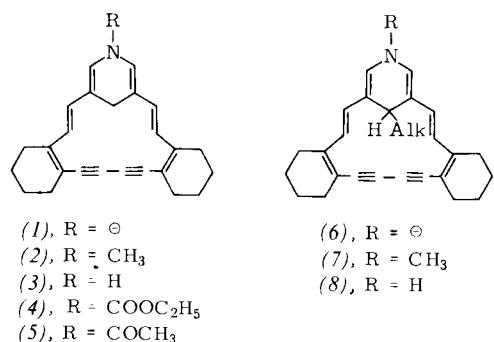


- [6] H. P. Kögler u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 15b, 676 (1960).
[7] M. Herberhold, Dissertation, Universität München 1963.
[8] H. Staudinger, Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 1619 (1911); L. A. Feiler, Dissertation, Universität München 1967.

Synthese überbrückter „Didehydrooxa“- und „-thia[17]annulene“, diatropen Furan- bzw. Thiophen-Homologer^{[1][***]}

Von Julian M. Brown und Franz Sondheimer^[*]

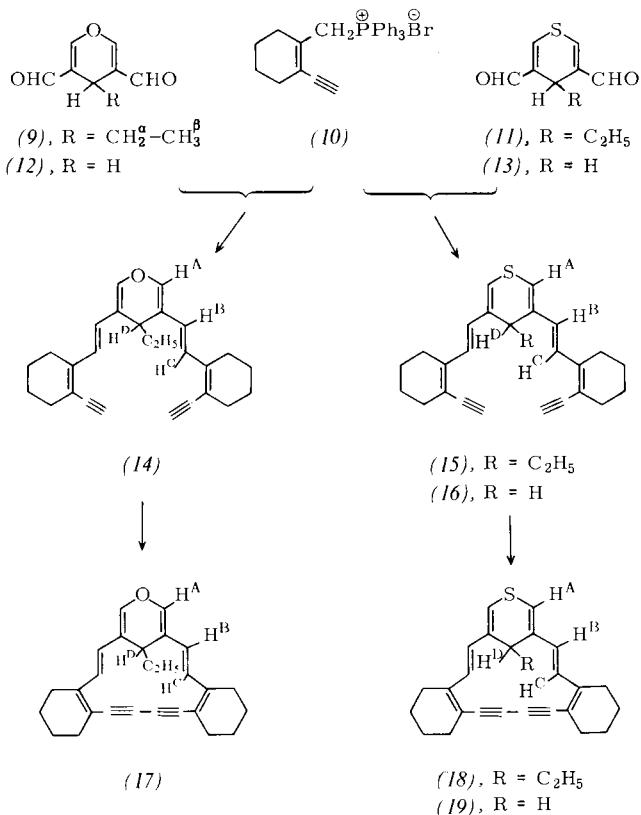
Die methylen-überbrückten „Didehydroaza[17]annulene“^[**] (1) bis (5) sind vor kurzem synthetisiert worden^[1, 2]. In diesen diatropen 18π-Elektronensystemen nimmt die Stärke des Ringstroms [(1)>(2)>(3)>(4)>(5)] mit zunehmender Elektronegativität des N-Substituenten ab. Die Derivate (6) bis (8) mit Alkylgruppen im π-Elektronen-Innenraum wurden ebenfalls dargestellt^[1, 3]. Auf dem gleichen Weg wie diese Aza[17]annulen-Derivate ließen sich nun die diatropen Sauerstoff- (17) und Schwefel-Analoga (18) und (19) synthetisieren, die wir benötigten, um den Einfluß von Heteroatomen auf den Ringstrom in überbrückten Hetero[17]-annulenen zu untersuchen. (Darstellung der paratropen und atropen S-Oxide von (18) und (19) s.^[4].)



Die Wittig-Reaktion von 4-Äthyl-4*H*-pyran-3,5-dicarbaldehyd (9)^[5] und 2 Äquivalenten des Phosphoniumsalzes (10)^[6] in Dimethylformamid mit Lithiummäthanolat in Äthanol bei 90°C führte zu ca. 10% des *trans, trans*-Isomeren (14), eines blaßgelben Öls^[7]. Die oxidative Kupplung von (14) mit Kupfer(II)-acetat bei 55–60°C in mäßig verdünnter Pyridin-Lösung ergab die Verbindung (17), ein überbrücktes „Didehydrooxa[17]annulen“ [Gesamtausbeute 4% bez. auf (9)]. (17) bildet gelbe Kristalle vom $\text{Fp} = 167\text{--}168^\circ\text{C}$ (Zers.); λ_{\max} (Cyclohexan) = 260 Sch ($\varepsilon = 8700$), 305 Sch (45000), 312 (47000), 365 (6100), 386 (6900), 405 nm (6100).

