

Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XXIX¹⁾

Synthese und Eigenschaften von Benzo[18]annulen

Heinz A. Staab*, Ute E. Meissner und Annelies Gensler

Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 5. März 1979

Benzo[18]annulen (**1**), in dem Benzol und [18]Annulen als besonders typische Strukturen benzoider und nicht-benzoider aromatischer Systeme anelliert sind, wurde ausgehend von **2** über **3**, **4** (oder **5**), **6** und **7** synthetisiert. Spektroskopische Eigenschaften von **1** wurden unter dem Gesichtspunkt der Störung der Annulen-Konjugation durch die Benzo-Anellierung untersucht. ¹H-NMR-Spektren zeigen für **1** im Vergleich zu **7**, der direkten Vorstufe ohne makrocyclische Konjugation, eine starke Hochfeld-Verschiebung für die inneren Protonen und eine Tieffeld-Verschiebung für die äußeren Protonen; dies beweist die Diatropie des [18]Annulen-Systems in **1**.

Conjugation in Macrocyclic Systems, XXIX¹⁾

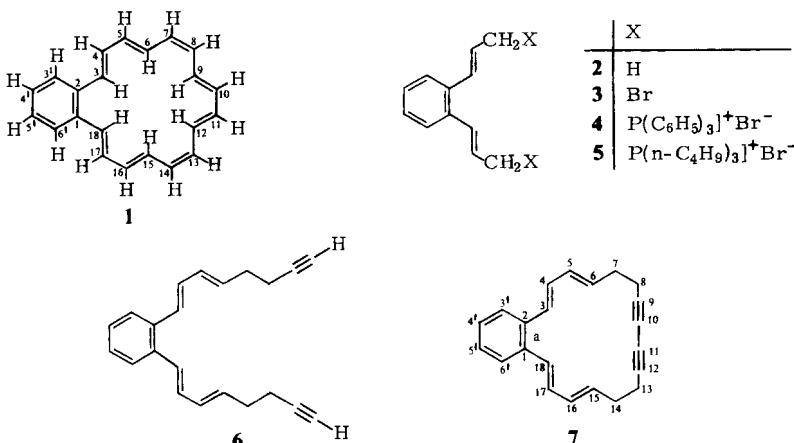
Synthesis and Properties of Benzo[18]annulene

Benzo[18]annulene in which benzene and [18]annulene, as especially typical structures of benzenoid and non-benzenoid systems, are anellated was synthesized starting from **2** via **3**, **4** (or **5**), **6**, and **7**. Spectroscopic properties of **1** were studied under the aspect of the perturbation of the annulene conjugation by benzo-anellation. ¹H NMR spectra show for **1** in comparison with **7**, the immediate precursor without macrocyclic conjugation, a strong high-field shift for the internal protons and a down-field shift for the external protons, and thus prove the diatropicity of the [18]annulene system in **1**.

Wie in der voranstehenden Arbeit über benzo-anellierte [14]Annulene ausgeführt wurde¹⁾, interessierten uns Bindungssysteme, bei denen die Störung einer makrocyclischen Annulen-Konjugation durch Anellierung mit benzoiden Einheiten bestimmt werden kann. Unser besonderes Ziel war dabei, dieses Problem an Verbindungen mit einer Kombination möglichst typischer Strukturelemente der benzoiden und nicht-benzoiden Aromaten-Reihen und unverfälscht durch andere Effekte (wie sterische Hinderung der Koplanarität, Störungen durch Dreifachbindungen im Annulen-Teil oder durch Substituenteneffekte) zu untersuchen. Diesen Ansprüchen genügt Benzo[18]annulen (**1**) in optimaler Weise; denn hier ist Benzol selbst als einfachstes Strukturelement aller benzoiden Systeme mit [18]Annulen verknüpft, das in der Annulen-Reihe die erste cyclisch-konjugierte Verbindung mit praktisch ebener, spannungsfreier Struktur ist und das daher als Paradebeispiel diatropen, makrocyclischer [4n + 2]Annulene gilt²⁾. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften von **1**³⁾.

