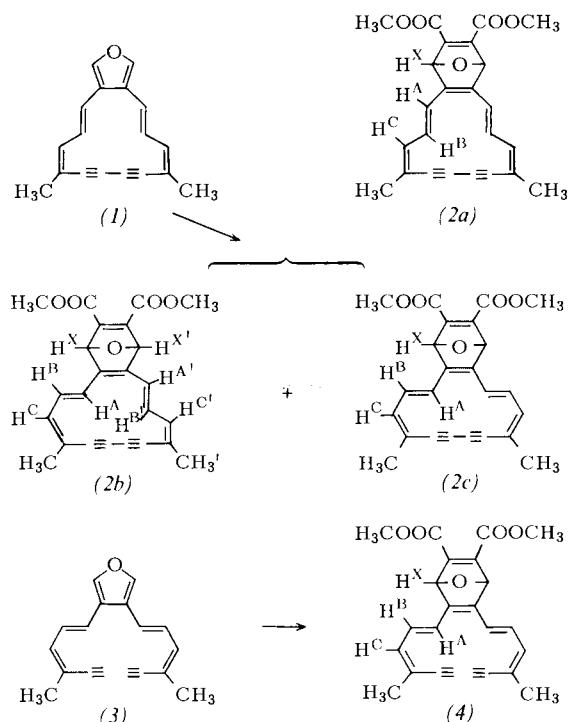


Die Tetradehydrocyclotetradeca[*c*]furane (9) und (12) sind wie Isobenzofuran (2) ($4n+2$)- π -Elektronensysteme, scheinen aber schwächer diatrop zu sein^[4]. Im Hinblick auf die sehr unterschiedlichen Eigenschaften von Isobenzofuran (2) [$(4n+2)$ - π -Elektronen] und Cyclobuta[*c*]furane (1) [$4n\pi$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

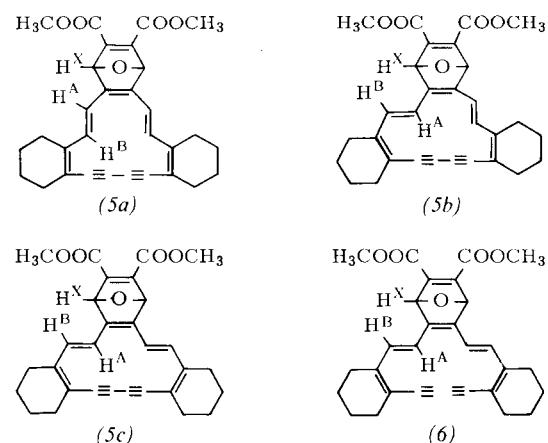
Eingegangen am 22. November 1973 [Z 964a]

- [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. Mijns*, 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 ϵ 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. Wize 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 Triphenylphosphoran dargestellt werden konnte.
- [13] Diese Dideuterioverbindung wurde durch Reduktion von Diäthyl-3,4-furandicarboxylat mit LiAlD₄ und folgende Oxidation mit MnO₂ und danach mit Pb(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 °C praktisch nicht änderten.

7,12-Dimethyl-8,9,10,11-tetradehydrocyclotetradeca[*c*]furane (1)^[1] 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^[5] [90% Ausbeute; m/e = 388.130 (ber. 388.131); λ_{\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)^[1] und ADM in 30% Ausbeute dargestellt.



Die Reaktion des Octahydro-dibenzo-Analogons von (1)^[1] 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 orangerote Nadeln^[5] [75% Ausbeute, m/e = 468.192 (ber. 468.194); λ_{\max}

Synthese von 1,3,5,7,9-Cyclotetradecapentaen-11,13-dienen („1,3-Didehydro[14]annulen“). Die gegenseitige Umwandlung nichtäquivalenter Konformerer von diatropen Dehydroannulen^{[1][***]}

Von Rex T. Weavers und Franz Sondheimer^[*]

Wir beschreiben hier die Synthese der alkylierten („1,3-Didehydro[14]annulen“)^[***] (2) und (5)^[2], die als Modelle für verwandte benzoanellierte Verbindungen^[3] benötigt wurden. Wie erwartet waren die ($4n+2$)- π -Elektronensysteme (2) und (5) laut ¹H-NMR-Spektrum stark diatrop. Es wurde jedoch eine unerwartete gegenseitige Umwandlung zwischen nichtäquivalenten Konformeren beobachtet; (2) und (5) sind die ersten diatropen Dehydroannulene mit dieser Eigenschaft^[4].

[*] 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...“.

