

Die Tetradehydrocyclotetradeca[*c*]furane (9) und (12) sind wie Isobenzofuran (2)  $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme, scheinen aber schwächer diatrop zu sein<sup>[4]</sup>. Im Hinblick auf die sehr unterschiedlichen Eigenschaften von Isobenzofuran (2)  $[(4n+2)\pi$ -Elektronen] und Cyclobuta[*c*]furan (1)  $[4n\pi$ -Elektronen] wäre es aufschlußreich, (9) und (12) mit verwandten makrocyclischen Systemen mit  $4n\pi$ -Elektronen zu vergleichen.

Eingegangen am 22. November 1973 [Z 964a]

[1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 103. Mitteilung. – 102. Mitteilung: N. Darby, K. Yamamoto u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

[2] K. P. C. Vollhardt u. R. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8950 (1972).

[3] E. LeGoff u. R. B. LaCount, Tetrahedron Lett. 1965, 2787.

[4] R. N. Warrener, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2346 (1971); D. Wege, Tetrahedron Lett. 1971, 2337; U. E. Wiersum u. W. J. Mijls, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 347.

[5] M. J. Cook u. E. J. Forbes, Tetrahedron 24, 4501 (1968).

[6] J. A. Elix, M. V. Sargent u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 973 (1970).

[7] P. J. Beeby u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 85, 406 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 411 (1973).

[8] P. Schiess u. H. L. Chia, Helv. Chim. Acta 53, 485 (1970); G. M. Pilling u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1970 (1971).

[9] Wegen der Instabilität der Verbindungen in Lösung konnten nur Mindestwerte für  $\epsilon$  angegeben werden.

[10] R. T. Weavers u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 86, 165 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 2 (1974); P. J. Beeby, R. L. Wile u. F. Sondheimer, unveröffentlichte Ergebnisse.

[11] E. R. H. Jones u. B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. 1946, 937; I. M. Heilbron, E. R. H. Jones u. M. Julia, ibid. 1949, 1430.

[12] Der alternative Weg – entsprechend der Reaktion von (4) und (6) – war nicht gangbar, da das (6) analoge Phosphoniumsalz nicht aus *cis*-5-Brom-3-methyl-3-penten-1-in und Triphenylphosphan dargestellt werden konnte.

[13] Diese Dideuterioverbindung wurde durch Reduktion von Diäthyl-3,4-furandicarboxylat mit  $\text{LiAlD}_4$  und folgende Oxidation mit  $\text{MnO}_2$  und danach mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  dargestellt [5].

[14] Versuche zum Nachweis dieser Annahme waren erfolglos, da sich die NMR-Spektren von (9) und (12) beim Abkühlen auf  $-70^\circ\text{C}$  praktisch nicht änderten.

## Synthese von 1,3,5,7,9-Cyclotetradecapentaen-11,13-diinen („1,3-Didehydro[14]annulenen“). Die gegenseitige Umwandlung nichtäquivalenter Konformer von diatropen Dehydroannulenen<sup>[1][\*\*\*]</sup>

Von Rex T. Weavers und Franz Sondheimer<sup>[\*]</sup>

Wir beschreiben hier die Synthese der alkylierten („1,3-Didehydro[14]annulene“<sup>[\*\*\*\*]</sup> (2) und (5)<sup>[2]</sup>, die als Modelle für verwandte benzoanelierte Verbindungen<sup>[3]</sup> benötigt wurden. Wie erwartet waren die  $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme (2) und (5) laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stark diatrop. Es wurde jedoch eine unerwartete gegenseitige Umwandlung zwischen nicht-äquivalenten Konformern beobachtet; (2) und (5) sind die ersten diatropen Dehydroannulene mit dieser Eigenschaft<sup>[4]</sup>.