Synthese von Benzo[18]annulen (1)

Das als Ausgangsprodukt für die 1-Synthese benötigte *trans,trans*-1,2-Di-1-propenylbenzol (**2**) war bereits durch doppelte Wittig-Reaktion aus Phthalodialdehyd und Ethyltriphenylphosphonium-bromid erhalten worden⁴⁾, wobei jedoch **2** an dem entstandenen *cis/trans*-Isomerengemisch nur einen Anteil von 19% neben 50% *cis,trans*- und 31% *cis,cis*-Isomeren hatte. Ging man jedoch bei der Wittig-Reaktion von 1,2-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dibromid⁵⁾ und Acetaldehyd aus (Natriumethylat, Ethanol, 0°C), so ließen sich im Isomerengemisch (71.5% Gesamtausb.) durch gaschromatographische Trennung und ¹H-NMR-Identifizierung 45% **2** neben 48.5% *cis,trans*-Isomeren und nur 6.5% der *cis,cis*-Verbindung nachweisen. Eine präparative Isomerentrennung war für den nächsten Reaktionsschritt nicht erforderlich, da sich nach Umsetzung des Isomerengemisches mit *N*-Bromsuccinimid *trans,trans*-1,2-Bis(3-brom-1-propenyl)benzol (**3**) ohne Schwierigkeiten rein erhalten ließ (40% Ausb.).



Durch Umsetzung von **3** mit Triphenylphosphan bzw. Tributylphosphan in siedendem Acetonitril entstanden die doppelten Phosphonium-Salze **4** und **5**. Die Wittig-Reaktionen von **4** und **5** mit 4-Pentinal⁶⁾ führten in beiden Fällen⁷⁾ zu *cis/trans*-Isomerengemischen, aus denen *trans,trans,trans,trans*-1,2-Di-1,3-octadien-7-inylbenzol (**6**) als sehr luft- und lichtempfindliche, nur unter Inertgas handhabbare Verbindung (17.5 bzw. 23% Ausb.) erhalten werden konnte. Die *all-trans*-Konfiguration der vier Doppelbindungen ist durch das 360-MHz-¹H-NMR-Spektrum eindeutig gesichert (Daten s. exp. Teil).

Die intramolekulare Cyclisierung von **6** durch oxidative Kupplung mit Kupfer(II)-acetat in Dimethylformamid^{8,9)} ergab 9,10,11,12-Tetrahydro-7,8,13,14-tetrahydrobenzocyclooctadecen (**7**; Annulen-Bezifferung wie in der Formel angegeben) in sehr befriedigender Ausbeute (47%). Für **7**, das als unmittelbare, aber noch nicht cyclisch-konjugierte Vorstufe zum Vergleich mit **1** wichtig ist, konnte das 360-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) durch Entkopplungsexperimente und Spektrensimulierung nahezu vollständig analysiert werden [δ = 2.34 (mc, 4 H, 8-,13-H), 2.43 (mc, 4 H, 7-,14-H), 5.90 (ABCDX₂, J_{CD} = 15.0, J_{DX} = 7.3, J_{BD} = 0.8 Hz; 2 H, 6-,15-H), 6.34 (ABCDX₂, J_{BC} = 10.5, J_{CX} = 1.0, J_{AC} = 0.8 Hz; 2 H, 5-,16-H), 6.45 (ABCDX₂, J_{AB} = 15.8 Hz; 2 H, 4-,17-H), 6.71 (ABCDX₂; 2 H, 3-,18-H), 7.19 (mc, AA'BB'; 2 H, 4'-,5'-H), 7.30 (mc, AA'BB'; 2 H, 3'-,6'-H)].

