

Von Masazumi Nakagawa^[*]

Annulenoannulene bestehen formal aus zwei miteinander verschmolzenen Annulenen. Bisher kennt man fast ausschließlich die stärker dehydrierten Formen, die einige Dreifachbindungen und einige cumulierte Doppelbindungen enthalten. Neben *ortho*-anellierte Dehydroannulenoannulenen wurden auch solche mit Brücken aus zwei oder vier Kohlenstoffatomen („Acetylen-cumulen“-annulenoannulene) durch vielstufige Synthesen erhalten. Die meisten Dehydroannulenoannulene sind stabil und bilden farbige Kristalle. Außer Dehydro[4n+2]annuleno[4n+2]annulenen mit 14-, 18- und 22gliedrigen Einzelringen wurden auch zwei Dehydro[4n]annuleno[4n+2]annulene mit 16- und 14- sowie 16- und 18gliedrigen Einzelringen synthetisiert. Planare Kombinationen dieser Art und Größe aus zwei [4n]-Ringen sind nicht bekannt. – Gut untersucht ist das dehydrierte [14]Annuleno[14]annulen mit einer Brücke aus zwei Kohlenstoffatomen; das Problem der Induktion eines diamagnetischen Ringstroms in Verbindungen dieser Art ist aber noch nicht endgültig gelöst.

1. Einleitung

In Anbetracht der erstaunlichen Entwicklungen in der Chemie monocyclischer und überbrückter Annulene^[1,2] haben makrocyclische Annulene, die mit benzenoiden Ringen verschmolzen sind (z. B. benzo- und naphthoanellierte Annulene), große Beachtung gefunden^[1a, 3-5]. Annulenoannulene, also naphthalinähnliche Systeme aus zwei miteinander verschmolzenen Annulenen, sind im Hinblick auf die interessanten Eigenschaften polycyclischer aromatischer Verbindungen ebenfalls zu Recht stark beachtet worden.

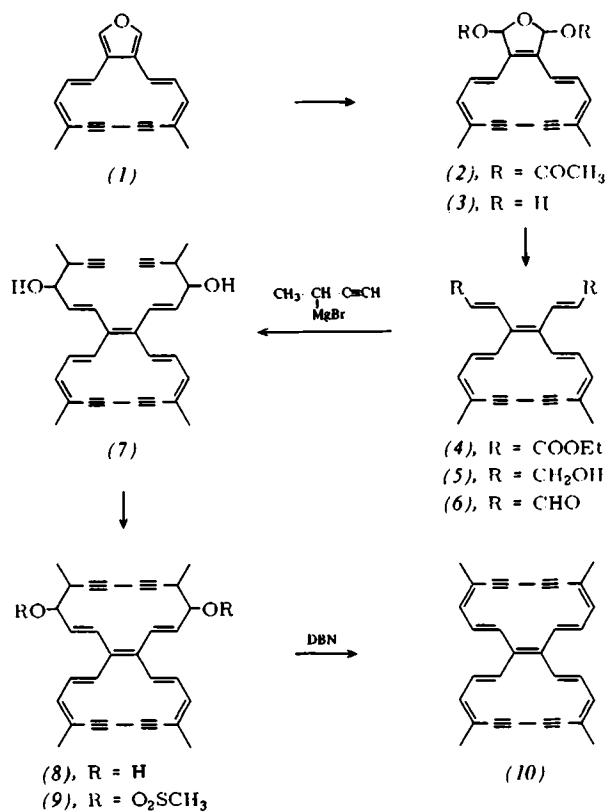
Die ersten makrocyclischen Annulenoannulene wurden 1975 von Cresp und Sondheimer^[6] sowie von unserer Gruppe^[7] unabhängig voneinander gefunden.

2. Synthesen

2.1. *ortho*-anellierte Annulenoannulene^{[6][**]}

Das Dimethylbisdehydro[14]annuleno[*c*]furan (1)^[8], durch eine verbesserte Synthese hergestellt, diente als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Tetrakisdehydro[14]annuleno[14]annulens (10). Durch Behandlung von (1) mit Bleitetraacetat in Essigsäure erhielt man das Diacetat (2), das bei der Hydrolyse das Halbacetal (3) ergab. Die Umsetzung von (3) mit überschüssigem (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran lieferte den Diester (4) (tiesorangefarbene Kristalle). Die neu gebildeten Doppelbindungen in (4) liegen fast völlig in der gewünschten *trans*-Konfiguration vor. Der Diester (4) ließ sich mit Diisobutylaluminiumhydrid zum Diol (5) reduzieren, das mit Mangandioxid den Dialdehyd (6) ergab (orangefarbene Nadeln). Die Reduktion von (6) mit dem Grignard-Derivat aus 3-Brom-1-butin^[9] führte unter Kettenverlängerung zu einem Gemisch der stereoisomeren Diole (7). Durch oxidative Kupplung von (7) mit Kupfer(II)-acetat in Dimethylformamid wurde der zweite Ring geschlossen. Das rohe bicyclische Diol (8) ließ sich in das Bis(methansulfonat) (9) umwandeln, das durch Behandlung mit 1,5-

Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) in das gewünschte Tetrakisdehydro[14]annuleno[14]annulen (10)^[*] überging [dunkelrotbraune Prismen, ca. 5 % Ausbeute, bezogen auf (6)].

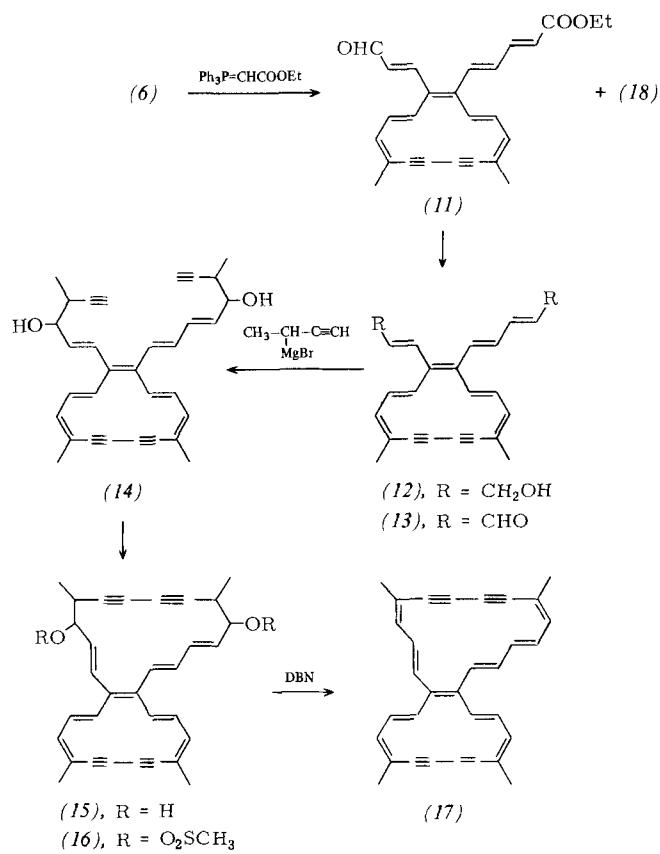


Ausgehend vom Dialdehyd (6) wurde das Tetrakisdehydro[14]annuleno[16]annulen (17) synthetisiert^[6b]. Die Reaktion von (6) mit einem Äquivalent (Ethoxycarbonylmethylen)-triphenylphosphoran ergab den Aldehyd-ester (11) in 56 % Ausbeute zusammen mit 9 % des Diesters (18). Der Aldehyd-ester (11) wurde mit Diisobutylaluminiumhydrid zum Diol (12) reduziert. Der Dialdehyd (13), den man durch Mangandioxid-Oxidation von (12) erhielt, wurde mit dem Grignard-Derivat von 3-Brom-1-butin zum Diol (14) umgesetzt. Der

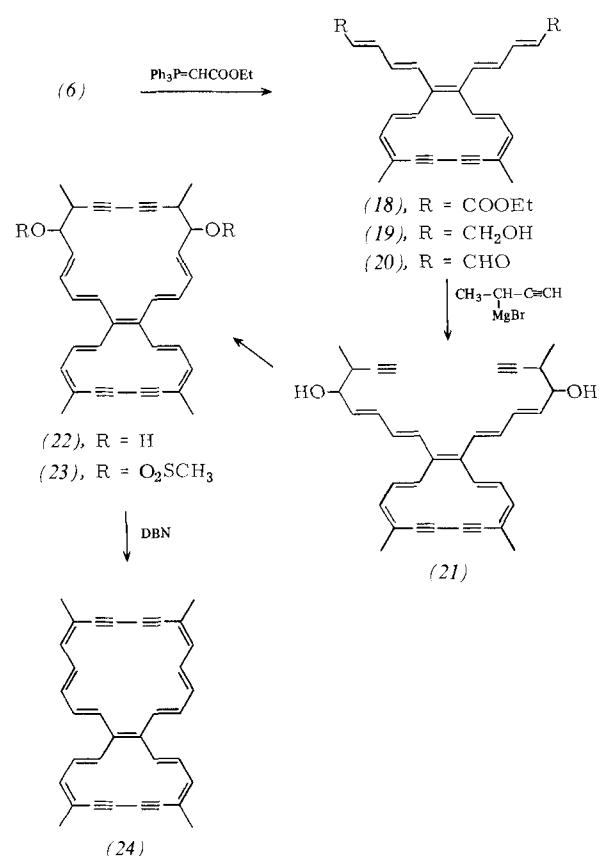
[*] Prof. Dr. M. Nakagawa
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[**] Zur Nomenklatur der Annulenoannulene nach Sondheimer siehe [6b].

[*] Systematischer Name von (10) nach der IUPAC-Regel A-31: 5,10,18,23-Tetramethylbicyclo[12.12.0]hexacosa-1(14),2,4,10,12,15,17,23,25-nonaen-6,19,21-tetrain.



Ringschluß zum bicyclischen Diol (15) gelang durch oxidative Kupplung von (14) mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin/Ether. (15) wurde in das Bis(methansulfonat) (16) umgewandelt, welches bei Behandlung mit Diazabicyclononen (DBN) in



das Tetrakisdehydro[14]annuleno[16]annulen (17)^[*] überging [purpurfarbene Prismen, 3 % Ausbeute bezogen auf (13)].

Verbindung (24) war auf ähnlichem Weg wie (17) zugänglich. Die Wittig-Reaktion von (6) mit überschüssigem (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphor an ergab den Diester (18), der über (19) in (20) umgewandelt wurde [vgl. (4) \rightarrow (6)]. Die Ausbeute an (20) betrug 82 %, bezogen auf den Diester (18). Der Dialdehyd (20) konnte über das acyclische Diol (21), das cyclische Diol (22) und das Bis(methansulfonat) (23) zum recht stabilen Tetrakisdehydro[14]annuleno[18]annulen (24)^[**] umgesetzt werden (tiefviolette Kristalle, Gesamtausbeute 20 %).