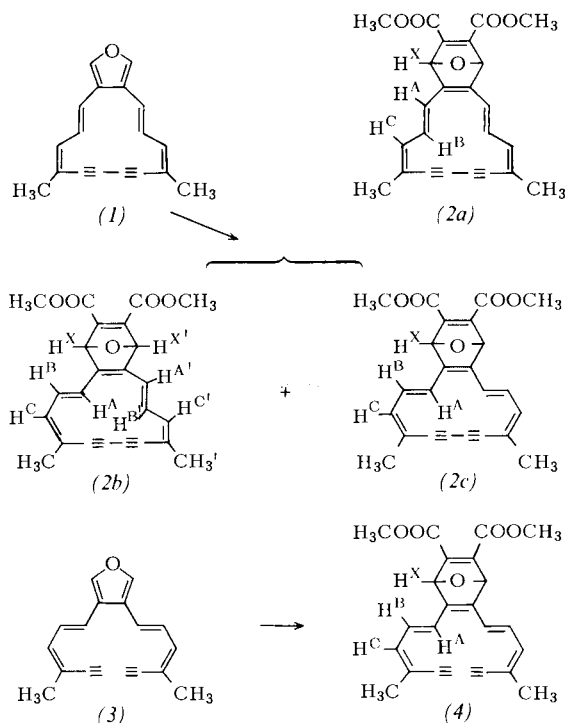
[\*] Dr. R. T. Weavers<sup>[\*\*]</sup> und Prof. Dr. F. Sondheimer  
Chemistry Department, University College  
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[\*\*] Neue Adresse: Chemistry Department, University of Otago  
Dunedin (Neuseeland)

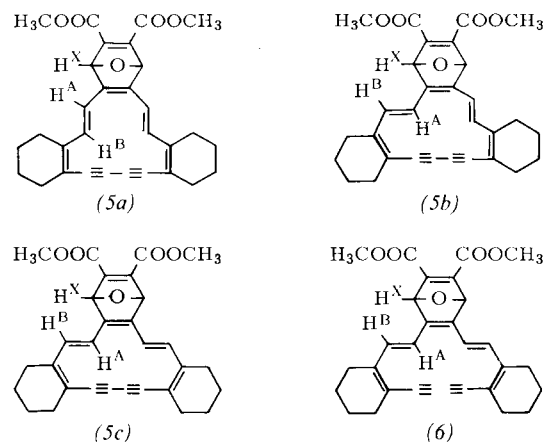
[\*\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.

[\*\*\*\*] Anmerkung der Redaktion: Nach der IUPAC-Regel C-41.2 bedeutet „Dehydro“ nur dann den Verlust von zwei Wasserstoffatomen, wenn es allein steht und in Verbindung mit einem Trivialnamen gebraucht wird. – Hat eine Verbindung ein „Defizit“ von mehr als zwei Wasserstoffatomen, so muß durch eine Vorsilbe vor „Dehydro“ die genaue Zahl der fehlenden Wasserstoffatome angegeben werden. Der korrekte Name hätte hier also zu lauten: „Tetradehydro...“.

7,12-Dimethyl-8,9,10,11-tetradehydrocyclotetradeca[*c*]furan (1)<sup>[1]</sup> wurde in Benzol 16 h bei Raumtemperatur mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (ADM) behandelt. Dieses Dienophil wurde gewählt, um ein einziges Produkt mit potentieller Symmetrieebene zu erhalten. Das resultierende Addukt 8,13-Dimethyl-9,10,11,12-tetradehydro-1,4-dihydro-1,4-epoxybenzocyclotetradecen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (2), ein tetraalkyliertes 1,3-Didehydro[14]annulen, bildet rotbraune Kristalle<sup>[5]</sup> [90% Ausbeute;  $m/e=388.130$  (ber. 388.131);  $\lambda_{\text{max}}$  (Äther)  $\approx 275$  Sch ( $\epsilon=10600$ ),  $\approx 315$  Sch (45400), 332 (54400), 435 (8100), 512 (250), 524 (240),  $\approx 560$  Sch (250), 573 nm (280)]. Zum Vergleich wurde das recht instabile „offene“ Addukt (4) aus dem terminalen Diin (3)<sup>[1]</sup> und ADM in 30% Ausbeute dargestellt.