Durch prototrope Isomerisierung mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol/Benzol ließ sich 7 in das Benzo[18]annulen (Benzocyclooctadecen, 1) überführen, das chromatographisch von Neben- und Zersetzungprodukten abgetrennt und durch Kristallisation aus Ether als licht- und luftempfindliche rotbraune Kristalle rein erhalten werden konnte. Im Gegensatz zu Benzo[14]annulen¹⁾ gibt es wegen der Äquivalenz aller sechs cisoiden, für eine Benzo-Anellierung in Frage kommenden Bindungen des [18]Annulens nur ein einziges Strukturisomeres des Benzo[18]annulens, das bei der prototropen Umlagerung von 7 entstehen kann. Die ¹H-NMR-Daten (s. unten) beweisen die Struktur 1 für die erhaltene Verbindung. Durch katalytische Hydrierung entstand aus 1 das Hexadecahydrobenzocyclooctadecen¹⁰⁾, das unter den gleichen Bedingungen auch aus 7 erhalten worden war.

Spektroskopische Eigenschaften des Benzo[18]annulens (1)

Bei anderen benzo-anellierte Annulenen hatte sich gezeigt^{1, 9)}, daß die makrocyclische Konjugation nicht mit besonders auffallenden Veränderungen des Elektronenspektrums verbunden ist. Dies gilt auch für 1, wenn auch die Ausdehnung des Konjugationssystems im Vergleich zu den Vorstufen 6 und 7 mit einer deutlichen bathochromen Verschiebung der Lichtabsorption einhergeht [6: $\lambda_{\max} = 304$ nm (lg ϵ 4.53), 267 (4.58); 7: 298 (4.16), 263 (4.68); 1: 415 (3.89), 341 (4.81), in Cyclohexan].

Das ¹H-NMR-Spektrum von 1 (CS₂/[D₆]Aceton, 360 MHz)¹¹⁾ läßt auf den ersten Blick zwei weit getrennte Signalgruppen bei $\delta = 4.7$ –5.1 (6 H) und 6.5–8.1 (14 H) erkennen (Abb. 1). Aufgrund des Integrationsverhältnisses lag es nahe, die Gruppe bei hoher Feldstärke den 6 inneren Protonen und die Tieffeld-Gruppe den 14 äußeren Protonen zuzuordnen. Da sich das 360-MHz-Spektrum von 1 – mit Ausnahme des Multipletts bei $\delta = 6.8$ –7.0 (6 H) – in guter Annäherung als Spektrum 1. Ordnung auswerten ließ, war durch Entkopplungsexperimente eine direkte und sichere Zuordnung der meisten Signale möglich: $\delta = 4.75$ ('dd', 2 H, 9-,12-H), 4.80 (d, $J = 15$ Hz, 2 H, 3-,18-H), 4.95 ('dd', $J \approx 15$ und 10 Hz, 2 H, 6-,15-H), 6.64 ('dd', $J \approx 15$ und 6.3 Hz, 2 H, 5-,16-H), 6.8–7.0 (m, 6 H, 7-,14-H/8-,13-H/10-,11-H), 7.34 ('dd', $J \approx 15$ und 6.3 Hz, 2 H, 4-, 17-H), 7.40 (mc, 2 H, 4'-,5'-H) und 8.04 (mc, 2 H, 3'-,6'-H). Diese Daten bestätigen eindeutig, daß sich bei den Protonen aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen die beiden Gruppen der 6 inneren und der 14 äußeren Protonen unterscheiden lassen und daß demgegenüber die