Das Thiopyran-Derivat (11), $\text{Fp} = 98\text{--}99^\circ\text{C}$, wurde in 20% Ausbeute durch Hydrolyse von (9) mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ ^[8] in wäßrigem Äthanol und anschließende Behandlung mit Phosphorpentasulfid in siedendem Toluol dargestellt. Die Wittig-Reaktion von (11) mit (10) zu (15) und die Kupplung dieses Produkts (20% Ausbeute, gelbes Öl), wie oben ergaben das überbrückte „Didehydrothia[17]annulen“ (18) [Ge-

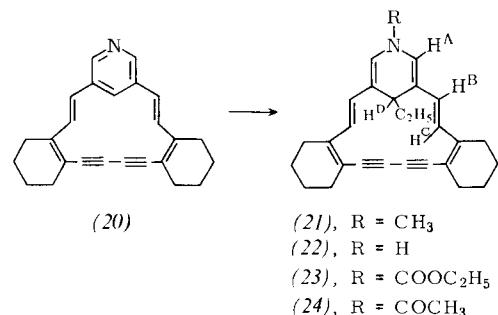
samtausbeute 13% bez. auf (11)]. (18) bildet orange-gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 212\text{--}214^\circ\text{C}$ (Zers.); λ_{\max} (CHCl_3) = 268



($\varepsilon = 14\,500$), 331 (54000), 361 (20800), 398 Sch (9400), 420 Sch nm (6700).

Ausgangsmaterial für die Synthese des Thia[17]annulens (19) mit unsubstituierter Brücke war das Thiopyran (13), $\text{Fp} = 169^\circ\text{C}$, das in 1–6% Ausbeute durch Ozonolyse von Norbornadien in Aceton bei -45°C (Aufarbeitung mit Dimethylsulfid) und anschließende Behandlung mit Phosphorpentasulfid in siedendem Toluol dargestellt wurde^[9]. Durch Wittig-Reaktion von (13) mit (10) wie oben erhielten wir 45% (16) als blaßgelbe Kristalle^[10], deren oxidative Kupplung zu 85% des gelben, kristallinen Thia[17]annulens (19)^[10] führte; λ_{\max} (CHCl_3) = 265 Sch ($\varepsilon = 13\,500$), 333 (57000), 365 (26000), 403 nm (9900).

Für den Vergleich mit (17) und (18) wurden die Aza[17]annulene (21) bis (24) mit äthylsubstituierter Brücke benötigt. (21)^[3] und (22)^[11] sind bereits bekannt; (23)^[10] und (24)^[10]



erhielten wir aus dem Pyridin-Derivat (20)^[12] in ca. 50% Ausbeute durch Reduktion in Tetrahydrofuran mit Äthyllithium (1 M in Benzol) bei -20°C und folgende direkte Behandlung mit Äthylchlorformiat bzw. Acetylchlorid^[11].

[*] J. M. Brown [**] und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[**] J. M. B. dankt der Australian National University für ein Reisestipendium.

[***] Zu den Trivialnamen der Art „Dehydroannulen“ s. F. Sondheimer u. R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 84, 260 (1962). Wir möchten Annulene mit zwei Acetylen-Einheiten auch weiterhin „Didehydroannulene“ oder „Bisdehydroannulene“ statt „Tetradehydroannulene“ nennen, um Verwechslungen zu vermeiden.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Verbindungen (17) bis (19) sowie (21) bis (24) (τ -Werte, 100 MHz, CDCl_3) [a,b]. Einzelheiten s. Text.