2.2. „Acetylen-cumulen“-annulenoannulene^[7, 15, 18, 19, 25]

In Anbetracht der hohen konformativen Stabilität und der stark diatropen^[**] Natur der „Acetylen-cumulen“-dehydroannulene^[1g] war es von beträchtlichem Interesse, Annulenoannulene darzustellen, in denen zwei „Acetylen-cumulen“-dehydroannulene verschmolzen sind. Da seine Synthese besonders bequem ist, wurde als erstes das Hexakisdehydro[18]annuleno[18]annulen (32) dargestellt^[7]. Das Ethinylketon (26), das man durch Aldolkondensation aus 3-*tert*-Butyl-2-penten-4-inal (25)^[10] erhielt, wurde oxidativ mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin zum Diketon (27) gekoppelt. Behandlung des Diketons (27) mit überschüssigem Eninaldehyd (25) in Gegenwart von Natriummethanolat ergab das acyclische Diketon (28) in 92 % Ausbeute. Bei hoher Verdünnung führte die oxidative Kupplung von (28) mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin/Methanol/Ether in beinahe quantitativer Ausbeute zum 26gliedrigen cyclischen Diketon (29). Bisethinylierung von (29) mit dem Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex^[11] in Acetylen-gesättigtem Tetrahydrofuran ergab eine Mischung der diastereomeren cyclischen Diole (30a) und (30b) in 88 % Ausbeute. Die Isomerenmischung ließ sich chromatographisch (Aluminiumpoxid) in ein hochschmelzendes und ein niedrigschmelzendes Isomer ($\approx 4:1$) zerlegen. Bei der Oxidation des hochschmelzenden Isomers (30a) mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin/Methanol/Ether unter hoher Verdünnung entstand das bicyclische Diol (31) in 61 % Ausbeute. Im Gegensatz dazu ergab das niedrigschmelzende Isomer (30b) beim Versuch der oxidativen Kupplung unter den gleichen Bedingungen kein bicyclisches Diol; es konnte nur das Ausgangsmaterial in 62 % Ausbeute zurückgewonnen werden. Das Scheitern der intramolekularen oxidativen Kupplung von (30b) ist der ungünstigen *trans*-Anordnung der beiden Ethinyl-Gruppen zuzuschreiben. (Die Zuordnung der Strukturen (30a) und (30b) zum hoch- bzw. niedrigschmelzenden Isomer beruht auf den beschriebenen Versuchen.)

Eine Lösung von (31) in Ether wurde bei -60°C mit einer Lösung von Zinn(II)-chlorid-Dihydrat in Chlorwasserstoff-gesättigtem Ether vermischt. Man erhielt das Hexakisdehydro[18]annuleno[18]annulen (32)^[***] in Form recht stabiler

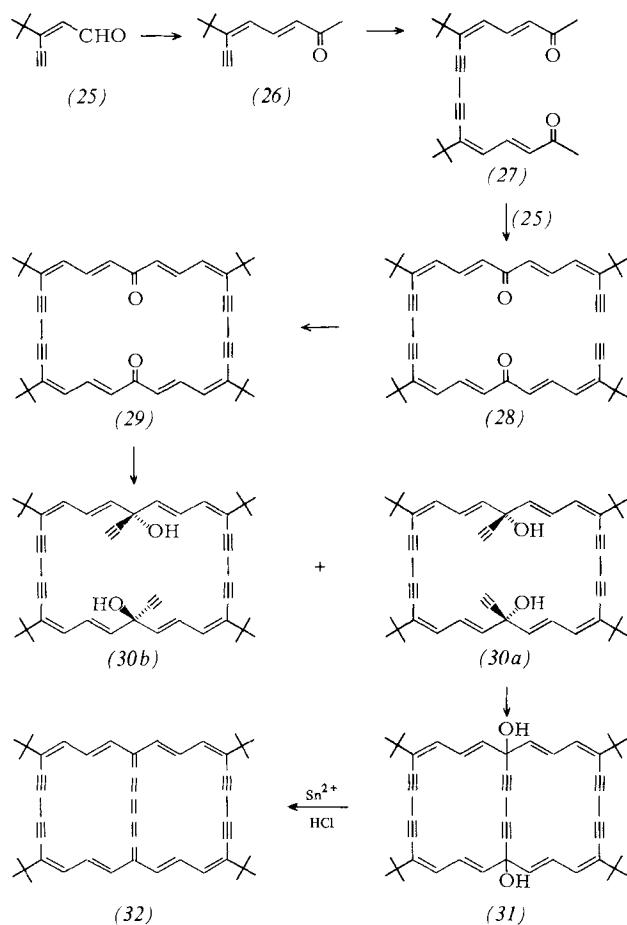
[*] Systematischer Name von (17): 7,12,20,25-Tetramethylbicyclo[14.12.0]octacosa-1(16),2,4,6,12,14,17,19,25,27-decaen-8,10,21,23-tetraen.

[**] Systematischer Name von (24): 7,12,22,27-Tetramethylbicyclo[16.12.0]triaconta-1(18),2,4,6,12,14,16,19,21,27,29-undecaen-8,10,23,25-tetraen.

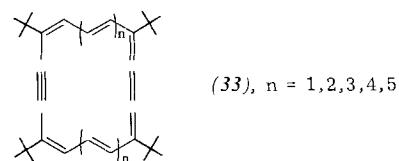
[***] Moleküle, deren NMR-Spektrum auf einen diamagnetischen Ringstrom schließen lässt, nennt man *diatrop* [1c].

[****] Systematischer Name von (32): 5,10,18,23-Tetra-*tert*-butyl-bicyclo[12.12.4]triaconta-1(27),2,4,10,12,14(30),15,17,23,25,27,28,29-tridecaen-6,8,19,21-tetraen.

dunkelgrüner Kristalle in 79 % Ausbeute. Das Annulenoannulen (32) ergab mit 2,4,7-Trinitrofluorenon einen 1:1-CT-Komplex.

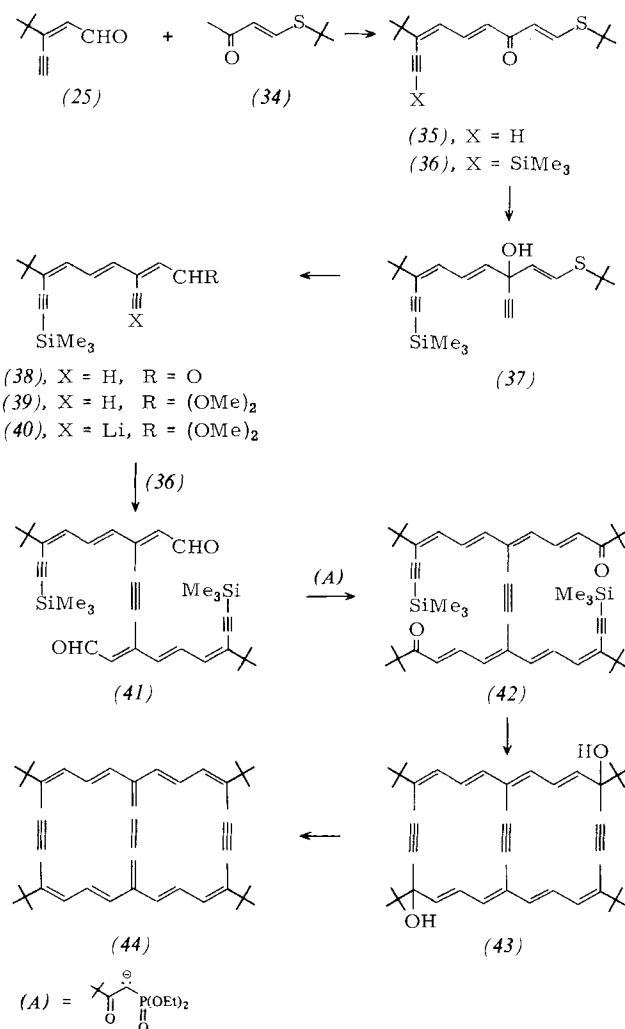


Da Tetra-*tert*-butylbisdehydro[4n+2]annulene (33), n=1-5, vor einiger Zeit in unserm Arbeitskreis^[1f, 1g] dargestellt worden sind, interessierte die Synthese von Annulenoannulen, die aus zwei Bisdehydro[4n+2]annulen (33) bestehen, um ihre Eigenschaften mit denen des entsprechenden monocyclischen Systems (33) vergleichen zu können.



Das *tert*-Butylthiobutadienyl-methylketon (34), das man durch Addition von 2-Methyl-2-propanethiol an Ethynyl-methylketon in Gegenwart von Triton B^[12] erhielt, wurde mit dem *tert*-Butyleninaldehyd (25) zum Ethynyltrienketon (35) kondensiert. Sukzessive Behandlung von (35) mit Lithiumdiethylamid in Tetrahydrofuran bei -78°C und mit Chlor(trimethyl)silan ergab das Trimethylsilyl-Derivat (36), das man mit Lithium-acetylid in Tetrahydrofuran reagieren ließ^[13]. Das Produkt (37) ging mit Säure in den Aldehyd (38) über, dessen Dimethylacetal (39) sich mit Butyllithium zu (40) lithiierten ließ. Die Reaktion des Lithium-Derivates (40) mit dem Trimethylsilylketon (36), gefolgt von Umlagerung und Hydrolyse unter sauren Bedingungen, lieferte den Dialdehyd (41) (gelbe Kristalle). Die Kettenverlängerung zum Diketon (42) gelang

durch Reaktion mit dem von Diethyl-3,3-dimethyl-2-oxobutanphosphonat^[14] abgeleiteten Carbanion (A); (42) (gelbe Kristalle) bildete sich in 81 % Ausbeute. Obwohl sich die Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen unter den üblichen Bedingungen als schwierig erwies, konnte die gewünschte intramolekulare Reaktion durch Behandlung des Bis(trimethylsilyl)diketons (42) mit Kaliumhydroxid in flüssigem Ammoniak realisiert werden. Dabei entstand ein Gemisch der diastereomeren bicyclischen Diole (43) (gelbe Kristalle, 94 % Ausbeute).



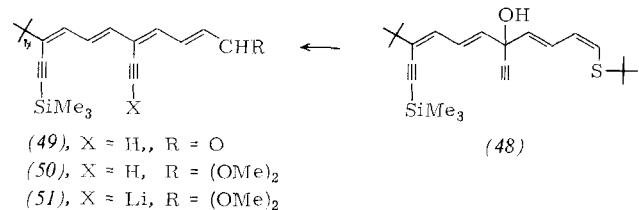
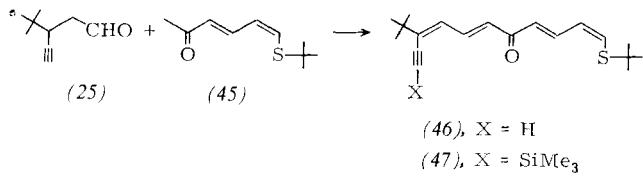
Behandlung von (43) mit Zinn(II)-chlorid in Chlorwasserstoff-gesättigtem Ether lieferte das Trisdehydro[10.10.2][14]annuleno[14]annulen (44)^[*] (stabile rötlich-purpurfarbene Kristalle, 77 % Ausbeute)^[15]. Das Annulenoannulen (44) bildet mit 2,4,7-Trinitrofluorenon einen 1:1-CT-Komplex (purpurfarbene Kristalle)^[15].