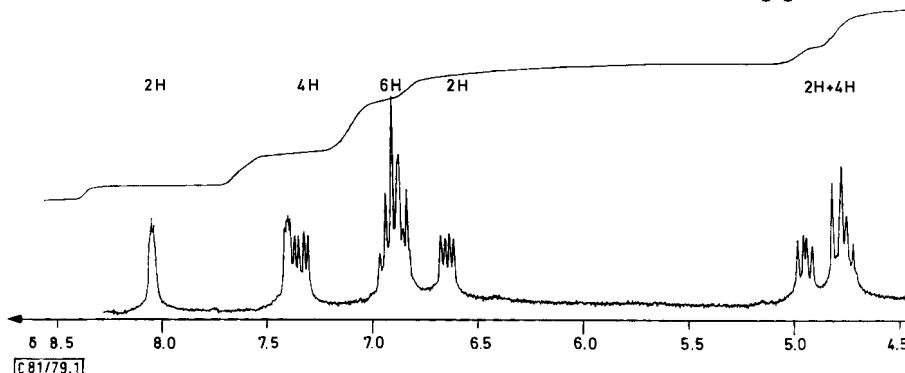


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von 1 (CS₂/[D₆]Aceton, 360 MHz)

Unterschiede zwischen „aromatischen“ und „olefinischen“ Protonen in der Gruppe der äußeren Protonen weitgehend zurücktreten. Abb. 2 gibt die Hoch- und Tieffeldverschiebungen im Vergleich zu entsprechenden Protonen der nicht cyclisch-konjuguierten Vorstufe **7** an. Dieser Vergleich zeigt, daß die Absorption der inneren Protonen von **1** beträchtlich nach höherer Feldstärke, die der äußeren Protonen – wenn auch weniger stark – nach tieferer Feldstärke verschoben ist. Diese Verschiebungen beweisen klar den diatropen Charakter des [18]Annulen-Systems in **1**; sie zeigen aber andererseits bei einem Vergleich mit den entsprechenden Verschiebungen im monocyclischen [18]-Annulen²⁾, wie stark der Annulen-Charakter durch die Benzo-Anellierung geschwächt wird.

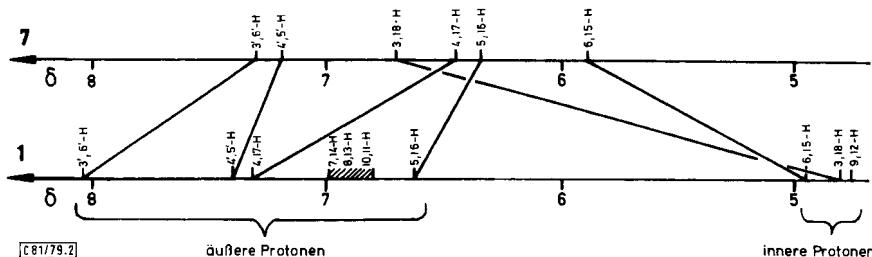


Abb. 2. Vergleich der ^1H -NMR-Absorptionen entsprechender Protonen von **1** und **7**

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über benzo-anellierte Annulene haben *Ege* und *Vogler*¹²⁾ den nichtlokalen Beitrag der π -Elektronen zur chemischen Verschiebung der **1**-Protonen im Rahmen der HMO-Theorie berechnet. Dabei wurden für die äußeren Protonen Werte zwischen $\delta = 7.33$ und 8.07 erhalten, die mit unseren experimentellen Daten recht gut übereinstimmen. Wie schon beim Phenanthro[cd₂fg][18]annulen⁹⁾ wurden aber für die inneren Protonen Hochfeldverschiebungen berechnet, die wesentlich zu groß sind ($\delta = 1.94$ – 2.23). Dies hängt offenbar mit der Vernachlässigung des „van der Waals-Effektes“ zusammen, der für die inneren Protonen wegen der bei einer angenähert planaren Struktur von **1** sehr kurzen $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstände zu einer dem Diatropie-Effekt entgegengerichteten Tieffeldverschiebung führt.