Die Reaktion des Octahydro-dibenzo-Analogons von (1)<sup>[1]</sup> mit ADM ergab das Addukt 11,12,13,14-Tetradehydro-1,4,7,8,9,10,15,16,17,18-decahydro-1,4-epoxytribenzo[*a,e,i*]cy-



clotetradecen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (5), ein „Hexaalkyl-1,3-didehydro[14]annulen“, als orangefarbene Nadeln<sup>[5]</sup> [75% Ausbeute,  $m/e=468.192$  (ber. 468.194);  $\lambda_{\text{max}}$

(Äther) = 318 ( $\epsilon = 38400$ ), 337 (40400),  $\approx 425$  Sch (5400), 438 (6100),  $\approx 505$  Sch (250),  $\approx 520$  (210), 554 (160), 567 nm (190)]. Das entsprechende „offene“ Addukt (6) wurde in Form orangefarbener Nadeln<sup>[9]</sup> in 35% Ausbeute aus dem entsprechenden Derivat von (3)<sup>[11]</sup> und ADM erhalten.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der „Didehydro[14]annulene“ (2) und (5) sind temperaturabhängig. Bei  $-60^\circ\text{C}$  liegt (2) laut NMR-Spektrum als  $\approx 7:3$ -Mischung des unsymmetrischen Konformeren (2b) und des symmetrischen Konformeren (2c) vor; beide sind stark diatrop. Die Zuordnung der Signale ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die beiden H<sup>A</sup>-Dubletts bei hohem Feld deuten auf die Anwesenheit von sowohl (2b) als auch (2c). Daß nur ein H<sup>B</sup>-Doppeldublett bei hohem Feld erscheint (ebenso intensiv wie eines der H<sup>A</sup>-Signale), beweist die Abwesenheit des Konformeren (2a). Drei H<sup>X</sup>-, drei CCH<sub>3</sub>- und drei OCH<sub>3</sub>-Signale bestätigen die Anwesenheit des unsymmetrischen und eines symmetrischen Konformeren. Die Zuordnungen der Signale stützen sich auf die Flächenverhältnisse [aus denen auch das Verhältnis (2b):(2c) hervorgeht] und auf Doppelresonanzexperimente.

Beim Erwärmen des „Didehydro[14]annulens“ (2) über  $-60^\circ\text{C}$  koaleszieren nacheinander die OCH<sub>3</sub>-, CCH<sub>3</sub>-, H<sup>X</sup>-, H<sup>C</sup>- und schließlich die H<sup>A</sup>-, H<sup>B</sup>-Signale (ungefähr bei  $-25$ ,  $-10$ ,  $0$ ,  $+10$  bzw.  $+40^\circ\text{C}$ ). Oberhalb  $75^\circ\text{C}$  erscheinen „gemittelte“ Signale der H<sup>A</sup>-, H<sup>B</sup>-Protonen; Tabelle 1 enthält das  $100^\circ\text{C}$ -Spektrum. Aus dem Verhältnis  $7:3$  für die Konformeren (2b) und (2c) lassen sich „gemittelte“ Lagen für die H<sup>A</sup>- und H<sup>B</sup>-Signale ( $\tau = 8.06$  bzw.  $5.57$ ) berechnen, die recht gut mit den beobachteten übereinstimmen.

und ADM dargestellt worden war. Die Signale der vier olefinischen Protonen sind ungefähr gleich intensiv. Dies zeigt, daß (5) überwiegend als unsymmetrisches Konformeres (5b) oder

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Parameter von (5) und (6) in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz ( $\tau$ -Werte, TMS intern, J in Hz).

	(5) $-60^\circ\text{C}$	(5) $60^\circ\text{C}$	(6) [b] $30^\circ\text{C}$	$\Delta$ (5)–(6) [c]
H <sup>A</sup>	10.18d 1.66d	6.33d	3.38d	+ 6.80 – 1.72
J	15.5 16	16	15.5	
H <sup>B</sup>	1.76d 11.10d	5.44d	2.73d	– 0.97 + 8.37
J	15.5 16	16	15.5	
H <sup>X</sup>	2.88s 3.65s [a]	3.38s	4.00s	– 1.12 – 0.35
Allyl-H	6.6m	6.8m	7.7m	– 1.1
Nicht-allyl-H	8.0m	8.0m	8.3m	– 0.3
OCH <sub>3</sub>	6.14s 6.18s	6.23s	6.16s	—

[a] Außerdem kleine Singulets bei  $\tau = 2.50$  und  $3.13$ .

[b] Außerdem zeigt (6) ein Singulett bei  $\tau = 6.58$  ( $=\text{CH}$ ).

[c] Bezogen auf Werte von (5) bei  $-60^\circ\text{C}$ .