Die Synthese von (44) und die interessanten Eigenschaften dieser Verbindung (siehe Abschnitte 3.1 und 3.2) ermutigten uns, andere Glieder dieser Serie von Annulenoannulen darzustellen.

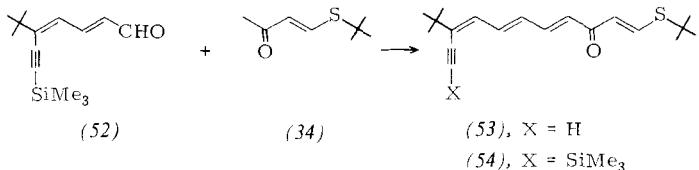
Das *tert*-Butylthiobutadienyl-methylketon (45) synthetisierten wir durch Addition von 2-Methyl-2-propanethiol in Gegenwart von Triton B an 3-Hexen-5-in-2-on, das durch Chromtrioxid-Oxidation von 3-Hexen-5-in-2-ol leicht zugänglich war.

[*] Systematischer Name von (44): 5,8,16,19-Tetra-*tert*-butyl-bicyclo[10.10.2]tetracosa-1(23),2,4,8,10,12(24),13,15,19,21,23-undecaen-6,17-dien.

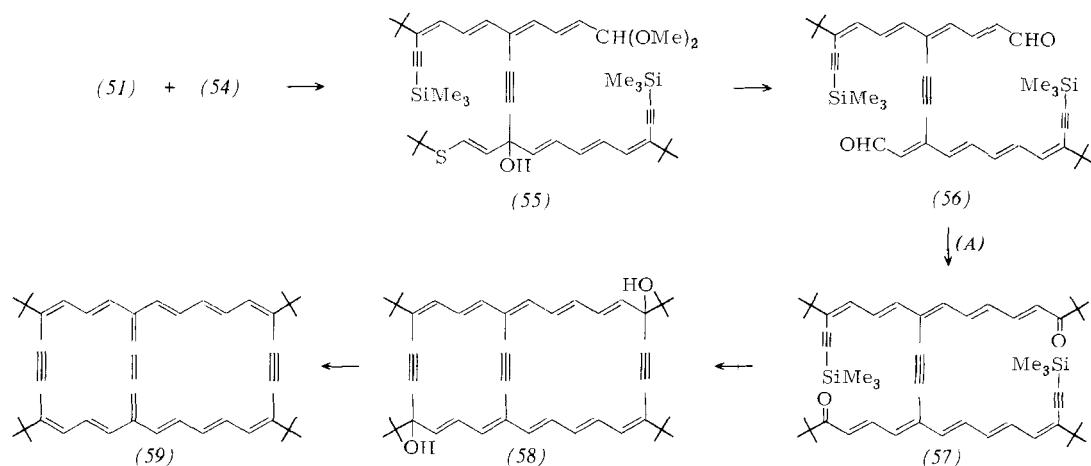
lich ist^[16]. Die Aldolkondensation des Dienketons (45) mit dem Eninaldehyd (25)^[10] ergab das Tetraenketon (46), welches mit Lithiumdiethylamid und dann mit Chlor(trimethyl)silan zum Trimethylsilylketon (47) umgesetzt wurde. Das Keton (47) wurde mit Lithiumacetylid in Tetrahydrofuran^[13] zu



(48) ethinyliert, das ohne vorherige Isolierung mit Säure behandelt wurde und den Tetraenaldehyd (49) ergab (gelborangefarbene Kristalle). Der Aldehyd (49) wurde auf üblichem Weg in das Dimethylacetal (50) umgewandelt und mit Butyllithium zum Lithium-Derivat (51) umgesetzt, welches als Bau teil des [14]Annuleno[18]annulen-Skeletts diente. Das Tetraenketon (53), das man durch Aldolkondensation des Dienaldehyds (52)^[17] mit dem Methyl-(thioviny)keton (34) erhielt, ließ sich nach der gleichen Methode wie (46) zu (54) silylieren. Das Produkt (55), das man durch Vereinigung



von (51) und (54) erhält, ergab mit Säure den Dialdehyd (56) (gelbe Kristalle, 68 % Gesamtausbeute). Durch Umsetzung von (56) mit dem oben erwähnten Carbanion (A) ent stand das Bis(trimethylsilyl)diketon (57) in 57 % Ausbeute.



Behandlung von (57) ohne vorherige Entfernung der Schutzgruppen mit einer Suspension von Kaliumhydroxid in flüssigem Ammoniak ergab das bicyclische Diol (58) (gelbe Kristalle, 88 % Ausbeute). Das Trisdehydro[14.10.2][14]annulen-

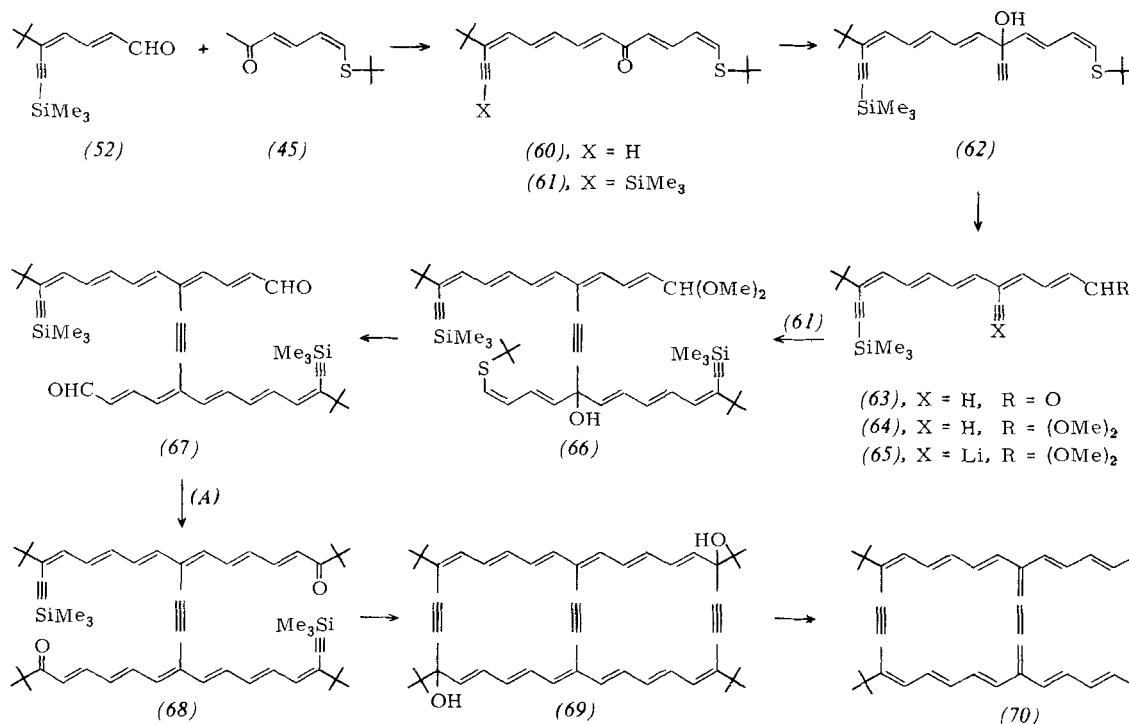
no[18]annulen (59)^[*] erhielt man durch Reaktion von (58) mit Zinn(II)-chlorid in Chlorwasserstoff-gesättigtem Ether bei niedriger Temperatur in 90 % Ausbeute^[18]. Das Annulenoannulen (59) (purpurfarbene Kristalle) erwies sich als recht beständige Verbindung, die mit 2,4,7-Trinitrofluoren ein einen 1:1-CT-Komplex (tiefgrüne Kristalle) bildet^[18].

Zur Synthese des Trisdehydro[18]annuleno[18]annulens (70) wurde zunächst das Pentaeninketon (60) – durch Aldolkondensation von (52)^[17] mit (45)^[18] erhalten – nach dem oben erwähnten Verfahren in das Trimethylsilyl-Derivat (61) (gelbe Kristalle) umgewandelt. Der Ethinylalkohol (62), der durch Umsetzung von (61) mit Lithiumacetylid in Tetrahydrofuran^[13] entstand, wurde ohne vorherige Isolierung mit Säure behandelt und ergab den Aldehyd (63) (orangefarbene Kristalle, 83 % Ausbeute). Das aus (63) auf üblichem Weg dargestellte Dimethylacetal (64) ließ sich mit Butyllithium in das Lithium-Derivat (65) umwandeln. (65) reagierte mit dem Trimethylsilylketon (61) zu (66), das nicht isoliert wurde und mit Säure den Dialdehyd (67) ergab (orangefarbene Kristalle, 56 % Gesamtausbeute). Die Kettenverlängerung mit dem Carbanion (A) lieferte das Bis(trimethylsilyl)diketon (68) (orangefarbene Kristalle), welches das gewünschte Kohlenstoffatomgerüst besitzt, in 65 % Ausbeute. Nach Zugabe einer Lösung des Diketons (68) in Tetrahydrofuran zu einer Suspension von Kaliumhydroxid in flüssigem Ammoniak ließ sich das bicyclische Diol (69) isolieren (orangegelbe Kristalle, 69 % Ausbeute). Durch Zusatz von Zinn(II)-chlorid in konzentrierter Salzsäure zu einer verdünnten Lösung von (69) in Dichlormethan/Tetrahydrofuran (20:1) bei ca. -10°C erhielt man das Tetra-*tert*-butyltrisdehydro[14.14.2][18]annuleno[18]annulen (70)^[**] als ziemlich schlecht lösliche und recht stabile tieffarbene Kristalle in 89 % Ausbeute^[19].

Die Synthese des Trisdehydro[14]annuleno[22]annulens (82) ging vom Tetraen-dimethylacetal (50) aus. In Gegenwart von Bortrifluorid-Ether ließ man (50) mit Ethylvinylether reagieren^[20, 21]. Das resultierende Methoxyacetal (71) wurde mit verdünnter Essigsäure, die Natriumacetat enthielt, behandelt und ergab den Pentaenaldehyd (72)^[21], der auf üblichem Weg in das Dimethylacetal (73) umgewandelt wurde. Durch Umsetzung von (73) mit Butyllithium entstand das Lithium-Derivat (74). Die Aldolkondensation des Trimethylsilyltri-

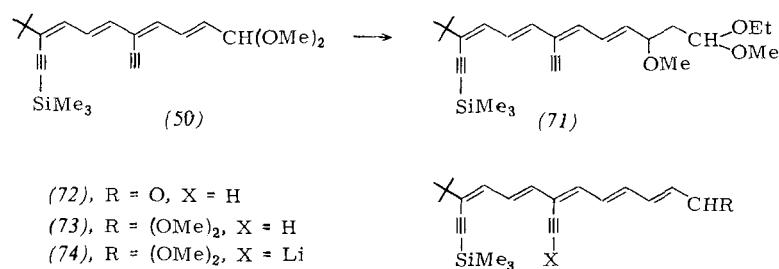
[*] Systematischer Name von (59): 7,10,20,23-Tetra-*tert*-butylbicyclo[14.10.2]octacosa-1(27),2,4,6,10,12,14,16(28),17,19,23,25,27-tridecaen-8,21-dien.