Die Messung der ^1H -NMR-Spektren im Temperaturbereich von 37 – 110°C zeigt keine grundlegende Änderung des Absorptionsmusters der **1**-Protonen, die auf die temperaturabhängige Bildung neuer Konformationen oder auf Konfigurations-Isomerisierungen hinweisen würde. Wie es ähnlich auch schon beim Benzo[14]annulen beobachtet wurde¹⁾, werden aber die Signale sämtlicher innerer Protonen mit zunehmender Temperatur kontinuierlich nach tieferer Feldstärke (bis $\Delta\delta = +0.45$ ppm bei 110°C) und die Absorption der äußeren Protonen des 18-gliedrigen Rings in entgegengesetzter Richtung ($\Delta\delta = -0.2$ bis -0.25 ppm bei 110°C) verschoben. Auch die „aromatischen“ Protonen von **1** nehmen an dieser Hochfeldverschiebung der äußeren Protonen teil, die vom [18]Annulen-Ring entfernter Protonen aber in deutlich geringerem Ausmaß ($\Delta\delta = -0.17$ ppm für $3'$ -, $6'$ -H, -0.07 ppm für $4'$ -, $5'$ -H). Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß die beobachtete Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Absorption dadurch zustandekommt, daß mit steigender Temperatur die durchschnittliche Anordnung des [18]Annulen-Ringsystems zunehmend von der Planarität abweicht, was mit einer Ab-

nahme des diatropen Charakters (und möglicherweise zusätzlich mit einer Änderung lokaler Anisotropie-Effekte) verbunden ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1,2-Di-1-propenylbenzol: Zu 237 g (0.3 mol) 1,2-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dibromid⁴⁾ und 90 g (2.04 mol) frisch dest. Acetaldehyd in 1200 ml Ethanol wurde innerhalb 8 h unter Eiskühlung eine aus 15 g Natrium und 420 ml Ethanol bereitete Natriumethylat-Lösung (0.65 mol) getropft. Nach weiteren 12 h (Kühlung, unter Stickstoff) gab man 50 ml Wasser zu, engte die Lösung i. Vak. auf 500 ml ein und extrahierte die nach Zusatz von 500 ml Wasser entstandene Emulsion dreimal mit je 200 ml Petrolether (40–80°C). Die vereinigten Extrakte wusch man mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und dampfte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der ölige Rückstand wurde zur Entfernung restlichen Triphenylphosphinoxids aus Tetrachlormethan über eine Kieselgel-Säule filtriert und nach Abdampfen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert: 33.7 g (71.5%) des Isomerengemischs (s. unten). Sdp. 108–115°C/15 Torr.

$C_{12}H_{14}$ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 91.30 H 8.86

Die gaschromatographische Bestimmung (Perkin-Elmer F 21; Säule 2 m, Typ 42 S/SE 30 (15%), 160°C, N_2 , 1.85 atü) ergab 45% *trans,trans*-Isomer **2**, 48.5% *trans,cis*-Isomer und 6.5% *cis,cis*-Isomer. Die Zuordnung erfolgte nach präparativer GC-Trennung (Säule 5 m, Typ R, 145°C, 1.8 atü) ¹H-NMR-spektroskopisch in Übereinstimmung mit den in Lit.³⁾ angegebenen Daten. ¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz) von **2**: δ = 1.88 (X von ABX₃, 6 H), 5.99 (B von ABX₃, 2 H), 6.62 (A von ABX₃, 2 H), J_{AB} = 15.4, J_{AX} = 1.5 und J_{BX} = 6.9 Hz (nach LAOCOON 3) sowie δ = 6.95–7.37 (AA'BB', mc bei 7.16, 4 H).