(Äther) = 318 ($\epsilon = 38400$), 337 (40400), ≈ 425 Sch (5400), 438 (6100), ≈ 505 Sch (250), ≈ 520 (210), 554 (160), 567 nm (190)]. Das entsprechende „offene“ Addukt (6) wurde in Form orangefarbener Nadeln^[5] in 35% Ausbeute aus dem entsprechenden Derivat von (3)^[1] und ADM erhalten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der „Didehydro[14]annulene“ (2) und (5) sind temperaturabhängig. Bei -60°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^{A} -Dublets bei hohem Feld deuten auf die Anwesenheit von sowohl (2b) als auch (2c). Daß nur ein H^{B} -Doppelplet bei hohem Feld erscheint (ebenso intensiv wie eines der H^{A} -Signale), beweist die Abwesenheit des Konformeren (2a). Drei H^{X} -, drei CCH_3 - und drei OCH_3 -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°C koaleszieren nacheinander die OCH_3 -, CCH_3 -, H^{X} -, H^{C} - und schließlich die H^{A} -, H^{B} -Signale (ungefähr bei -25 , -10 , 0 , $+10$ bzw. $+40^\circ\text{C}$). Oberhalb 75°C erscheinen „gemittelte“ Signale der H^{A} -, H^{B} -Protonen; Tabelle 1 enthält das 100°C -Spektrum. Aus dem Verhältnis 7:3 für die Konformeren (2b) und (2c) lassen sich „gemittelte“ Lagen für die H^{A} - und H^{B} -Signale ($\tau = 8.06$ bzw. 5.57) berechnen, die recht gut mit den beobachteten übereinstimmen.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von (2) und (4) in CDCl_3 bei 100 MHz (τ -Werte, TMS intern, J in Hz).

	(2b) [a] -60°C	(2c) [a] -60°C	(2) [c] 100°C	(4) [d] 30°C	Δ (2b)-(4)	Δ (2c)-(4)
H^{A}	11.49d	12.12d	8.03br	3.45d	+ 8.04	+ 8.67
J	14	15		15		
H^{B}	1.63dd	1.22dd	5.20br	3.05dd	- 1.42	- 1.83
J	14, 8.5	15, 9		15, 11		
H^{C}	[b]	1.79d	1.61d	3.59d	-	- 1.80
J	9	10		11		
$\text{H}^{\text{A}'}$	1.14d	-	-	3.45d	- 2.31	-
J	16			15		
$\text{H}^{\text{B}'}$	13.23dd	-	-	3.05dd	+ 10.18	-
J	16, 12			15, 11		
$\text{H}^{\text{C}'}$	1.06d	-	-	3.59d	- 2.53	-
J	12			11		
H^{X}	2.98s	2.68s	3.20s	4.04s	- 1.06	- 1.36
$\text{H}^{\text{X}'}$	3.48s	-	-	4.04s	- 0.56	-
CCH_3	6.97s	7.02s	7.03s	8.00s	- 1.03	- 0.98
CCH'_3	6.90s	-	-	8.00s	- 1.10	-

[a] Außerdem zeigen (2b) und (2c) bei -60°C Singulets bei $\tau = 6.16$, 6.22 und 6.25 (OCH_3).

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

[c] Außerdem zeigt (2) bei 100°C ein Singulett bei $\tau = 6.25$ (OCH_3).

[d] Außerdem zeigt (4) Singulets bei $\tau = 6.17$ (OCH_3) und 6.57 ($\equiv\text{CH}$).

Um quantitative Daten bezüglich des diamagnetischen Ringstroms in (2b) und (2c) zu erhalten, wurden in Tabelle 1 ebenfalls die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Modellverbindung (4) sowie die Verschiebungen der Signale beim Übergang von (4) (bei 30°C) in (2b) und (2c) (bei -60°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 $^1\text{H-NMR}$ -Daten des „Didehydro[14]annulens“ (5) bei -60°C sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Zuordnung zu H^{A} und H^{B} ergab sich aus dem NMR-Spektrum von D_2 -(5) (D statt H^{A}), das aus dem entsprechenden Furan-Derivat^[1]

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

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von (5) und (6) in CDCl_3 bei 100 MHz (τ -Werte, TMS intern, J in Hz).

	(5) -60°C	(5) 60°C	(6) [b] 30°C	Δ (5)-(6) $[c]$
H^{A}	10.18d 1.66d	6.33d	3.38d	+ 6.80 - 1.72
J	15.5 16	16	15.5	
H^{B}	1.76d 11.10d	5.44d	2.73d	- 0.97 + 8.37
J	15.5 16	16	15.5	
H^{X}	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_3	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 $\tau = 6.58$ ($\equiv\text{CH}$).