Verb.	H^α	äußere Protonen H^β	Allyl-H	H^γ	H^δ	innere Protonen H^γ	H^β
(21) (NCH_3)	2.86 (- 1.08)	2.47 (- 1.13)	6.9-7.4 (- 0.5)	6.55 (+ 3.30)	9.41 (+ 3.26)	10.14 (+ 1.56)	10.14 (+ 0.90)
(22) (NH) [c]	2.69 (- 1.07)	2.54 (- 1.03)	6.9-7.4 (- 0.5)	6.39 (+ 3.13)	9.17 (+ 3.06)	10.08 (+ 1.55)	10.08 (+ 0.86)
(18) (S)	2.94 (- 0.75)	2.90 (- 0.72)	7.2-7.6 (- 0.3)	4.72 (+ 1.99)	7.66 (+ 1.69)	9.36 (+ 1.00)	9.67 (+ 0.56)
(17) (O)	2.68 (- 0.60)	3.19 (- 0.62)	7.2-7.7 (- 0.2)	4.27 (+ 1.43)	[d]	9.20 [e]	9.65 (+ 0.39)
(23) (NCOOC_2H_5)	2.43 (- 0.58)	3.07 (- 0.53)	7.2-7.7 (- 0.2)	4.28 (+ 1.22)	[d]	9.23 (+ 0.82)	9.68 (+ 0.40)
(24) (NCOCH_3)	2.19 [f]	3.15 (- 0.45)	7.2-7.7 (- 0.2)	4.04 (+ 1.07)	7.28 (+ 1.16)	9.14 (+ 0.73)	9.64 (+ 0.34)
(19) (S)	3.10 (- 0.76)	2.85 (- 0.75)	7.2-7.6 (- 0.3)	5.22 (+ 2.25)	8.98 (+ 2.26)	—	—

[a] Außerdem zeigten alle Verbindungen ein Signal bei $\tau \approx 8.0-8.5$ (aliphatische H).

[b] Die Zuordnungen von H^β und H^γ wurden aufgrund von Kern-Overhauser-Versuchen und Fernkopplungen getroffen.

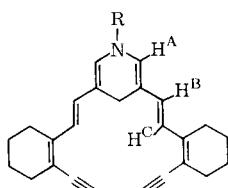
[c] Wegen der Linienverbreiterung bei Raumtemperatur bei -30°C bestimmt.

[d] Signal durch Allyl-H-Signal verdeckt.

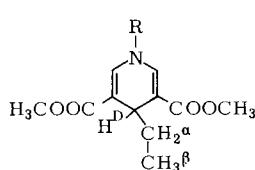
[e] Signal in der Modellverbindung (14) durch Signal der aliphatischen Protonen verdeckt.

[f] Signal in der Modellverbindung (28) konnte wegen extrem starker Verbreiterung nicht lokalisiert werden.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Hetero[17]annulene (17), (18) und (21) bis (24) mit äthylsubstituierter Brücke sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Verschiebungen der Signale beim Übergang von den atropen Modellverbindungen zu diesen Heteroannulen sind in Klammern angegeben. Als Modelle für (17) und (18) dienen ihre „offenen“ Vorstufen (14) bzw. (15). Da es nicht gelang, die „offenen“ Analoga der Aza[17]annulene (21) bis (24) darzustellen, wurden die Werte für H^α , H^β , H^γ und Allyl-H auf die Verbindungen (25) bis (28) ohne Äthylsubstituent bezogen und die Werte



(25), R = CH_3



(29), R = CH_3

(26), R = H

(30), R = H

(27), R = COOC_2H_5

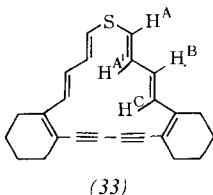
(31), R = COOC_2H_5

(28), R = COCH_3

(32), R = COCH_3

für H^δ , H^α und H^β auf die Diester (29) bis (32)^[12]. Nach den Daten in Tabelle 1 sind alle Hetero[17]annulene diatrop. Die Signale der äußeren Protonen haben sich gegenüber denen der Modellverbindungen nach niedrigerem Feld verschoben, die der inneren Protonen nach höherem Feld. Die relative Größe dieser Änderungen in beiden Richtungen zeigt deutlich, daß der diamagnetische Ringstrom in der Reihe $\text{NCH}_3 > \text{NH} > \text{S} > \text{O} > \text{NCOOC}_2\text{H}_5 > \text{NCOCH}_3$ abnimmt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale des brückenunsubstituierten Thia[17]annulens (19) sowie die Differenzen zur Modellverbindung (16) (in Klammern) sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Vergleich mit den entsprechenden Differenzen bei den Aza[17]annulen (2)-(5)^[21] zeigt, daß der diamagnetische Ringstrom in dieser Reihe der Hetero[17]annulene auch mit $\text{NH} > \text{S} > \text{NCOOC}_2\text{H}_5$ abnimmt. In (19) scheint er ein wenig größer zu sein als in (18) mit äthylsubstituierter Brücke. Bei den entsprechenden N-Methylaza[17]annulenen^[3] wurde dieser Effekt ebenfalls beobachtet; er beruht