trans,trans-1,2-Bis(3-brom-1-propenyl)benzol (3): 10.2 g (64.2 mmol) 1,2-Di-1-propenylbenzol (Isomerengemisch aus vorstehender Reaktion), 25.2 g (141.6 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 200 mg einer 1:1-Mischung aus Dibenzoylperoxid und Azobis(isobutyronitril) („Porosor N“) erhitzte man in 150 ml Tetrachlormethan zum Sieden, gab nach 1.5 h und nach weiteren 2 h jeweils erneut 200 mg der Katalysatormischung hinzu und hielt insgesamt 24 h bei Siedetemperatur. Nach Absaugen des gebildeten Succinimids dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahierte den erhaltenen ölichen Rückstand dreimal mit je 150 ml siedendem Petrolether (40–80°C). Aus den Extrakten kristallisierte **3** in der Kälte aus: 8.0 g (40%), Schmp. 88–90°C, nach Umkristallisieren aus Ether Schmp. 93–94°C. — IR (KBr): 976 und 960 cm^{-1} (*trans*-CH=CH), 775 (aromat. γ -CH). — ¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): δ = 4.08 ('d', $J \approx 7.5$ Hz, 4 H), 6.20 ('dt', $J \approx 15.5$ und 7.5 Hz, 2 H), 6.83 ('d', $J = 15.5$ Hz, 2 H), 7.07–7.47 (AA'BB', mc bei 7.27, 4 H).

$C_{12}H_{12}Br_2$ (316.1) Ber. C 45.60 H 3.83 Br 50.57 Gef. C 45.48 H 4.00 Br 50.77

trans,trans-1,2-Bis[3-(triphenylphosphonio)-1-propenyl]benzol-dibromid (4): Eine Lösung von 6.0 g (19 mmol) **3** und 10 g (38 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml Acetonitril wurde 16 h zum Sieden erhitzt. Danach engte man die Lösung i. Vak. auf die Hälfte des Volumens ein und rührte mehrere h bei 35°C. Nach Absaugen und Waschen mit Ether wiederholte man die Prozedur des Einengens und Kristallisierens mit der Mutterlauge: insgesamt 10.5 g (66%) **4**, Schmp. 264–267°C (nach 16 h Trocknen bei 100°C). Das Produkt ließ sich auch nach Trocknen i. Vak. bei 180°C nicht völlig wasserfrei erhalten (IR-Banden bei 3480 und 3410 cm^{-1}), war aber für die nachfolgende Wittig-Reaktion geeignet.

trans,trans-1,2-Bis[3-(triphenylphosphonio)-1-propenyl]benzol-bis(tetraphenylborat): 4 setzte man in heißem Methanol mit Natrium-tetraphenylborat um und erhielt beim Abkühlen Kristalle vom Schmp. 208–210°C.

$C_{96}H_{82}B_2P_2$ (1319.3) Ber. C 87.42 H 6.27 P 4.70 Gef. C 87.25 H 6.15 P 4.73

trans,trans-1,2-Bis[3-(tributylphosphonio)-1-propenyl]benzol-dibromid (5): 17.9 g (56.8 mmol) 3 und 23.5 g (116 mmol) Tributylphosphoran erhielt man in 450 ml Acetonitril 3.5 h zum Sieden. Nach 16 h Stehenlassen bei Raumtemp. gab man 1.5 l Ether zu und ließ unter kräftigem Rühren kristallisieren. Nach Absaugen wurde mit Ether gewaschen und bei 80°C i. Vak. 15 h getrocknet: 23.5 g (57.5%), Schmp. 206–208°C.

$C_{36}H_{66}Br_2P_2$ (720.7) Ber. C 59.99 H 9.23 Br 22.18 P 8.60

Gef. C 59.90 H 9.18 Br 21.93 P 8.55

trans,trans,trans,trans-1,2-Di-1,3-octadien-7-inylbenzol (6): Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

