

Das „Didehydro[14]annulen“ (5) ist offensichtlich erheblich schwächer diatrop als (2), wie der Vergleich der ^1H -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.

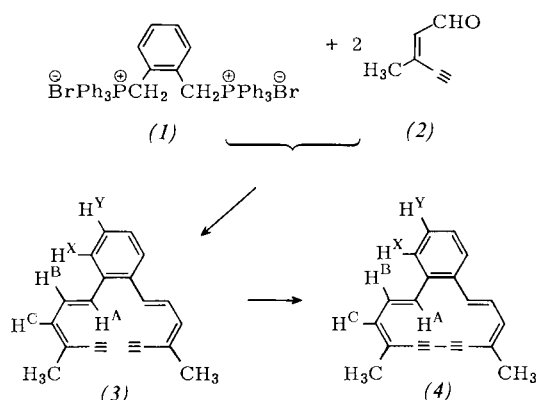
Synthese von Tetradehydro-benzocyclotetradecen („Benzodidehydro[14]annulenen“). Einfluß der Benzoanellierung auf den diamagnetischen Ringstrom makrocyclischer $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme^{[1][***]}

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

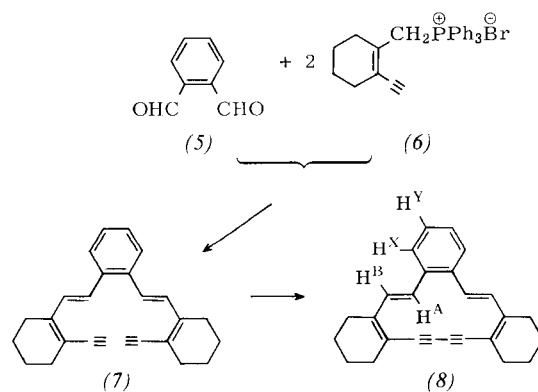
Die Tatsache, daß „aromatische“ makrocyclische und überbrückte makrocyclische $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme laut ^1H -NMR-Spektroskopie einen diamagnetischen Ringstrom aufweisen, ist inzwischen gesichert^[2]. Nun interessiert der Einfluß, den die Benzoanellierung auf diesen Ringstrom ausübt. Es gibt 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.) [$m/e=258.142$ (ber. 258.141); λ_{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); λ_{max} (Äther)=263 ($\epsilon=10500$), 276 (13100), 318 (54000), ≈ 370 Sch (6000), 393 Sch (4900), ≈ 410 nm Sch (3000)].



Die Wittig-Reaktion von Phthaldialdehyd (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 untrennbaren Mischung der *Di-trans*-Verbindung (7) und ihres *Di-cis*-Isomeren isoliert werden konnten (Zuordnung aufgrund der ^1H -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); λ_{max} (Äther)=264 ($\epsilon=10600$), ≈ 280 Sch (13900), 313 (34900), 368 nm Sch (5600)]^[7].



Die ^1H -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 CH_3 -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)^[1] 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 ...“.

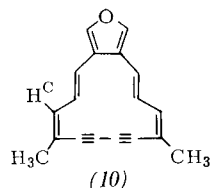
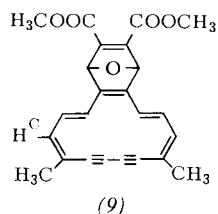
lich mehrere Konformationen einnehmen kann^[8]; die angegebene überwiegt dabei. Die Vorstellung einer derartigen Beweglichkeit wird durch die Tatsache gestützt, daß die Tieffeldverschiebung des Signals vom fixierten Proton H^C beträchtlich größer als von H^B ist.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Parameter von (3) und (4) in CDCl₃ bei 100 MHz (τ-Werte, TMS intern, τ in Hz).

	(3) [a]	(4)	Δ (4)–(3)
H ^A	3.12d	5.01d	+1.89
J	15.5	16	
H ^B	2.83dd	2.56dd	–0.27
J	15.5, 10	16, 7.5	
H ^C	3.51d	2.92d	–0.59
J	10	7.5	
CH ₃	8.01s	7.64s	–0.37
H ^X	2.47m	1.75m	–0.72
H ^Y	2.78m	2.49m	–0.29

[a] Außerdem Singulett bei τ = 6.68 (≡CH).

Interessanterweise sind die Signale der Benzolprotonen H^X und H^Y im ¹H-NMR-Spektrum von (4) gegenüber denen von (3)^[9] nach niedrigerem Feld verschoben (Tabelle 1); dieser Effekt ist erwartungsgemäß bei H^X größer als bei H^Y. Demnach verhalten sich die Signale der Benzolprotonen von (4) umgekehrt wie diejenigen der Benzolprotonen von Benzocyclobuten-Derivaten, die durch die 4nπ-Elektronen des Cyclobutadienanteils nach höherem Feld verschoben werden^[10].