[**] Systematischer Name von (70): 7,10,22,25-Tetra-*tert*-butylbicyclo[14.4.2]dotriaconta-1(31),2,4,6,10,12,14,16(32),17,19,21,25,27,29,31-penta-decaen-8,23-dien.



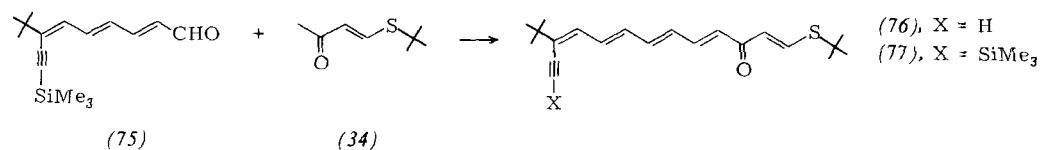
inaldehyds (75)^[17] mit dem (Thiovinylmethylketon (34) lieferte das Pentaeninketon (76) (gelbe Kristalle), welches nach der oben erwähnten Methode in das Trimethylsilyl-Derivat (77) (hellgelbe Kristalle) umgewandelt werden konnte.

In Anbetracht des sehr stark paratropen^[*] Charakters und der hohen konformativen Stabilität von Tetra-*tert*-butyltrisdehydro[16]Jannulen (83)^[23] sowie des stark diatropen Charakters von Tetra-*tert*-butyltrisdehydro[18]annulen (84)^[24] be-



Schließlich wurden (74) und (77) zum Produkt (78) umgesetzt, das ohne vorherige Isolierung mit Säure behandelt wurde und den Dialdehyd (79) ergab (orangegelebe Kristalle, 78 %

stand beträchtliches Interesse an der Synthese von Annulenoanulenen, die aus den antiaromatischen bzw. aromatischen Bauteilen (83) und (84) bestehen.

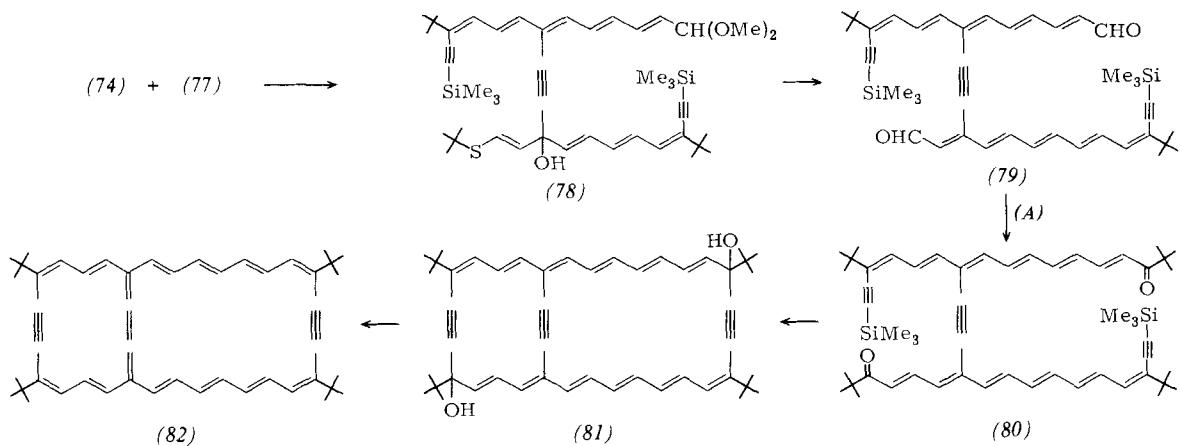


Ausbeute). Das Bis(trimethylsilyl)diketon (80) wurde durch Umsetzung von (79) mit dem Carbanion (A) erhalten (rote Kristalle, 63 % Ausbeute). Der Ringschluß zum bicyclischen Diol (81) (bräunlichgelbe Kristalle, 80 % Ausbeute) gelang durch Behandlung von (80) mit einer Suspension von Kaliumhydroxid in flüssigem Ammoniak. Die reduktive Dehydroxylierung von (81) mit Zinn(II)-chlorid in Chlorwasserstoff-gesättigtem Ether führte zum recht stabilen Tetra-*tert*-butyltrisdehydro[18.10.2][14]annuleno[22]annulen (82)^[*] (tiefblau-grüne Kristalle; 92 % Ausbeute)^[22].

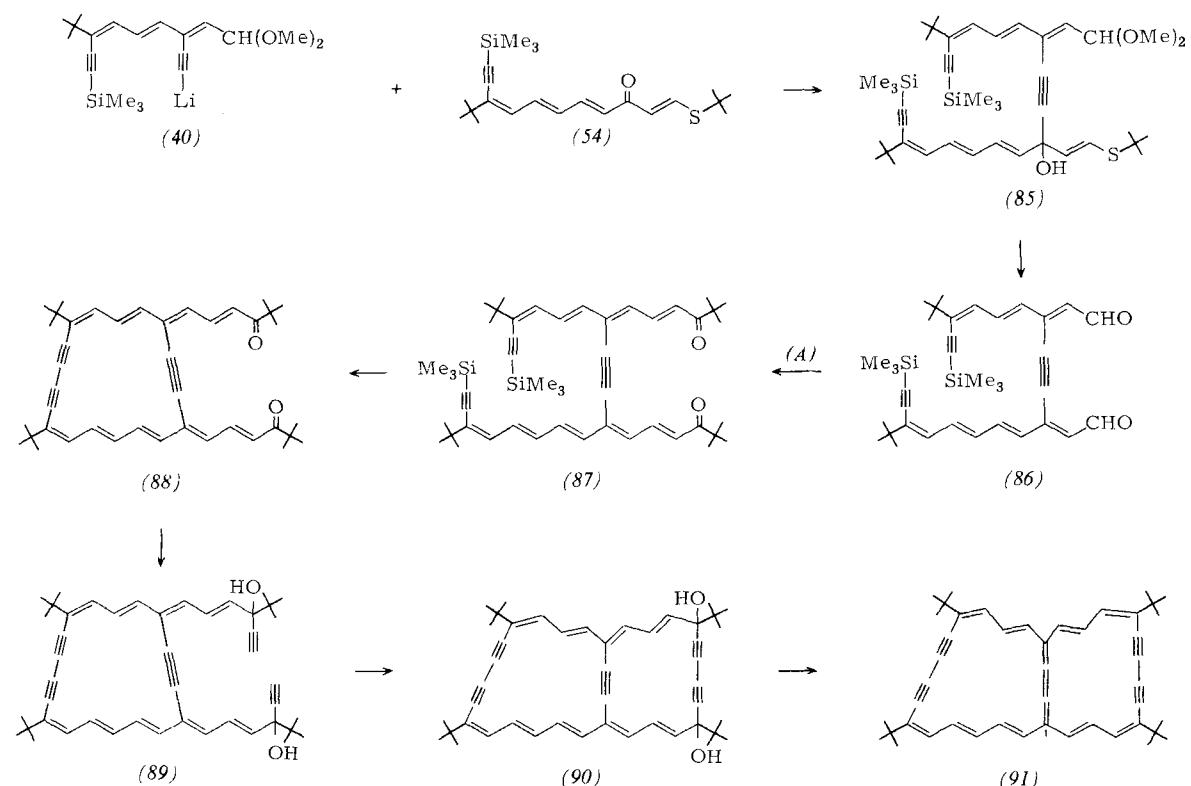
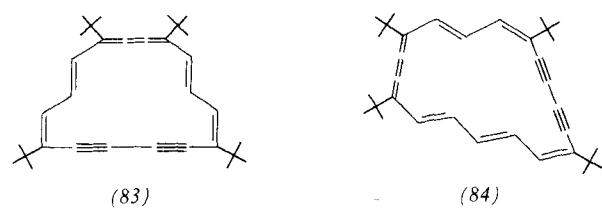
Das Lithium-Derivat (40) des Trienaldehyd-dimethylacetals^[15] wurde mit dem Tetraenketon (54)^[18] zum Produkt (85) umgesetzt, das mit Säure den Dialdehyd (86) ergab. Mit dem Carbanion (A) lieferte (86) das Diketon (87) (gelbe Kristalle) in mäßiger Ausbeute. Die oxidative Kupplung von (87) mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin bei 80–90°C führte zum cyclischen Triindiketon (88) (orangerote Kristalle, 61 % Ausbeute), das sich mit Lithiumacetylid in Tetrahydrofuran^[13] zum monocyclischen Diol (89) bisethinylieren ließ (gelbe Flüssigkeit, 89 % Ausbeute). (89) wurde mit Kupfer(II)-acetat in

[*] Systematischer Name von (82): 9,12,24,27-Tetra-*tert*-butyibicyclo-[8.10.2]dotriaconta-1(31),2,4,6,8,12,14,16,18,20(32),21,23,27,29,31-pentadecaen-10,25-dien.

[*] Moleküle, deren NMR-Spektrum auf einen paramagnetischen Ringstrom schließen lässt, nennt man *paratrop* [^{1c}].



Pyridin zum Bicyclus (90) oxidiert (orangebraune Kristalle, 80 % Ausbeute). Behandlung des bicyclischen Diols (90) mit Zinn(II)-chlorid in Chlorwasserstoff-gesättigtem Ether ergab das Pentakisdehydro[14.12.2][16]annuleno[18]annulen (91)^[*] in Form recht stabiler tiefgrüner Kristalle^[25].



[*] Systematischer Name von (91): 7,12,20,25-Tetra-*tert*-butylbicyclo[14.12.2]triaconta-1(29),2,4,6,12,14,16(30),17,19,25,27,29-dodecaen-8,10,21,23-tetrain.

3. Eigenschaften

3.1. Elektronenspektren

Von den Tetramethyltetraakisdehydroannulenoannulenen (10), (17) und (24) ist bekannt, daß ihre Elektronenspektren ziemlich kompliziert sind; die Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[6b]. Es ist ebenfalls darauf hingewiesen worden, daß die Lage der stärksten Absorptionsmaxima dieser Annulenoannulene denen der monocyclischen Dehydroannulene^[26] mit derselben Anzahl von π -Elektronen ähneln. Wie Abbildung 1 zeigt, besteht das Elektronenspektrum des Tetra-*tert*-butylhexakisdehydro[12.12.4][18]annuleno[18]annulens (32) aus drei Hauptabsorptionsbanden mit einem Habitus,

Tabelle 1. Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren der *ortho*-anellierten Tetrakisdehydroannulenoannulene (10), (17) und (24) sowie stärkste Absorptionsmaxima der entsprechenden monocyclischen Dehydroannulene (siehe [26]): jeweils in Ether.

Annulenoannulene λ_{\max} [nm] (ε)	Dehydroannulene λ_{\max} [nm] (ε)
(10), [14] [14] 258 (14400), 278 sh (16800), 292 (21100), 387 (45400), 552 sh (1050), 607 sh (580)	Monodehydro[26] 386 (152000) Trisdehydro[26] 383 (119000)
(17), [14] [16] 258 sh (17600), 286 (28100), 350 sh (49100), 380 (61000), 405 sh (44300)	Bisdehydro[28] 373 (177000)
(24), [14] [18] 275 (30300), 299 (35900), 395 (80200), 446 sh (25700), 589 sh (2200)	Trisdehydro[30] 397 (114000) Pentakisdehydro[30] 389 (141000)

bathochrome Verschiebung und einen hyperchromen Effekt auf^[7].