a) Zur Suspension von 42 g (50 mmol) 4 in 400 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei –55 bis –40°C innerhalb 2 h eine Mischung aus 86 ml einer 1.17 M n-Butyllithium-Lösung (100 mmol) in n-Hexan und 50 ml Ether. Nach 1 h weiteren Röhrens wurde innerhalb 1.5 h zu der dunkelroten Ylid-Lösung bei der gleichen Temp. eine Lösung von 10.3 g (125 mmol) 4-Pentinal⁶⁾ in 40 ml Ether gegeben. Die entfärbte Lösung ließ man noch 30 min röhren, engte nach Zugabe von 80 ml Wasser auf 200 ml ein, versetzte mit 500 ml Wasser und extrahierte viermal mit je 200 ml Petrolether (40–80°C). Nach Trocknen des Extraks über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographierte man den ölichen Rückstand aus Tetrachlormethan an Kieselgel (0.06–0.2). Die vom Lösungsmittel befreite Hauptfraktion wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert: 2.5 g (17.5%), Schmp. 72–75°C; nach erneutem Kristallisieren aus Ether schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 75–76°C. – 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.98 (bs, 2 H, 8'-H), 2.27–2.44 (m, 8 H, 5',6'-H), 5.86 (ABCDX₂, $J_{CD} = 15.0$, $J_{DX} = 7.0$, $J_{BD} = 0.5$ Hz; 2 H, 4'-H), 6.31 (ABCDX₂, $J_{BC} = 10.2$, $J_{CX} = 1.0$, $J_{AC} = 0.5$ Hz; 2 H, 3'-H), 6.62 (ABCDX₂, $J_{AB} = 15.5$; 2 H, 2'-H), 6.77 (ABCDX₂; 2 H, 1'-H), 7.17 (m, AA'BB'; 2 H, aromat. 4-,5-H), 7.42 (m, AA'BB'; 2 H, aromat. 3-,6-H).

$C_{22}H_{22}$ (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.24 H 8.02 Molmasse 286 (M⁺, MS)

b) Ganz entsprechend wurde 6 erhalten, als die Wittig-Reaktion bei –25°C, mit 21.6 g (30 mmol) 5 in 240 ml Tetrahydrofuran, 52 ml (60 mmol) 1.17 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan und 6.6 g (80 mmol) 4-Pentinal⁶⁾ in 30 ml Ether durchgeführt wurde: 2.0 g (23%) 6, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

11,12,13,14-Tetrahydro-9,10,15,16-tetrahydrobenzocyclooctadecen (7): Darstellung und Aufarbeitung geschahen unter Stickstoff. Zu 11.6 g (63.9 mmol) wasserfreiem Kupfer(II)-acetat in 200 ml Dimethylformamid tropfte man bei 95°C innerhalb von 75 min eine Lösung von 1.2 g (4.2 mmol) 6 in 200 ml Dimethylformamid und rührte anschließend weitere 45 min bei derselben Temperatur. Nach Abkühlen goß man in 500 ml Wasser, extrahierte fünfmal mit je 150 ml Tetrachlormethan, trocknete die Extrakte über Natriumsulfat und dampfte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der erhaltene Rückstand wurde aus Tetrachlormethan an Kieselgel (0.06–0.2) chromatographiert. Die Hauptfraktion befreite man i. Vak. vom Lösungsmittel und kristallisierte aus Ethanol um: 0.56 g (47%) 7, Schmp. 110–112°C, nach nochmaligem Umkristallisieren aus Ether Schmp. 112–113°C. – IR (KBr): 2260 und 2160 cm^{-1} (C≡C–C≡C), 985 (*trans*-CH=CH). – 1H -NMR (s. allg. Teil).

$C_{22}H_{20}$ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09

Gef. C 92.89 H 7.19 Molmasse 284 (M⁺, MS)

Benzof[18]annulen (Benzocyclooctadecen) (1): Darstellung und Aufarbeitung geschahen unter Stickstoff. Zu einer aus 12.5 g Kalium in 250 ml *tert*-Butylalkohol hergestellten Kalium-*tert*-butylat-Lösung (320 mmol) tropfte man bei 90°C innerhalb 2 h eine Lösung von 500 mg (1.76 mmol) 7 in 150 ml Benzol und rührte weitere 30 min bei 90°C. Nach Abkühlen wurde mit 500 ml Benzol versetzt und mit 7 × 200 ml Wasser extrahiert. Als Rückstand der vom Lösungsmittel befreiten organischen Phase wurde ein rotes Öl erhalten, das langsam kristallisierte. Chromatographie aus Tetrachlormethan an Aluminiumoxid (Brockmann II/III) ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ether 39 mg (8%) 1, Schmp. 147–148°C; nach erneutem Umkristallisieren aus Ether Schmp. 148°C. – IR (KBr): 955 cm⁻¹ (*trans*-CH=CH). – ¹H-NMR (s. allg. Teil).

