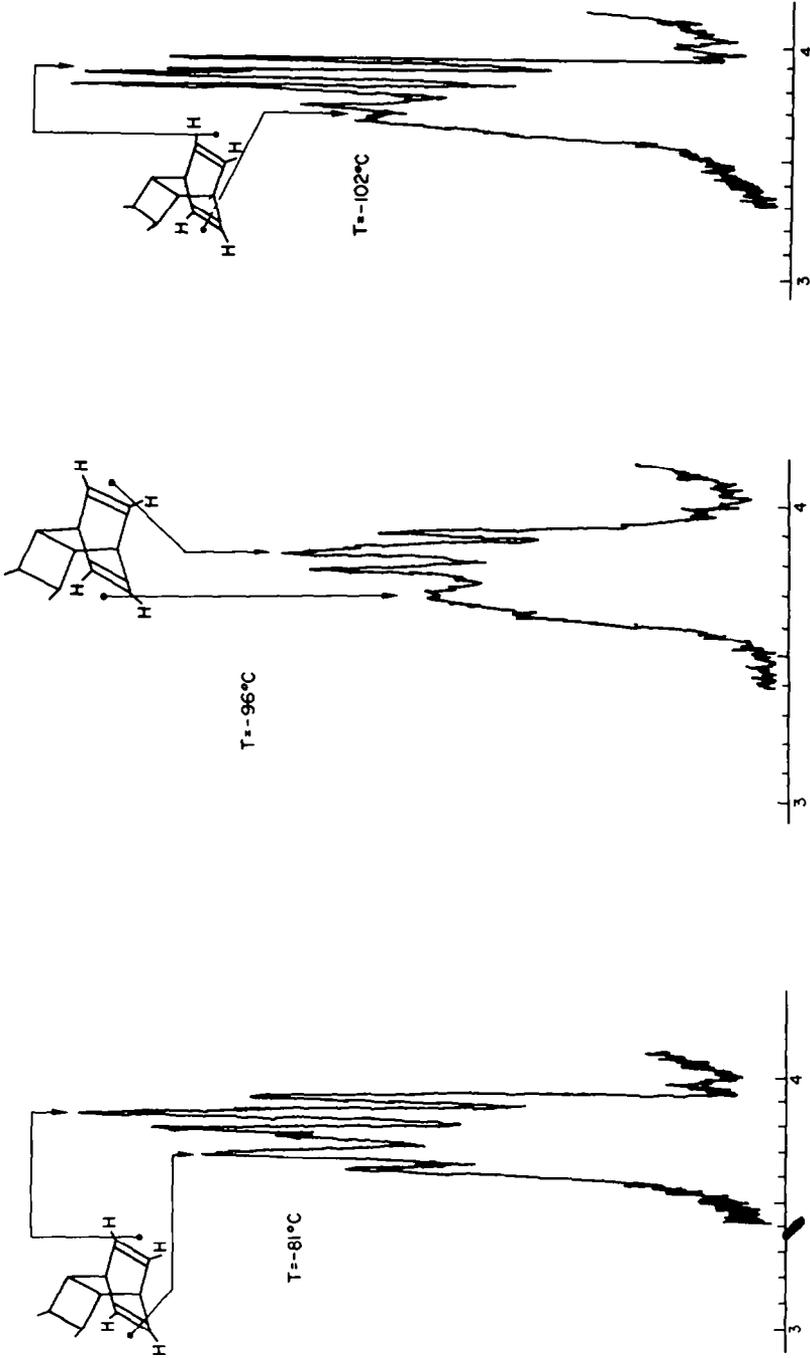
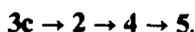


ABB 1. NMR-Spektren von $\text{H}^{6,7}$ und $\text{H}^{17,18}$ bei verschiedenen Temperaturen

Die unterschiedliche Beeinflussung der beiden Doppelbindungen dürfte auf die richtungs- und entfernungsabhängige Wirkung der Anisotropie von Cyclopropan und Doppelbindung zurückzuführen sein. Aus Molekülmodellen ergibt sich, dass $H^{17,18}$ direkt über der Homotropiliden-Ebene liegen. Diesen Protonen muss also die Absorption bei $\tau = 3.75$ ppm zugeordnet werden.

Über 100° beginnt sich **2** merklich zu zersetzen. Dabei spaltet sich bei 130° in einer Halbwertszeit von 32 Stdn.* quantitativ Benzol ab. Ausserdem entsteht Tetracyclo-(5.3.2.0^{2,5}.0^{6,8})dodeca-3,9,11-trien (**4**), das bereits Schröder aus einem Derivat von **2** dargestellt hat.⁸ Eine Isomerisierungsreaktion kann nicht beobachtet werden.