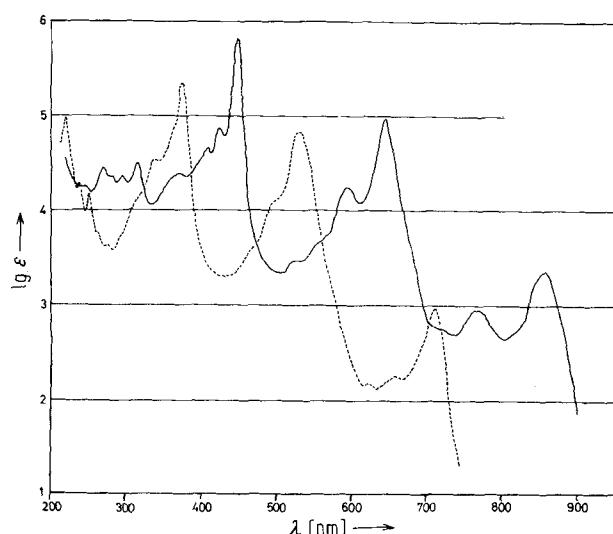


Abb. 1. Elektronenspektren des Hexakisdehydro[18]annuleno[18]annulens (32) (—) und des Tetrakisdehydro[18]annulens (98) (.....) (siehe Abb. 3) in Tetrahydrofuran.

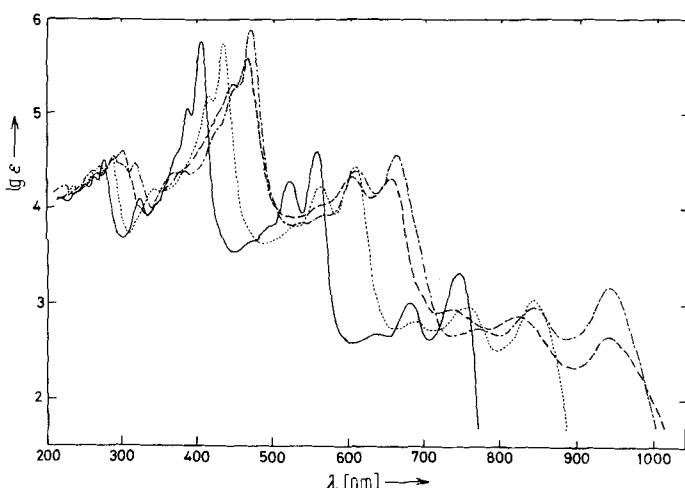


Abb. 2. Elektronenspektren der Trisdehydroannulenoannulene [14][14] (44) (—), [14][18] (59) (.....), [18][18] (70) (---) und [14][22] (82) (----) in Tetrahydrofuran.

Tabelle 2. Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren der Trisdehydroannulenoannulene (44), (59), (70) und (82) sowie der entsprechenden monocyclischen Bisdehydro[4n+2]annulene: (33), jeweils in Tetrahydrofuran.

Annulenoannulene λ_{\max} [nm] (ε)	Bisdehydroannulene λ_{\max} [nm] (ε)
(44), [14] [14] 216 (12300), 244 (15300), 250 (17500), 263 (20400), 274.5 (32700), 322.5 (12600), 371 (37300), 384 (114000), 401 (563000), 468 (4390), 492 sh (6470), 518 (19000) 553 (39900), 637 (480), 676 (1020), 742 (2140)	(33), n=3, [22] 221.5 (10400), 248 (11900), 261 sh (8810), 277 sh (9200), 290 (12100), 302.5 (17100), 316.5 sh (9610), 377 sh (7720), 395 (147000), 412.5 (300000), 512 sh (6640), 556 (10400), 591 (11300), 712 sh (83), 757 (72), 782 (77), 853 sh (66), 895 (106)
(59), [14] [18] 241.5 (16400), 250.5 (16100), 266.5 sh (22900), 274.5 (27300), 290.5 (33600), 323 sh (7890), 337 sh (12000), 346.5 (15900), 401.5 sh (59300), 417 (158000), 433.5 (219000), 501 sh (4800), 532 sh (6630), 564.5 (17400), 609 (26800), 685 (660), 750 sh (920), 760 (950), 845 (1140)	(33), n=4, [26] 223.5 (15000), 268 sh (14000), 280 (15000), 285.5 (15000), 316 (24000), 330 (25000), 427 (170000), 442 sh (150000), 584 (9600), 840 sh (64), 930 (41), 975 (43)
(70), [18] [18] 225.5 (17500), 265 (25400), 280.5 sh (25200), 289.5 (36200), 300 (30200), 319.5 (30400), 331 sh (15800), 348 (11500), 366 (18100), 384 (25200), 430 (75000), 450 (192000), 470 (752000), 534 (7080), 568 (8750), 608 (25400), 660 (36400), 765 (560), 835 (980), 932 (1520)	(33), n=5, [30] 275.5 (18000), 324 sh (43000), 338 (56000), 352 (54000), 401 sh (78000), 451 (190000), 572 (11000), 607 (11000), 660 sh (8300)
(82), [14] [22] 267 (23400), 292 sh (33100), 302.5 (39700), 325.5 sh (10400), 368 sh (24300), 427 sh (102000), 446 (203000), 465.5 (391000), 566.5 sh (11200), 603.5 (21300), 653 (21100), 740 (900), 825 (800), 945 (410)	(33), n=5, [30] siehe oben

Die UV/VIS-spektroskopischen Daten der Trisdehydroannulenoannulene (44), (59), (70) und (82) sind in Tabelle 2 zusammen mit denen der Bisdehydro[4n+2]annulene (33), die dem Perimeter der Annulenoannulene entsprechen, festgehalten^[17, 34, 35]. Es sei erwähnt, daß die längstwelligen Absorptionsmaxima dieser „Acetylen-cumulen“-annulenoannulene gegenüber denen der Bisdehydroannulene (33) merklich hypsochrom verschoben sind. Abbildung 2 zeigt die Absorptionskurven der Trisdehydroannulenoannulene (44), (59), (70) und (82).

Die Elektronenspektren der „Acetylen-cumulen“-trisdehydroannulenoannulene (44) und (59) zeigen eine bathochrome Verschiebung und einen hyperchromen Effekt gegenüber den Spektren der korrespondierenden *ortho*-anellierten Tetrakisdehydroannulenoannulene (10) und (24) und spiegeln damit vermutlich Unterschiede in der π -Elektronenstruktur zwischen den beiden Serien wieder.

3.2. NMR-Spektren

Wie sich die Anellierung auf den diatropen Charakter des Dimethylbisdehydro[14]annulens in den *ortho*-anellierten

Tetramethyltetrakisdehydroannulenoannulenen (10), (17) und (24) auswirkt, ist durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit denen der Referenzsubstanzen (92)^[27] und (93)^[27] geprüft worden. Die Resonanzen von H^C, H^{C'} und CH₃, CH_{3'}

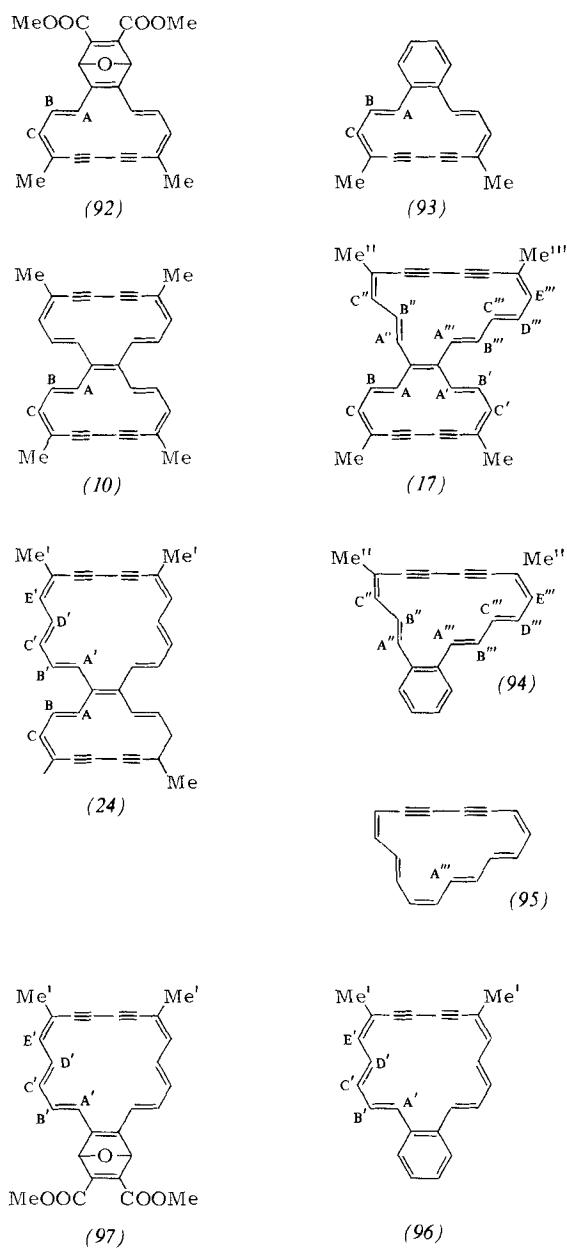
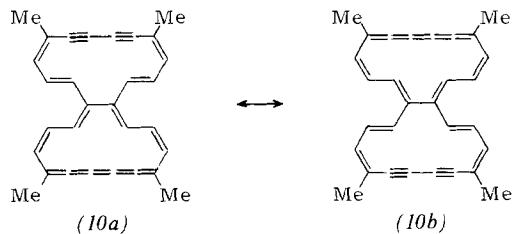


Tabelle 3. Einige ¹H-NMR-Parameter von Dimethylbisdehydro[14]annulen in CDCl₃ bei 100 oder 220 MHz (τ -Werte, Me₄Si intern).

Verbindung	H ^A , H ^{A'}	H ^B , H ^{B'}	H ^C , H ^{C'}	CH ₃ , CH _{3'}
(92)	12.12	1.22	1.79	7.02
(24) [14] [18]	8.22	1.77	2.28	7.28
(17) [14] [16]	8.58, 8.68	2.17, 2.37	2.46, 2.50	7.33
(10) [14] [14]	6.18	2.13	2.69	7.52
(93) [14] [6]	5.01	2.56	2.92	7.64

Strukturen (10a) und (10b) für den verstärkten diatropen Charakter von (10) verantwortlich sein könnten^[6b]. Man



folgerte, daß die Diatropie des 14gliedrigen Rings abnimmt, wenn der anellierte Annulenring kleiner wird [(92) > (24) > (17) > (10) > (93)]^[6b]. (Verbindung (92) ist kein Annulenoannulen.) Die Tatsache, daß die Signale von H^A, H^{A'} und H^B, H^{B'} im [14]Annuleno[16]annulen (17) bei höherem Feld erscheinen als aufgrund der H^C, H^{C'}- und CH₃, CH_{3'}-Resonanzen zu erwarten wäre, ist dem abschirmenden Effekt des paramagnetischen Ringstroms im 16gliedrigen Ring zuzuschreiben^[6b].