überwiegend als Mischung etwa gleicher Teile der symmetrischen Konformeren (5a) und (5c) vorliegt. Die Anwesenheit von zwei zusätzlichen schwachen H<sup>X</sup>-Signalen (Tabelle 2, Fuß-

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Parameter von (2) und (4) in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz ( $\tau$ -Werte, TMS intern, J in Hz).

	(2b) [a] $-60^\circ\text{C}$	(2c) [a] $-60^\circ\text{C}$	(2) [c] $100^\circ\text{C}$	(4) [d] $30^\circ\text{C}$	$\Delta$ (2b)–(4)	$\Delta$ (2c)–(4)
H <sup>A</sup>	11.49d	12.12d	8.03br	3.45d	+ 8.04	+ 8.67
J	14	15		15		
H <sup>B</sup>	1.63dd	1.22dd	5.20br	3.05dd	– 1.42	– 1.83
J	14, 8.5	15, 9		15, 11		
H <sup>C</sup>	[b]	1.79d	1.61d	3.59d	—	– 1.80
J		9	10	11		
H <sup>A'</sup>	1.14d	—	—	3.45d	– 2.31	—
J	16	—	—	15		
H <sup>B'</sup>	13.23dd	—	—	3.05dd	+ 10.18	—
J	16, 12	—	—	15, 11		
H <sup>C'</sup>	1.06d	—	—	3.59d	– 2.53	—
J	12	—	—	11		
H <sup>X</sup>	2.98s	2.68s	3.20s	4.04s	– 1.06	– 1.36
H <sup>X'</sup>	3.48s	—	—	4.04s	– 0.56	—
CCH <sub>3</sub>	6.97s	7.02s	7.03s	8.00s	– 1.03	– 0.98
CCH <sub>3</sub>	6.90s	—	—	8.00s	– 1.10	—

[a] Außerdem zeigen (2b) und (2c) bei  $-60^\circ\text{C}$  Singulets bei  $\tau = 6.16$ ,  $6.22$  und  $6.25$  (OCH<sub>3</sub>).

[b] Die chemische Verschiebung dieses Protons konnte nicht ermittelt werden.

[c] Außerdem zeigt (2) bei  $100^\circ\text{C}$  ein Singulett bei  $\tau = 6.25$  (OCH<sub>3</sub>).

[d] Außerdem zeigt (4) Singulets bei  $\tau = 6.17$  (OCH<sub>3</sub>) und  $6.57$  ( $=\text{CH}$ ).

Um quantitative Daten bezüglich des diamagnetischen Ringstroms in (2b) und (2c) zu erhalten, wurden in Tabelle 1 ebenfalls die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Modellverbindung (4) sowie die Verschiebungen der Signale beim Übergang von (4) (bei  $30^\circ\text{C}$ ) in (2b) und (2c) (bei  $-60^\circ\text{C}$ ) wiedergegeben. Die Tabelle zeigt die Verschiebung der Signale der inneren Protonen nach höherem und die Verschiebung der Signale der äußeren Protonen nach niedrigerem Feld.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten des „Didehydro[14]annulens“ (5) bei  $-60^\circ\text{C}$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Zuordnung zu H<sup>A</sup> und H<sup>B</sup> ergab sich aus dem NMR-Spektrum von D<sub>2</sub>-(5) (D statt H<sup>A</sup>), das aus dem entsprechenden Furan-Derivat<sup>[11]</sup>

note [a]) beweist jedoch, daß alle drei Konformeren vorhanden sind.

Beim Erwärmen von (5) über  $-60^\circ\text{C}$  koaleszieren die <sup>1</sup>H-NMR-Signale; die Koaleszenztemperaturen für H<sup>X</sup> und H<sup>A</sup>, H<sup>B</sup> betragen  $\approx -25$  bzw.  $\approx 0^\circ\text{C}$ . Oberhalb  $25^\circ\text{C}$  erscheinen „gemittelte“ Signale der H<sup>A</sup>-, H<sup>B</sup>-Protonen; Tabelle 2 enthält das  $60^\circ\text{C}$ -Spektrum. Die spektralen Daten der Modellverbindung (6) sowie die Verschiebung der Signale beim Übergang von (6) (bei  $30^\circ\text{C}$ ) in (5) (bei  $-60^\circ\text{C}$ ) sind ebenfalls Tabelle 2 zu entnehmen. Die Signale der inneren Protonen von (5) sind nach höherem Feld und die Signale der äußeren Protonen nach niedrigerem Feld verschoben.