Das ¹H-NMR-Spektrum von (8) (CDCl₃, 100 MHz) zeigte Signale bei τ = 2.01 (2H^X, m), 2.58 (2H^Y, m), 3.06, 4.02 (2H^A, d; 2H^B, d), 7.4 (8 Allyl-H, m), 8.2 (8 Nichtallyl-H, m). Vermutlich kann (8) ebenfalls mehrere Konformationen einnehmen. Das ¹H-NMR-Spektrum des acyclischen Analogons (7) liegt nicht vor, doch wird die diatrophe Natur von (8) durch die Verschiebung der Allylprotonen-Signale nach niedrigerem Feld (≈ –0.3 ppm) gegenüber dem Normalwert sowie die

Verschiebung der Signale von H^X (–0.46 ppm) und H^Y (–0.20 ppm) gegenüber denen der Modellverbindung (3) angezeigt.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Daten zeigt die relative Größe der Ringströme in den „Didehydro[14]annulenen“ (4), (9)^[11] und (10)^[11]. Der makrocyclische Ring ist in der Tetraalkylverbindung (9) stark diatrop, in der benzoanellierten Verbindung (4) mäßig diatrop und in der furananellierten Verbindung (10) höchstens schwach diatrop. Im Hinblick auf die beweglichen Konformationen dieser Stoffe [(9), (4), (10)] läßt sich diese Aussage am leichtesten aus den Verschiebungen der H^C-Signale nach niedrigerem Feld gegenüber denen der Modellverbindungen (≈ –2.0, –0.6 bzw. –0.3 ppm) und der CH₃-Signale (≈ –1.0, –0.4 bzw. –0.1 ppm) ableiten. Die entsprechenden Verbindungen, die zusätzlich zwei anellierte Cyclohexenringe enthalten [vgl. (5) in^[11], (8) in dieser Zeitschrift bzw. (9) in^[11]], weisen den gleichen Gang der Diatropie auf, wie die Verschiebungen der Allylprotonen-Signale nach niedrigerem Feld zeigen (≈ –1.1, –0.3 bzw. –0.1 ppm).

Eingegangen am 22. November 1973 [Z 964c]

- [1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 105. Mitteilung. – 104. Mitteilung: R. T. Weavers u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 86, 165 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 2 (1974).
- [2] Siehe dazu R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* 16, 103 (1971); F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.* 5, 81 (1972).
- [3] Siehe K. Endo, Y. Sakata u. S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2557; H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 85, 261 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 243 (1973).
- [4] C. E. Griffin, K. R. Martin u. B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* 27, 1627 (1962); C. E. Griffin u. J. A. Peters, *ibid.* 28, 1715 (1963).
- [5] 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.
- [6] P. J. Beeby u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 85, 406 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 411 (1973).
- [7] Nach Verbindung (8) kamen 6% des Di-cis-Isomeren, gelbe Kristalle, die sich beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung zersetzten [*m/e* = 336.189 (ber. 336.188); λ_{max} (Äther) = 281 (ε = 16900), 356 nm Sch (4400)]. Laut ¹H-NMR-Spektrum [CCl₄, 100 MHz: τ = 2.88 (2 arom. H, m), 3.08 (2 arom. H, m), 3.68 (2 olefin. H, d, J = 12.5 Hz), 4.32 (2 olefin. H, br. d, J = 12.5 Hz), 7.65 (4 Allyl-H, m), 7.95 (4 Allyl-H, m), 8.3 (8 Nichtallyl-H, m)] ist das Isomere atrop und vermutlich nicht planar.
- [8] Das ¹H-NMR-Spektrum von (4) war zwischen –80 und +60°C praktisch temperaturunabhängig.
- [9] Siehe D. Cremer u. H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* 763, 87 (1972).
- [10] Siehe u.a. H. P. Figeys, *Chem. Commun.* 1967, 495; P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 83, 111 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 125 (1971); *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7087 (1972).
- [11] P. J. Beeby, R. T. Weavers u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 86, 163 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 2 (1974).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Oberfläche von Säugetierzellen untersuchte M. M. Burger mit Hilfe von pflanzlichen Agglutininen (Lektinen). Bei transformierten Zellen und Tumorzellen ist die Wachstumskontrolle

gestört; zugleich werden diese Zellen von manchen Lektinen stärker als die entsprechenden Ausgangszellen agglutiniert. Ähnlich verhalten sich protease-behandelte Zellen. Während der Protease-Behandlung fällt der intrazelluläre Spiegel von cyclischem AMP vorübergehend ab; durch Gabe des Nucleotids kann man dem jedoch entgegenwirken und die Wachstumskontrolle wiederherstellen. Eine Veränderung der Zelloberfläche, die sich in erhöhter Agglutinierbarkeit äußert, und eine Phase niedrigen Gehalts an cyclischem AMP lassen sich auch während der normalen Mitose beobachten. Es wird eine Arbeitshypothese diskutiert, nach der die Wachstumskontrolle