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten des Bisdehydro[16]annulen-Anteils im Tetramethyltetrakisdehydro[14]annuleno[16]annulen (17) und im Dimethylbisdehydrobenzo[16]annulen (94)^[4e] sowie das A^{'''}-Signal des 1,3-Bisdehydro[16]annulens (95) sind in Tabelle 4 angegeben. Die 16gliedrigen Ringe in (17) und (94) sind paratrop, da die Signale der inneren Protonen bei niedrigem Feld und die Signale der äußeren Protonen bei hohem Feld auftreten. Der Vergleich mit der Resonanz des Protons A^{'''} im 1,3-Bisdehydro[16]annulen (95) zeigt jedoch, daß der paratropen Charakter des Bisdehydro[16]annulens durch Anellierung eines [4n+2]-gliedrigen Ringes weitgehend unterdrückt wird. Die chemischen Verschiebungen der äußeren Protonen in (95) können nicht mit denen in (17) und (94) verglichen werden,

Tabelle 4. Einige ¹H-NMR-Parameter von Dimethylbisdehydro[16]annulen in CDCl₃ bei 100 oder 220 MHz (τ -Werte; Me₄Si intern).

Verbindung	H ^A	H ^B	H ^C	H ^{A'}	H ^{B'}	H ^{C'}	H ^D	H ^E	CH ₃ , CH _{3'}
(17) [16] [14]	2.99	-0.04	3.72	0.54	3.42	0.13	4.25	4.01	8.26, 8.32
(94) [16] [6]	3.89	0.55	3.93	1.10	3.80	0.58	4.27	4.06	8.30
(95) [16]						-3.05			

wurden als Sonde für den Ringstrom benutzt, weil diese Protonen am weitesten von der Anellierungsstelle entfernt sind und konformativ stabil sein müssen. Die ¹H-NMR-Parameter sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Der Befund, daß sich die Signale der inneren Protonen zu höherem Feld und die der äußeren Protonen zu niedrigerem Feld bewegen, wenn man von (93) zu (10) übergeht, weist darauf hin, daß der diamagnetische Ringstrom im 14gliedrigen Ring in (10) größer ist als in (93). Es ist vorgebracht worden, daß die äquivalenten Kekulé-

da (95) im Gegensatz zu (17) und (94) konformativ beweglich ist, wie die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren beweist^[28]. Die Tatsache, daß sich sowohl die Signale der inneren als auch die Signale der äußeren Protonen nach niedrigerem Feld bewegen haben sowie die abnehmende Tieffeldverschiebung mit zunehmender Entfernung der Protonen von den [4n+2]-gliedrigen Ringen sollte dem entschirmenden Effekt der diatropen Ringe zuzuschreiben sein. Der geringfügige Effekt auf die am weitesten entfernten Protonen (H^D, H^E),

CH_3' und CH_3'') zeigt, daß die paramagnetischen Ringströme in den 16gliedrigen Ringen in (17) und (94) im wesentlichen gleich sind, ungeachtet der Größe der anellierten diatropen Ringe. Dies steht im Gegensatz zur oben erwähnten Abhängigkeit des diatropen Charakters 14gliedriger Ringe von der Größe der anellierten Ringe.

In Tabelle 5 sind die NMR-Signale der Protonen in den 18gliedrigen Ringen im [14]Annuleno[18]annulen (24) und um Dimethylbisdehydrobenzo[18]annulen (96)^[4e] sowie in der Modellverbindung (97)^[29] zusammengestellt. Die Signale der inneren Protonen bei hohem und die der äußeren Protonen bei niedrigem Feld zeigen, daß der 18gliedrige Ring in diesen Verbindungen diatrop ist, wenn auch die Diatropie durch die Anellierung des 14- bzw. 6gliedrigen Ringes beträchtlich verringert ist.

Tabelle 5. Einige ^1H -NMR-Parameter von Dimethylbisdehydro[18]annulen in CDCl_3 bei 100 oder 220 MHz (τ -Werte; Me_4Si intern).

Verbindung	$\text{H}^{\text{A}'}\text{}$	$\text{H}^{\text{B}'}\text{}$	$\text{H}^{\text{C}'}\text{}$	$\text{H}^{\text{D}'}\text{}$	$\text{H}^{\text{E}'}\text{}$	CH_3'
(97)	10.38	1.98	1.48	11.06	1.30	6.94
(24) [18] [14]	4.40	2.79	3.69	4.27	2.93	7.68
(96) [18] [6]	4.77	2.76	3.15	5.05	2.83	7.72

Die ^1H -NMR-Parameter des Hexakisdehydro-[12.12.4][18]annuleno[18]annulens (32) sind zusammen mit denen der monocyclischen Analoga (98)^[10] und (99)^[21] in Abbildung 3 eingetragen. Das bemerkenswerteste Charakteristikum des NMR-Spektrums von (32) ist die Tieffeldverschiebung sowohl der inneren als auch der äußeren Protonen verglichen mit denen in (98) und (99).

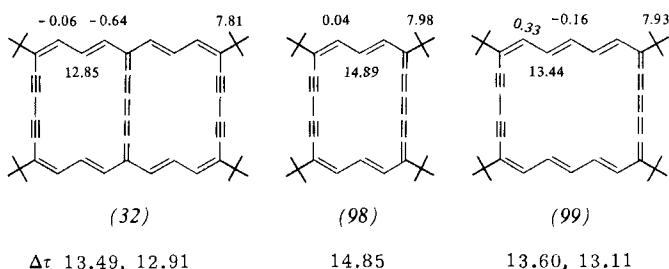


Abb. 3. ^1H -NMR-Parameter (τ -Werte) des Hexakisdehydro[18]annuleno[18]annulens (32) und der verwandten Tetrahydro[18]- und -[22]annulene (98) bzw. (99). $\Delta\tau$ ist die Differenz der chemischen Verschiebung der inneren und äußeren Protonen.

Die ^1H -NMR-Parameter der Trisdehydro[4n+2]annuleno[4n+2]annulene (44), (59), (70) und (82) sowie diejenigen der verwandten monocyclischen Bisdehydro[4n+2]annulene sind den Abbildungen 4 bis 6 zu entnehmen.

Die Differenzen der chemischen Verschiebung der inneren und äußeren Protonen ($\Delta\tau = \tau_i - \tau_a$) wurden als ungefähres Maß des diamagnetischen Ringstromes in den Bisdehydro[4n+2]annulenen (33), $n=1-5$ ^[1g], betrachtet. Die Abnahme von $\Delta\tau$ könnte möglicherweise mit der theoretischen Voraussage in Einklang sein, daß abnehmende Resonanzenergie pro π -Elektronen oder zunehmende Bindungsalternanz mit zunehmender Ringgröße einhergeht^[30]. Es sei darauf hingewiesen, daß die Perimeter der Annulenoannulene (32), (44), (59), (70) und (82) [4n+2] π -Elektronensysteme vom Hückel-Typ sind.

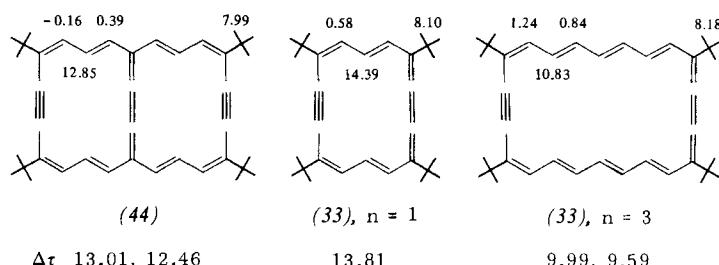


Abb. 4. ^1H -NMR-Parameter (τ -Werte) des Trisdehydro[14]annuleno[18]annulens (44) und der verwandten Bisdehydro[14]- und -[22]annulene (33), $n=1$ bzw. 3.

Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, ist die ^1H -NMR-spektroskopische Besonderheit des Hexakisdehydro[18]annuleno[18]annulens (32) auch im Spektrum des Trisdehydro[14]annuleno[18]annulens (44) zu beobachten: Sowohl die äußeren als auch die inneren Protonen in (44) zeigten eine Tieffeldverschiebung verglichen mit denen der Stammverbindung Tetra-tert-butylbisdehydro[14]annulen (33), $n=1$ ^[1g, 31]. Man stellte fest, daß die $\Delta\tau$ -Werte für das Annulenoannulen (44) viel größer als die für das Bisdehydro[22]annulen (33), $n=3$, sind, das dem Perimeter von (44) entspricht. Die konformative Stabilität des Bisdehydro[22]annulens (33), $n=3$, wurde durch das im wesentlichen temperaturunabhängige NMR-Spektrum^[21] bewiesen; die fast planare Struktur ist durch Röntgen-Strukturanalyse gezeigt worden^[32]. Die viel höheren $\Delta\tau$ -Werte von (44) können demnach nicht auf eine Versteifung oder Einebnung des Perimeters von (33), $n=3$, verursacht durch die Einführung der acetylenischen Brücke in der zentralen Position, zurückzuführen sein.

Die ^1H -NMR-Parameter des Trisdehydro[14]annuleno[18]annulens (59)^[18] sind in Abbildung 5 zusammen mit denen der verwandten Bisdehydro[4n+2]annulene (33), $n=2$ und $n=4$, aufgezeichnet. Die Signale der äußeren Protonen bewegen sich zu höherem Feld, wenn der Abstand zur Brücke vergrößert wird. Derselbe Trend wurde bei den chemischen

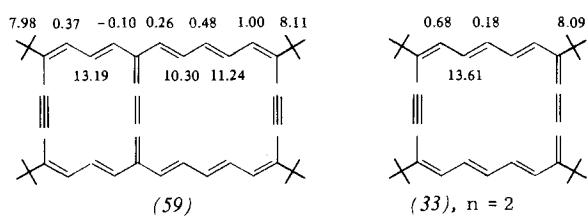


Abb. 5. ^1H -NMR-Parameter (τ -Werte) des Trisdehydro[14]annuleno[18]annulens (59) und der verwandten Bisdehydro[18]- und -[26]annulene (33), $n=2$ bzw. 4.

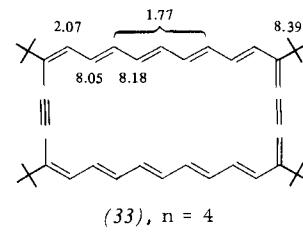


Abb. 5. ^1H -NMR-Parameter (τ -Werte) des Trisdehydro[14]annuleno[18]annulens (59) und der verwandten Bisdehydro[18]- und -[26]annulene (33), $n=2$ bzw. 4.