(33)

wahrscheinlich darauf, daß das Molekül wegen der Äthylgruppe weniger planar als das unsubstituierte Molekül ist.

Das Oxa[17]annulen (17) ist unseres Wissens das erste diatropen Furan-Homologe^[13]. Das einzige früher beschriebene diatropen Thiophen-Homologe ist das nicht-überbrückte Thia[17]annulen (33)^[14]. Seine $^1\text{H-NMR}$ -Signale von H^β ($\tau = 3.19$), H^γ ($\tau = 4.99$) und Allyl-H ($\tau = 7.3-7.6$)^[15] ähneln denen von (18) und (19) (Tabelle 1). Die Brücke in diesen Verbindungen scheint demnach für die Aufrechterhaltung eines diamagnetischen Ringstroms nicht besonders bedeutsam zu sein.

Eingegangen am 11. Februar 1974 [Z 996a]

[1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 107. Mitteilung. – 106. Mitteilung: P. J. Beeby, J. M. Brown, P. J. Garratt u. F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 1974, 599.

[2] P. J. Beeby u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972).

[3] P. J. Beeby u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 84, 896 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 833 (1972).

[4] J. M. Brown u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 86, 348 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 5 (1974).

[5] Darstellung aus Malonaldehyd und Propionaldehyd in Anlehnung an E. Winterfeldt, Chem. Ber. 97, 1959 (1964).

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

[7] Alle Verbindungen außer (12) und (29) bis (32) wurden chromatographisch auf Aluminiumoxid (Woelm, Aktivität III) gereinigt. $^1\text{H-NMR}$ -, UV-, IR- und Massenspektren aller neuen Verbindungen sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[8] Siehe F. Wille u. L. Saffer, Liebigs Ann. Chem. 568, 34 (1950).

[9] Das Pyran-Derivat (12), $F_p = 184-185^\circ\text{C}$, wurde auf ähnliche Weise durch Ozonolyse von Norbornadien und anschließende Behandlung der Ozonid-Lösung mit Zink in Essigsäure dargestellt. Die Ausbeute war jedoch sehr schlecht und nicht reproduzierbar, und die Überführung in das Sauerstoff-Analogon von (19) gelang nicht.

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

[11] Die Umwandlung von (20) in (23) führte Dr. P. J. Beeby aus.

[12] Der Diester (30), $F_p = 108-109^\circ\text{C}$, wurde aus Dimethyl-pyridin-3,5-dicarboxylat [2] und Äthylmagnesiumbromid dargestellt [3]. Behandlung von (30) mit NaH und anschließende Addition von Methyljodid, Äthylchlorformiat bzw. Acetylchlorid ergaben (29) [3], (31) ($F_p = 101-102^\circ\text{C}$) bzw. (32) ($F_p = 117^\circ\text{C}$).

[13] Die bekannten Verbindungen Oxa[9]annulen (Oxonin) [s. S. Masamune u. N. Darby, Accounts Chem. Res. 5, 272 (1972); A. G. Anastassiou, ibid. 5, 281 (1972)] und Oxa[17]annulen [G. Schröder, G. Plinke u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 472 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 424 (1972)] scheinen atrop zu sein. Zur Synthese eines paratropen Oxa[15]annulen-Derivats s. H. Ogawa, M. Kubo u. H. Saikachi, Tetrahedron Lett. 1971, 4859.

[14] R. H. McGirk u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 84, 897 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 834 (1972).

[15] Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal von H^α in (33) kann nicht mit den entsprechenden Signalen von (18) und (19) verglichen werden, weil die Doppelbindungen neben dem Schwefelatom in (33) zu rotieren scheinen (P. J. Beeby, R. L. Wife u. F. Sondheimer, unveröffentlicht).