Das „Didehydro[14]annulen“ (5) ist offensichtlich erheblich schwächer diatrop als (2), wie der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit denen von (6) bzw. (4) (Tabelle 2 bzw. 1) lehrt. Vermutlich beruht dieser Effekt darauf, daß (5) wegen der sterischen Wechselwirkung weniger planar ist. Daß (5) „beweglicher“ ist als (2), wie sich aus den Koaleszenztemperaturen ableiten läßt, hat vermutlich die gleiche Ursache.

Eingegangen am 22. November 1973 [Z 964 b]

[1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 104. Mitteilung. – 103. Mitteilung: P. J. Beeby, R. T. Weavers u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 86, 163 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 2 (1974).

[2] Synthese anderer Dehydro[14]annulene s. F. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc. A* 297, 173 (1967); *Accounts Chem. Res.* 5, 81 (1972), und dort zit. Lit.: K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji u. M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3157.

[3] R. T. Weavers u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 86, 167 (1974). *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 2 (1974).

[4] Beispiele für dieses Phänomen bei paratropen Dehydro[16]annulenen s. I. C. Calder, Y. Gaoni, P. J. Garratt u. F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4954 (1968).

[5] Die Verbindung zersetzte sich beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung.

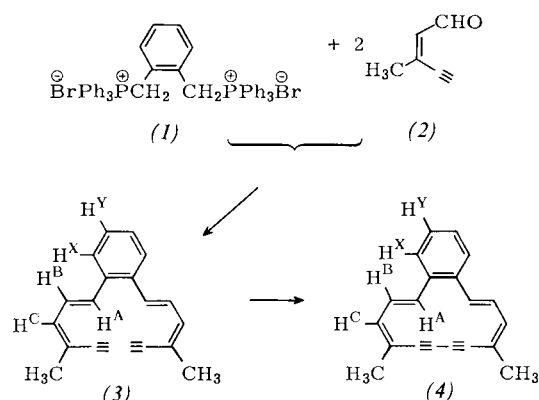
## Synthese von Tetradehydro-benzocyclotetradecen („Benzodidehydro[14]annulenen“). Einfluß der Benzoanellierung auf den diamagnetischen Ringstrom makrocyclischer $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme<sup>[1][\*\*\*]</sup>

Von Rex T. Weavers und Franz Sondheimer<sup>[\*]</sup>

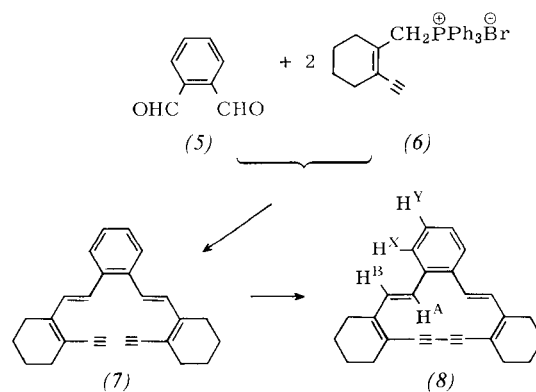
Die Tatsache, daß „aromatische“ makrocyclische und überbrückte makrocyclische  $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie einen diamagnetischen Ringstrom aufweisen, ist inzwischen gesichert<sup>[2]</sup>. Nun interessiert der Einfluß, den die Benzoanellierung auf diesen Ringstrom ausübt. Es gibt Anzeichen, daß sie den Ringstrom unterdrückt<sup>[3]</sup>; allerdings liegen nur wenige quantitative Daten vor. Wir beschreiben hier die Synthese der Tetradehydro-benzocyclotetradecene („Benzodidehydro[14]annulene“<sup>[\*\*\*\*]</sup>) (4) und (8) und zeigen, daß die Anellierung eines Benzolrings den diamagnetischen Ringstrom im vierzehngliedrigen Ring verkleinert, aber nicht völlig unterdrückt.