Verschiebungen der inneren Protonen im 18gliedrigen Ring beobachtet. Es sei darauf hingewiesen, daß die $\Delta\tau$ -Werte im 14gliedrigen Ring viel größer als im 18gliedrigen Ring sind. Wie in Abbildung 5 gezeigt, hat das Bisdehydro[26]annulen (33), $n=4^{[18,33]}$, das dem Perimeter des Annulenoannulens (59) entspricht, sehr viel kleinere $\Delta\tau$ -Werte als (59).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Parameter für das [18]Annuleno[18]annulen (70)^[19], das [14]Annuleno[22]annulen (82)^[22] und das Bisdehydro[30]annulen (33), $n=5^{[18,34]}$, sind in Abbildung 6 angegeben. Wie bei den Annulenoannulenen (44) und (59) verschieben sich bei (70) und (82) die Signale sowohl der inneren als auch der äußeren Protonen mit zunehmendem Abstand von der Brücke zu höherem Feld. Das Signal eines

werden. Ähnlich leiden alle Protonen im 14gliedrigen Ring unter dem entschirmenden Effekt des 18- bzw. 22gliedrigen Rings, was zu einer Tieffeldverschiebung führt.

Es ist erwogen worden, daß diamagnetische Ringströme unterschiedlicher Intensität in den benachbarten Benzolringen polykondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Anthracen und Perylen induziert werden^[35]. Das oben erwähnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verhalten der Annulenoannulene (59) und (82) scheint einen experimentellen Beweis für das theoretische Argument der Induktion von Ringströmen unterschiedlicher Intensität zu liefern.

Die Trisdehydroannulenoannulene (32), (44) und (70), die aus zwei gleichgroßen Dehydroannulenen bestehen, zeigen

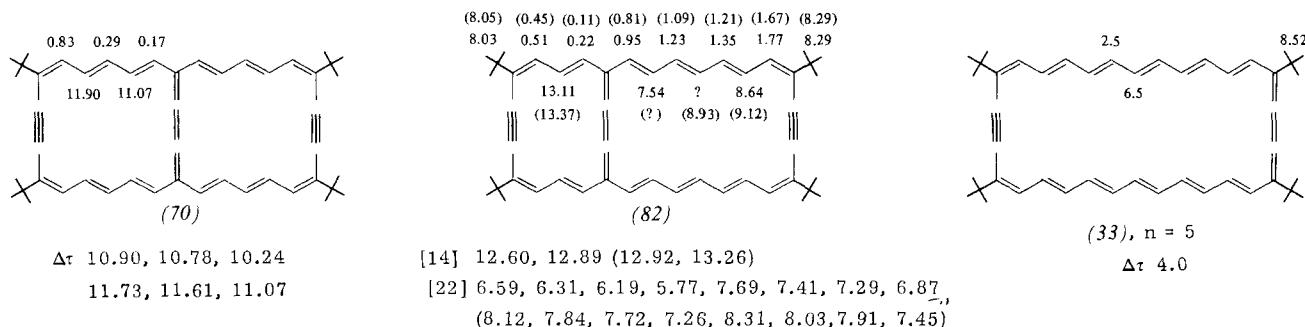
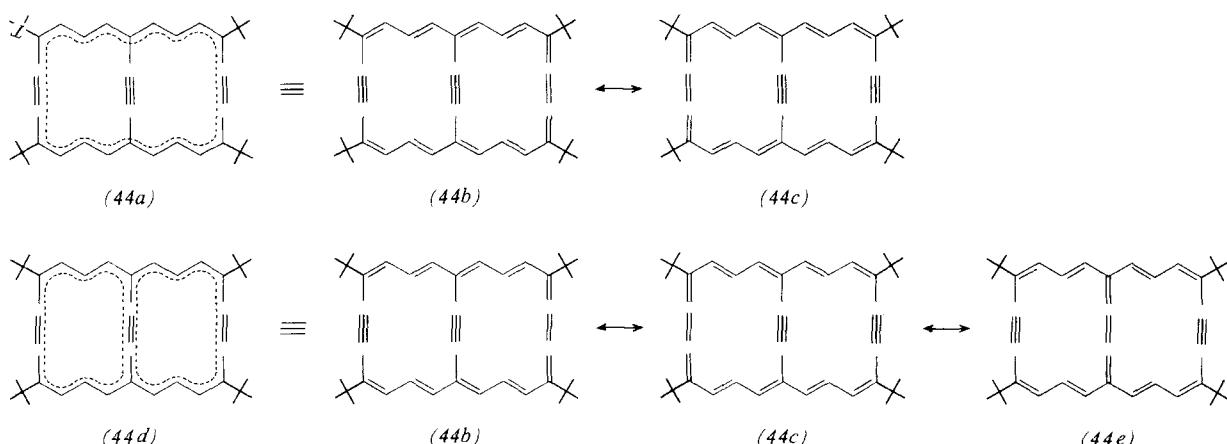


Abb. 6. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter (τ -Werte) des Trisdehydro[18]annuleno[18]annulens (70), des Trisdehydro[14]annuleno[22]annulens (82) und des verwandten Bisdehydro[30]annulens (33), $n=5$. Die eingeklammerten Angaben zu (82) sind die τ -Werte bei -60°C .

inneren Protons im 22gliedrigen Ring in (82) ist von den starken Signalen der *tert*-Butyl-Protonen verdeckt. Ebenfalls wie bei (44) und (59) sind die $\Delta\tau$ -Werte für die Annulenoannulene (70) und (82) viel größer als der Wert für das Bisdehydro[30]annulen (33), $n=5$, welches im Perimeter mit (70) und (82) übereinstimmt. Die beiden Annulenoannulene (70) und (82) sind recht stabil, was in scharfem Gegensatz zur äußerst instabilen Natur des [30]Annulens (33), $n=5$, steht. Das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verhalten der Trisdehydro[14]annuleno[4n+2]annulene (59) ($n=4$) und (82) ($n=5$) kann unter der Annahme der Induktion diamagnetischer Ringströme unterschiedlicher Intensität in jedem Ring erklärt werden. Der diamagnetische Ringstrom im 14gliedrigen Ring von (59) bzw. (82) übt einen entschirmenden Effekt auf alle Protonen des 18- bzw. 22gliedrigen Rings aus; die Zunahme der Hochfeldverschiebung der Signale mit zunehmender Entfernung vom 14gliedrigen Ring kann auf den sich dabei verminderten entschirmenden Effekt zurückgeführt

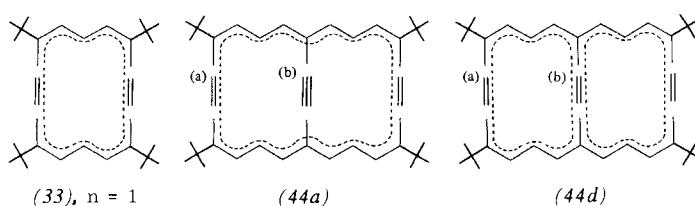
reicht ähnliche $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakteristika wie die Annulenoannulene (59) und (82), die aus zwei verschiedenen großen Dehydroannulenen zusammengesetzt sind. Man nimmt an, daß der Ringstrom im Naphthalin auf den 10π -Perimeter beschränkt ist, denn wenn gleiche Ringströme in den beiden Ringen induziert werden würden, müßte der Strom quer durch die gemeinsame Bindung null sein. Wenn ein Trisdehydro[4n+2]annuleno[4n+2]annulen wie das Trisdehydro[14]annuleno[14]annulen (44), d. h. ein Bisdehydro[22]annulen, das durch die acetylenische Brücke schwach gestört ist, den Ringstrom entlang des Perimeters aufrechterhält [siehe (44a)], kann es als Resonanzhybrid aus den beiden kanonischen Formen (44b) und (44c) betrachtet werden. Folglich sollte die sp-sp-Bindung der zentralen Brücke einen stärker acetylenischen Charakter haben als die sp-sp-Verknüpfungen im Perimeter. Wenn das [14]Annuleno[14]annulen (44) dagegen ein anelliertes System ist, das aus zwei unabhängigen diatropen 14π -Elektronensystemen besteht [siehe



(44d)] und als Resonanzhybrid vor allem aus (44b), (44c) und (44e) betrachtet werden kann, sollte die Mischung aus Acetylen- und Cumulen-Charakter in den drei sp-sp-Verknüpfungen fast übereinstimmen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Bisdehydro[14]-, Bisdehydro[18]- und Bisdehydro[22]annulene (33), $n=1, 2$ bzw. 3, weisen ein einziges Signal sp-hybridisierter Kohlenstoffatome auf, nämlich bei $\delta=116.7, 115.7$ bzw. 116.8, und lassen damit die Acetylen-Cumulen-Zwitternatur der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome in den stark delokalisierten aromatischen Systemen erkennen^[36]. Die beobachteten ^{13}C -chemischen Verschiebungen stimmen recht gut mit dem arithmetischen Mittel der chemischen Verschiebungen von Acetylen- und Cumulen-Kohlenstoffatomen relevanter Referenzverbindungen ($\delta=85$ bzw. 153) überein. Die beobachteten und die gewichteten arithmetischen Mittelwerte der chemischen Verschiebungen der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome im Bisdehydro[14]annulen (33), $n=1$, und im Trisdehydro[14]annulen (44a) und (44d) sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die gute Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Wert bei (33), $n=1$, scheint die Acetylen-Cumulen-Zwitternatur der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome (50:50) widerzuspiegeln. Die gewichteten Mittelwerte, die auf der Struktur (44d) basieren, stimmen gut mit den beobachteten Werten überein; bei der Struktur (44a) ist das nicht der Fall.

Tabelle 6. ^{13}C -chemische Verschiebungen (δ -Werte) der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome in den Verbindungen (33), $n=1$, sowie (44a) und (44d) [a].



Verb.	$\delta_{\text{beob.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$
(33), $n=1$	116.7	$(153+85)/2=119$
(44a)	(a) 107.1 (b) 102.4	$(153+85)/2=119$ $(85+85)/2=85$
(44d)	(a) 107.1 (b) 102.4	$(153+85+85)/3=107.7$ $(85+85+153)/3=107.7$

[a] In der Rechnung wurden die folgenden chemischen Verschiebungen benutzt: $-\text{C}\equiv\text{C}-, \delta=85$; $=\text{C}=\text{C}=, \delta=153$.

Die Längen der drei sp-sp-Bindungen in (44) wurden durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 7)^[37]. Übereinstimmend mit den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Eigenschaften konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen diesen drei sp-sp-Verknüpfungen beobachtet werden. Wie oben angedeutet, scheint es schwierig zu sein, die ^1H -NMR-Spektren der Annulenoannulene (32), (44) und (70), die aus zwei gleichgroßen Dehydroannulenen bestehen, auf der Basis eines Ringstromes entlang des Perimeters zu erklären. Demnach scheint das Problem der Induktion eines diamagnetischen Ringstromes in bicyclischen Systemen aus zwei anellierten diatropen Ringen noch einer genauen theoretischen Erforschung zu harrn.