Für die Umlagerung von **4** in **5**⁹ finden wir eine Halbwertszeit von ca 35 Stdn.* Damit ergibt sich für die Bildung von **4** und **5** aus **3c** und Triäthylphosphit folgende Reaktionsfolge:



EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer Finnigan 1015/SL, die UV-Spektren mit einem CARY-Absorptionsspektrometer und die NMR-Spektren mit einem VARIAN-A-60-Protonenresonanz-Spektrometer aufgenommen. Zur Temperaturregelung im VARIAN-A-60 diente ein VARIAN-V-6404-Heizeinsatz im Probenkopf. Für die Temperatureichung wurde Methanol benützt.¹³ Die Gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten mit einem VARIAN-Gaschromatographen 1200 mit Helium als Trägergas und einer Se-30-auf-Chromosorb-G-Kolonnen.

Darstellung von 3c. 6.12 g (34.4 mMol) Thiocarbonyldiimidazol werden in 200 ml absol. Toluol mit 9.22 g (34.4 mMol) Glykol **3b** eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Toluols bleiben 15.3 g eines Feststoffes zurück. Säulenchromatographische Trennung (Kieselgel Merck, 0.05-0.2 mm, Chloroform) ergibt 7.98 g Thiocarbonat **3c**, Schmp. 270° (Umkristallisiert Aceton/Chloroform 1:1). [$C_{19}H_{18}O_2S$ (310.4) Ber: C, 73.53; H, 5.85; S, 10.31. Gef: C, 73.40; H, 5.81; S, 10.07%].

Reaktion von 3c mit Triäthylphosphit. 4.2 g Thiocarbonat **3c** werden mit 30 ml Triäthylphosphit 36 Stdn. rückflussgekocht, anschliessend mit 45 ml 50proz. wässriger Kalilauge bei 50° verseift. Nach Zugabe von Wasser und Extraktion mit Hexan erhält man 3.88 g eines öligen Rückstandes. Säulenchromatographische Auftrennung (Hexan) ergeben quantitativ **4** und **5**. Nach der Integration der beiden Peaks des Gaschromatogramms ist das Verhältnis **4:5** = 5.7:4.3.

Darstellung von 2. 5 g (16.1 mMol) Thiocarbonat **3c** werden mit 10 ml Tributylphosphin in 100 ml absol. Toluol 96 Stdn. auf 110° erhitzt. Anschliessend wird das Toluol abdestilliert und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert. Die 1. Fraktion (Hexan) besteht aus Tributylphosphin und **2**, die 2. Fraktion (Chloroform) enthält 4 g (80% d.Th.) des eingesetzten Thiocarbonats **3c**. Die erste Fraktion wird mit Äther versetzt und mit 50proz. Essigsäure ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Phase erhält man 92 mg (12%) **2**, Schmp. 106° . [$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber: C, 92.26; H, 7.74. Gef: C, 92.19; H, 7.79%].

Wir danken Herrn Prof. Bredereck für die Förderung dieser Arbeiten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und der BASF für eine Sachspende.

LITERATUR

- ¹ Übersicht und systematische Zusammenstellung: A. T. Balaban, *Rev. Roum. de Chimie* **11**, 1097 (1966); J. Lederberg, Stanford University, unveröffentlicht; wir danken Herrn Prof. R. Hoffmann, Cornell University, für die Überlassung eines Manuskripts
- ² N. C. Baird und M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 352 (1969)
- ³ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Ibid.* internat. Edit. **8**, 781 (1969)
- ⁴ I. Fleming und E. Wildsmith, *Chem. Comm.* 223 (1970) und dort zitierte Literatur

* NMR-spektroskopisch bestimmt

- ⁵ vgl. G. Schröder, *Chem. Ber.* **97**, 3140 (1964)
- ⁶ J. Daub und V. Trautz, *Tetrahedron Letters* 3265 (1970)
- ⁷ E. J. Corey, F. A. Carey und R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 934 (1965)
- ⁸ G. Schröder, *Chem. Ber.* **97**, 3131 (1964)
- ⁹ J. N. Labows, Jr., J. Meinwald, H. Röttele und G. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 612 (1967)
- ¹⁰ K. Mislow, M. Raban, *Topics in Stereochemistry* **1**, 1 (1967)
- ¹¹ A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford (1961)
- ¹² A. L. van Geet, *Analyt. Chem.* **42**, 679 (1970)