Die Wittig-Reaktion von *o*-Xylylenbis(triphenylphosphoniumbromid) (1)<sup>[4]</sup> und 2 Äquivalenten *cis*-3-Methyl-2-penten-4-inal (2)<sup>[5]</sup> in Dimethylformamid mit Lithiumäthanolat in Äthanol bei 80°C führte zu einer Mischung von Stereoisomeren, die bei der Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm, neutral) die *Di-trans*-Verbindung (3) in 14% Ausbeute als hellgelbe Nadeln ergab,  $\text{Fp}=128\text{--}130^\circ\text{C}$  (Zers.) [ $m/e=258.142$  (ber. 258.141);  $\lambda_{\text{max}}$  (Äther)=293 ( $\epsilon=25800$ ), 331 nm (29900)]. Die oxidative Kupplung von (3) in relativ verdünnter Lösung in Pyridin mit Kupfer(II)-acetat bei 60°C lieferte 5% 8,13-Dimethyl-9,10,11,12-tetradehydro-benzocy-

clotetradecen (4) als blaßorange Nadeln,  $\text{Fp}=174\text{--}175^\circ\text{C}$  [ $m/e=256.125$  (ber. 256.125);  $\lambda_{\text{max}}$  (Äther)=263 ( $\epsilon=10500$ ), 276 (13100), 318 (54000),  $\approx 370$  Sch (6000), 393 Sch (4900),  $\approx 410$  nm Sch (3000)].



Die Wittig-Reaktion von Phthaldialdehyd (5) und 2 Äquivalenten des Phosphoniumsalzes (6)<sup>[6]</sup> unter den oben beschriebenen Bedingungen ergab eine Stereoisomerenmischung, aus der durch Chromatographie an Aluminiumoxid ca. 25% des (7) entsprechenden *cis,trans*-Isomeren und danach ca. 35% einer untrennbaren Mischung der *Di-trans*-Verbindung (7) und ihres *Di-cis*-Isomeren isoliert werden konnten (Zuordnung aufgrund der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren). Durch oxidative Kupplung (s.o.) der untrennbaren Mischung und Trennung der Produkte durch wiederholte präparative Schichtchromatographie an Kieselgel wurden 11% der *Di-trans*-Verbindung 11,12,13,14-Tetradehydro-7,8,9,10,15,16,17,18-octahydrotribenzo[*a,e,i*]cyclotetradecen (8) als gelbe Nadeln erhalten,  $\text{Fp}=160\text{--}161.5^\circ\text{C}$  [ $m/e=336.188$  (ber. 336.188);  $\lambda_{\text{max}}$  (Äther)=264 ( $\epsilon=10600$ ),  $\approx 280$  Sch (13900), 313 (34900), 368 nm Sch (5600)]<sup>[7]</sup>.



Die  $^1\text{H}$ -NMR-Parameter von (3) und (4) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die Zuordnung der Benzolprotonen ist angenommen worden, daß  $\text{H}^X$  stärker von den ungesättigten Substituenten beeinflusst wird als  $\text{H}^Y$ . Der Vergleich der Spektren (Tabelle 1) lehrt, daß (4) mäßig diatrop ist, wie die Größe der Verschiebung der  $\text{H}^C$ - und  $\text{CH}_3$ -Signale nach niedrigerem Feld beweist. Die Tatsache, daß das Signal von  $\text{H}^A$  in (4) bei höherem Feld als das von (3) liegt, während es sich beim  $\text{H}^B$ -Signal umgekehrt verhält, deutet auf eine Konformation mit internem  $\text{H}^A$  und externem  $\text{H}^B$ . Im Hinblick auf die Konformationsübergänge der verwandten diatropen Verbindung (9)<sup>[1]</sup> vermuten wir jedoch, daß auch (4) wahrschein-

[\*] Dr. R. T. Weavers [\*\*] und Prof. Dr. F. Sondheimer  
Chemistry Department, University College  
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[\*\*\*] Neue Adresse: Chemistry Department, University of Otago, Dunedin (Neuseeland)

[\*\*\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.

[\*\*\*\*\*] Anmerkung der Redaktion: Nach der IUPAC-Regel C-41.2 bedeutet „Dehydro“ nur dann den Verlust von zwei Wasserstoffatomen, wenn es allein steht und in Verbindung mit einem Trivialnamen gebraucht wird. – Hat eine Verbindung ein „Defizit“ von mehr als zwei Wasserstoffatomen, so muß durch eine Vorsilbe vor „Dehydro“ die genaue Zahl der fehlenden Wasserstoffatome angegeben werden. Der korrekte Name hätte hier also zu lauten: „Tetradehydro ...“.