Die spektroskopischen Eigenschaften des Pentakisdehydro[14.12.2][16]annuleno[18]annulens (91) werden derzeit

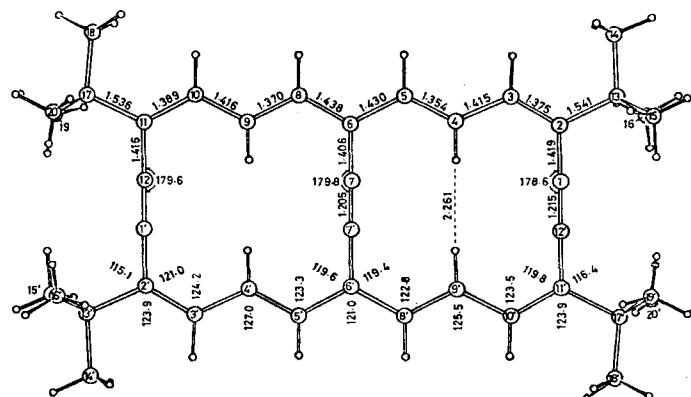
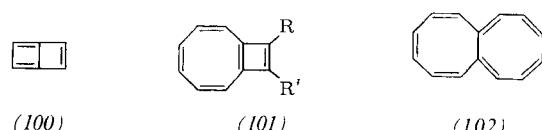


Abb. 7. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] im Trisdehydro[14]annuleno[14]annulen (44).

untersucht. Das Annulen (91) erhält einen recht starken paramagnetischen bzw. diamagnetischen Ringstrom im 16- bzw. 18gliedrigen Ring aufrecht. Weitere Diskussionen wären jedoch noch verfrüht.

4. [4n]Annuleno[4n]annulene

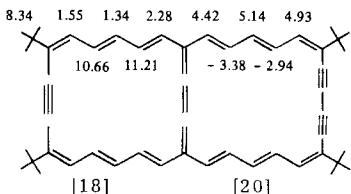
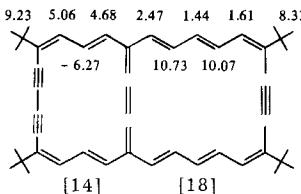
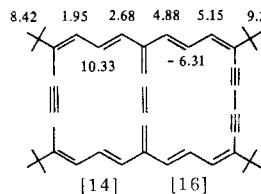
[4n]Annuleno[4n]annulene, die aus zwei anellierten antiaromatischen [4n]Annulenen bestehen und insgesamt $(4n+2)\pi$ -Elektronen enthalten, sind besonders interessant, da sie möglicherweise eine neue Klasse nichtbenzenoider aromatischer Verbindungen sind. Die Frage, ob sie antiaromaticen oder aromatischen Charakter haben, war das Thema experimenteller und theoretischer Studien. Über Bildung und Synthese niedriger [4n]Annuleno[4n]annulene wurde berichtet; z. B. ließ sich die Entstehung des [4]Annuleno[4]annulens (Butalen) (100) durch ein Abfangexperiment bestätigen^[38], und es sind Derivate des [4]Annuleno[8]annulens (101) synthetisiert worden; sie haben olefinischen Charakter^[39]. Erst kürzlich konnte das [8]Annuleno[8]annulen (Octalen) (102) synthetisiert und als konformativ bewegliche olefinische Verbindung charakterisiert werden^[40].



Ein höheres planares [4n]Annuleno[4n]annulen ist noch nicht bekannt. Wir haben versucht, ein Pentakisdehydro[12.12.2][16]annuleno[16]annulen darzustellen, das aus zwei Trisdehydro[16]annulenen (83) zusammengesetzt ist, sowie das analoge Pentakisdehydro[16.16.2][20]annuleno[20]annulen. Die Vorstufen, d. h. die entsprechenden bicyclischen Diole, widerstanden jedoch der reduktiven Dehydroxylierung, die sich bei der Darstellung von [4n+2]Annulenen, [4n]Annulenen, [4n+2]Annuleno[4n+2]annulenen und [4n]Annuleno[4n+2]annulenen bewährte. Aus diesen negativen Ergebnissen sollten aber noch keine Schlüsse gezogen werden.

5. Addendum

Vor kurzem gelang uns die Synthese einiger Trisdehydro[4n]annuleno[4n+2]annulene^[41]. Wider Erwarten geht aus



den ^1H -NMR-Spektren hervor, daß die antiaromatischen $4n\pi$ -Elektronensysteme ihre Paratropie zu erhalten suchen, was sich durch deutliche Abschwächung der Diatropie der aromatischen Elektronensysteme bemerkbar macht (siehe die angegebenen Verschiebungen – τ -Werte – in den Formeln). Der gleiche Trend wurde im konformationell beweglichen Penta-*ks*idehydro[16]annuleno[18]annulen (91) beobachtet.

Eingegangen am 9. Januar 1978 [A 259]
Übersetzt von Dr. Joachim Ippen, Heidelberg

- [1] Übersichten über Annulene siehe: a) *F. Sondheimer*, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 12, 125 (1969); b) *Pure Appl. Chem.* 28, 331 (1971); c) *Acc. Chem. Res.* 5, 81 (1972); d) *Chimia* 28, 163 (1974); e) *T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Itô, I. Murata: Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Hirokawa, Tokyo 1973; f) *M. Nakagawa* in [1e], dort Vol. 1, S. 191; g) *Pure Appl. Chem.* 44, 885 (1975).
- [2] Übersichten überbrückter Annulene siehe: a) *E. Vogel*, *Chimia* 22, 21 (1968); b) *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* 12, 215 (1969); c) *Pure Appl. Chem.* 28, 355 (1971); d) *V. Boekelheide*, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 12, 83 (1969); e) in [1e], dort Vol. 1, S. 47; f) *Pure Appl. Chem.* 44, 77 (1975); g) *E. Vogel* in [1e], dort Vol. 2, S. 243.
- [3] *M. Iyoda, M. Morigaki, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1974, 817, 3677; *A. Yasuhara, T. Satake, M. Iyoda, M. Nakagawa*, *ibid.* 1975, 895; *M. Morigaki, M. Iyoda, M. Nakagawa*, *ibid.* 1975, 2311, 2315; *Y. Yasuhara, M. Iyoda, T. Satake, M. Nakagawa*, *ibid.* 1975, 3931; *M. Iyoda, M. Nakagawa*, *Chem. Lett.* 1974, 815.
- [4] a) *R. T. Weavers, F. Sondheimer*, *Angew. Chem.* 86, 167 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 141 (1974); b) *R. H. Wightman, F. Sondheimer*, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4179; c) *R. R. Jones, J. M. Brown, F. Sondheimer*, *ibid.* 1975, 4183; d) *R. H. Wightman, T. M. Cresp, F. Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6052 (1976); e) *N. Darby, T. M. Cresp, F. Sondheimer*, *J. Org. Chem.* 42, 1960 (1977).
- [5] *U. Meissner, B. Meissner, H. A. Staab*, *Angew. Chem.* 85, 957 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 916 (1973).
- [6] a) *T. M. Cresp, F. Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4412 (1975); b) 99, 194 (1977).
- [7] *T. Kashitani, A. Akiyama, M. Iyoda, M. Nakagawa*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4424 (1975).
- [8] *P. J. Beeby, R. T. Weavers, F. Sondheimer*, *Angew. Chem.* 86, 163 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 138 (1974).
- [9] *M. Gaudemar, Ann. Chim. (Paris) 1, 161 (1956); G. Prévost, M. Gaudemar, L. M. Miginiac, F. Bardone-Gaudemar, M. Andrac, Bull. Soc. Chim. Fr.* 1959, 679.
- [10] *T. Katakami, S. Tomita, K. Fukui, M. Nakagawa*, *Chem. Lett.* 1972, 225; *S. Tomita, M. Nakagawa*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 302 (1976).
- [11] *D. F. Beumel, Jr., R. F. Harris*, *J. Org. Chem.* 28, 2775 (1963); 29, 1872 (1964).
- [12] Vgl. *K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones*, *J. Chem. Soc.* 1946, 945; *E. N. Prilezhaeva, G. S. Vasil'ev, I. L. Mikhlashvili, V. S. Bogdakov*, *Zh. Org. Khim.* 7 (7), 1349 (1971).
- [13] *M. M. Midland*, *J. Org. Chem.* 40, 2250 (1973).
- [14] *G. Sturz*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 2349.
- [15] *S. Akiyama, M. Iyoda, M. Nakagawa*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6410 (1976).
- [16] Vgl. *E. R. H. Jones, J. T. McCombie*, *J. Chem. Soc.* 1942, 733; 1943, 261; *K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon*, *ibid.* 1946, 39; *K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones*, *ibid.* 1946, 945.
- [17] *M. Iyoda, M. Nakagawa*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1003.
- [18] *S. Nakatsuji, S. Akiyama, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3723.
- [19] *M. Osuka, Y. Yoshikawa, S. Akiyama, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3719.
- [20] Vgl. *M. Müller-Cunradi, K. Pieroth*, US-Pat. 2165962 (1936); *R. Rüegg, M. Montavon, G. Ryser, G. Sauvy, U. Schwietter, O. Isler*, *Helv. Chim. Acta* 42, 854 (1959) und vorangehende Arbeiten.
- [21] *M. Iyoda, H. Miyazaki, M. Nakagawa*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 431; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 2306 (1976).
- [22] *S. Nakatsuji, S. Akiyama, M. Nakagawa*, noch unveröffentlicht.
- [23] *S. Nakatsuji, M. Morigaki, S. Akiyama, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1233.
- [24] *M. Osuka, S. Akiyama, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1649.
- [25] *S. Nakatsuji, S. Akiyama, M. Nakagawa*, noch unveröffentlicht.
- [26] *P. Garrett, K. Grohmann* in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Vol. V, Teil 1 d. Thieme, Stuttgart 1972, S. 533.
- [27] *R. T. Weavers, F. Sondheimer*, *Angew. Chem.* 86, 165 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 139 (1974).
- [28] *I. C. Calder, Y. Gaoni, P. J. Garrett, F. Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4954 (1968).
- [29] *R. H. Wightman, T. M. Cresp, F. Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6052 (1976).
- [30] *H. P. Figeys* in *D. Lloyd: Topics in Carbocyclic Chemistry*, Vol. 1, Logos Press, London 1969, S. 269.
- [31] *K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3157; *K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji, S. Akiyama, M. Nakagawa*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 2758 (1977).
- [32] *C. Kabuto, Y. Kitahara, M. Iyoda, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2787.
- [33] *M. Iyoda, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4253.
- [34] *M. Iyoda, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4743.
- [35] Siehe z. B. *N. Jonathan, S. Gordon, B. P. Dailey*, *J. Chem. Phys.* 36, 2443 (1962); *J. D. Memory*, *ibid.* 38, 1341; *H. P. Figeys*, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4625.
- [36] *S. Nakatsuji, M. Nakagawa*, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3927.
- [37] *N. Kasai, Y. Kai, N. Yasuda, S. Akiyama, M. Nakagawa*, noch unveröffentlicht.
- [38] *R. Breslow, J. Napierski, T. C. Clarke*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6275 (1975).
- [39] *G. Schröder, H. Röttle*, *Angew. Chem.* 80, 665 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 635 (1968).
- [40] *E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner, J. Rex*, *Angew. Chem.* 89, 909 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 871 (1977); *J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues, E. Vogel*, *ibid.* 89, 910 (1977) bzw. 16, 872 (1977).
- [41] *M. Nakagawa* et al., noch unveröffentlicht.