C₂₂H₂₀ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09

Gef. C 92.93 H 7.18 Molmasse 284 (M⁺, MS)

*Hydrierung von 7 und 1 zu 5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20-Hexadecahydrobenzocyclooctadecen*¹⁰⁾

a) 100 mg (0.35 mmol) 7 hydrierte man in 350 ml Benzol bei 20°C in Gegenwart von 600 mg Palladium (10%)/Aktivkohle bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme (1 h). Nach Abfiltrieren des Katalysators dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte aus Ethanol bei –78°C. Die erhaltenen Kristalle zerflossen bei Raumtemp. zu einem zähen Öl (Lit.¹⁰⁾ Schmp. 14–15°C). – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 1.25–1.55 (m, 28 H), 2.32–2.75 (m, 4 H), 7.11 (s, 4 H).

C₂₂H₃₆ (300.4) Ber. C 87.93 H 12.07

Gef. C 87.70 H 11.97 Molmasse 300 (M⁺, MS)

b) Die Hydrierung von 26 mg (0.09 mmol) 1 und die Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes wurden wie bei a) durchgeführt: 26.8 mg (98%), identisch mit dem aus 7 erhaltenen Produkt.

Literatur

- ¹⁾ XXVIII. Mitteil.: *H. A. Staab, U. E. Meissner, W. Weinacht und A. Gensler*, Chem. Ber. **112**, 3895 (1979), vorstehend.
- ²⁾ Siehe *F. Sondheimer, R. Wolovsky und Y. Amiel*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 274 (1962); *L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky und A. A. Bothner-By*, ebenda **84**, 4307 (1962); vgl. auch *F. Sondheimer*, Acc. Chem. Res. **5**, 81 (1972), dort weitere Literaturangaben.
- ³⁾ Vorläufige Mitteilung: *U. E. Meissner, A. Gensler und H. A. Staab*, Tetrahedron Lett. **1977**, 3.
- ⁴⁾ *H. Heimgartner, L. Ullrich, H.-J. Hansen und H. Schmid*, Helv. Chim. Acta **54**, 2313 (1971).
- ⁵⁾ *C. E. Griffin, K. R. Martin und B. E. Douglas*, J. Org. Chem. **27**, 1627 (1962); vgl. auch Lit.¹⁾.
- ⁶⁾ *F. Bohlmann und R. Miethe*, Chem. Ber. **100**, 3861 (1967).
- ⁷⁾ Vgl. hierzu *H. J. Bestmann und O. Kratzer*, Chem. Ber. **95**, 1894 (1962).
- ⁸⁾ *E. P. Zinkevich, I. K. Sarycheva und N. A. Preobrazhenskii*, Zh. Org. Khim. **2**, 2021 (1966) [Chem. Abstr. **66**, 75731 k (1967)].
- ⁹⁾ *H. A. Staab, U. E. Meissner und B. Meissner*, Chem. Ber. **109**, 3875 (1976).
- ¹⁰⁾ *A. J. Hubert und J. Dale*, J. Chem. Soc. **1963**, 86.
- ¹¹⁾ Wir danken Herrn Professor Dr. *J. Dąbrowski* und Herrn *D. Griebel* aus unserem Institut für die Zusammenarbeit bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von 1 und seinen Vorstufen.
- ¹²⁾ *G. Ege und H. Vogler*, Tetrahedron **31**, 569 (1975); dort weitere Angaben zum Berechnungsverfahren. Vgl. dazu auch *H. Vogler*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7464 (1978); Tetrahedron Lett. **1979**, 229.