[c] Bezogen auf Werte von (5) bei -60°C .

überwiegt als Mischung etwa gleicher Teile der symmetrischen Konformeren (5a) und (5c) vorliegt. Die Anwesenheit von zwei zusätzlichen schwachen H^{X} -Signalen (Tabelle 2, Fuß-

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).

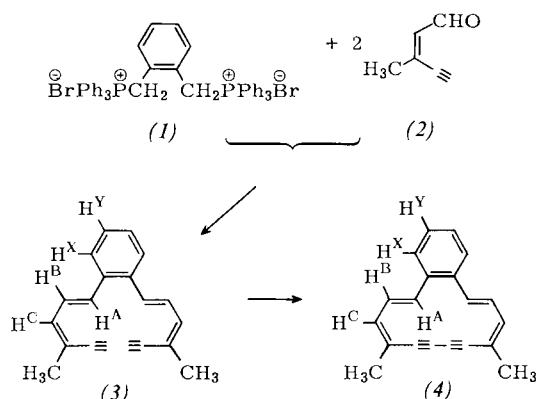
[2] Synthese anderer Dehydro[14]annulene s. F. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A 297, 173 (1967); Accounts Chem. Res. 5, 81 (1972), und dort zit. Lit.; K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji u. M. Nakagawa, Tetrahedron Lett. 1972, 3157.

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

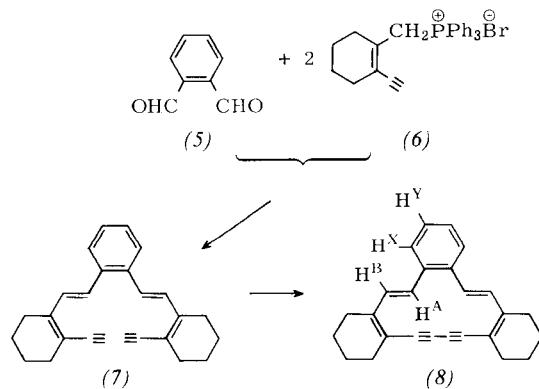
[4] Beispiele für dieses Phänomene bei paratropen Dehydro[16]annulenen s. I. C. Calder, Y. Gaoni, P. J. Garratt u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4954 (1968).

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

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



Die Wittig-Reaktion von Phthalodialdehyd (5) und 2 Äquivalenten des Phosphoniumsalzes (6)^[6] 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 untrennbar 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 untrennbar 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, $\text{Fp}=160\text{--}161.5^\circ\text{C}$ [$\text{m/e}=336.188$ (ber. 336.188); $\lambda_{\text{max}}^{\text{(Äther)}}=264$ ($\epsilon=10600$), ≈ 280 Sch (13900), 313 (34900), 368 nm Sch (5600)].



Die $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von (3) und (4) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die Zuordnung der Benzolprotonen ist angenommen worden, daß H^X stärker von den ungesättigten Substituenten beeinflußt wird als H^Y. Der Vergleich der Spektren (Tabelle 1) lehrt, daß (4) mäßig diatrop ist, wie die Größe der Verschiebung der H^C- und CH₃-Signale nach niedrigerem Feld beweist. Die Tatsache, daß das Signal von H^A in (4) bei höherem Feld als das von (3) liegt, während es sich beim H^B-Signal umgekehrt verhält, deutet auf eine Konformation mit internem H^A und externem H^B. Im Hinblick auf die Konformationsübergänge der verwandten diatropen Verbindung (9)^[11] vermuten wir jedoch, daß auch (4) wahrschein-

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^[2]. Nun interessiert der Einfluß, den die Benzoanellierung auf diesen Ringstrom ausübt. Es gibt Anzeichen, daß sie den Ringstrom unterdrückt^[3]; allerdings liegen nur wenige quantitative Daten vor. Wir beschreiben hier die Synthese der Tetradehydro-benzocyclotetradecene („Benzodidehydro[14]annulene“^[***]) (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)^[4] und 2 Äquivalenten *cis*-3-Methyl-2-penten-4-inal (2)^[5] 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.) [$\text{m/e}=258.142$ (ber. 258.141); $\lambda_{\text{max}}^{\text{(Äther)}}=293$ ($\epsilon=25800$), 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-benzocyc-

[*] Dr. R. T. Weavers [**] und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H OAJ (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...“.