

Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XXVIII¹⁾**Benzo-anellierte [14]Annulene**

Heinz A. Staab*, Ute E. Meissner, Wolfgang Weinacht und
Annelies Gensler

Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 5. März 1979

Intramolekulare oxidative Kupplung von *trans,trans*-Di-1-hexen-5-ynylbenzol (**1**), dessen Darstellung beschrieben wird, ergab das 14-gliedrige Ringsystem **2**. Daraus entstand durch prototrope Isomerisierung Benzo[14]annulen, für das die Struktur **5** aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums abgeleitet wurde. Auf ähnlichem Wege wurde ausgehend von **8** über **11**, **12** und **13** Phenanthro[9,10-*a*][14]annulen (**6**) synthetisiert. Die ¹H-NMR-Spektren von **5** und **6** werden unter dem Gesichtspunkt der Störung des [14]Annulen-Systems durch Benzo-Anellierung diskutiert. Während sich bei **5** der Annulen-Ring als diatrop erwies, ist dies bei **6** nicht der Fall, obwohl bei Vorliegen einer koplanaren Struktur wegen der hohen π -Bindungsordnung der 9,10-Bindung des Phenanthrens für **6** eine stärkere Diatropie des Annulen-Systems als bei **5** erwartet wurde. Dieser Befund wird auf eine sterische Behinderung der koplanaren Anordnung des 14-gliedrigen Ringes von **6** zurückgeführt, für die auch das temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektrum spricht.

Conjugation in Macrocyclic Systems, XXVIII¹⁾**Benzo-anellated [14]Annulenes**

Intramolecular oxidative coupling of *trans,trans*-di-1-hexen-5-ynylbenzene (**1**), the preparation of which is reported, yielded the 14-membered ring system **2**. Prototropic isomerisation of **2** led to benzo[14]annulene for which structure **5** is derived from ¹H NMR data. — Along a similar route, starting from **8** via **11**, **12** and **13**, phenanthro[9,10-*a*][14]annulene (**6**) has been synthesized. ¹H NMR spectra of **5** and **6** are discussed with regard to the perturbation of the [14]annulene system by benzo-anellation. Whereas for **5** the annulene ring was proven to be diatropic, this is not the case for **6** although for a coplanar **6**, due to the high π -bond order of the 9,10-bond of phenanthrene, a stronger diatropicity of the annulene system was expected than for **5**. This result is explained on the basis of steric hindrance of coplanarity in the 14-membered ring of **6** which is also suggested by the temperature-dependent ¹H NMR spectrum of **6**.

Die Entwicklung der Chemie nicht-benzoider aromatischer Verbindungen, vor allem der Annulene, gehört zu den besonders interessanten Ergebnissen der organischen Chemie der letzten Jahrzehnte. Sie hat aber zunächst nicht zu einer Klärung des Begriffes „Aromatizität“ geführt, sondern die Definition dieses Begriffes eher erschwert: Die klassischen, auf Stabilität und Reaktivität beruhenden Aromatizitätskriterien waren bei nicht-benzo-

iden Aromaten vielfach nicht erfüllt und mußten daher aufgegeben werden. Grundlage eines neuen, heute weitgehend akzeptierten Aromatizitätskriteriums wurde schließlich die anisotrope diamagnetische Suszeptibilität („Diatropie“)²⁾, die allen aromatischen Bindungssystemen gemeinsam ist und überdies den Vorteil der einfachen experimentellen Bestimmbarkeit durch ¹H-NMR-Spektroskopie hat. Unter Anwendung dieses Kriteriums haben wir uns seit 1965 mit der Abschätzung des Verhältnisses von benzoider zu nicht-benzoider Aromatizität beschäftigt, indem wir an benzo-anellierte $[4n + 2]$ Annulenen untersucht haben, „wie weitgehend sich eine nicht-benzoider makrocyclische Konjugation gegenüber der π -Elektronen-Wechselwirkung innerhalb benzoider Untereinheiten durchzusetzen vermag“³⁾. Während zunächst aufgrund von Ergebnissen beim 3,6':3',6'';3'',6-Triphenanthrylen („Triphenanthro[*abcde, ghikl, nopqr*][18]annulen“) auf eine weitgehende Unterdrückung der Diatropie im makrocyclischen System durch Anellierung mit benzoiden Einheiten geschlossen wurde⁴⁾, konnte mit dem Phenanthro-[*cdefg*][18]annulen das erste benzo-anellierte Annulen erhalten werden, bei dem sich eine Diatropie im Annulen-Teil des Moleküls eindeutig nachweisen ließ⁵⁾. Der Vergleich mit dem monocyclischen [18]Annulen zeigte jedoch, daß in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen⁶⁾ der Annulen-Charakter durch Benzo-Anellierung stark abgeschwächt wird. Diese Schlußfolgerung konnte in den letzten Jahren durch Synthese und ¹H-NMR-Untersuchung einer größeren Anzahl benzo-anellierter Annulen-Systeme mit sehr unterschiedlichen Strukturen bestätigt werden⁷⁻¹²⁾. Im Rahmen eigener neuerer Arbeiten auf diesem Gebiet, die die Kombination möglichst einfacher Strukturelemente von benzoiden und $[4n + 2]$ annulenoide Systemen zum Ziel haben, berichten wir hier und in der nachstehenden Arbeit¹³⁾ über benzo-anellierte [14]- und [18]Annulene.

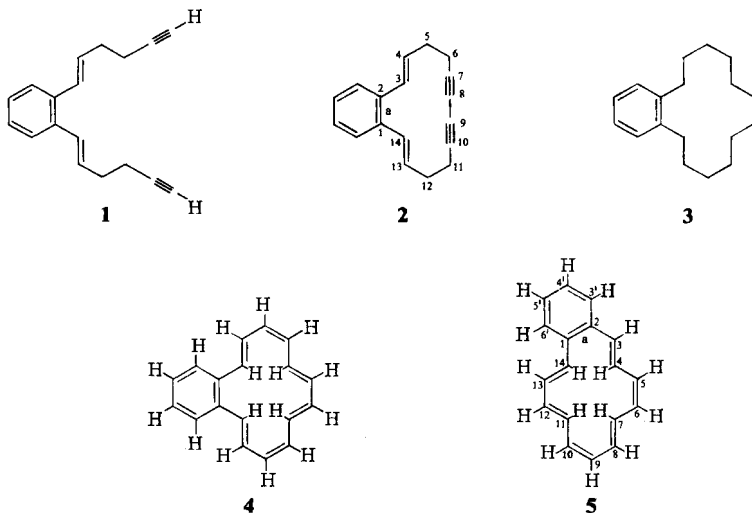
Benzo[14]annulen¹⁴⁾

Synthese: 1,2-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dibromid¹⁵⁾ ergab mit 4-Pentinal¹⁶⁾ in doppelter Wittig-Reaktion (n-Butyllithium, Tetrahydrofuran, -35°C) 1,2-Di-1-hexen-5-ynylbenzol als Gemisch von *cis/trans*-Isomeren, aus dem das *trans,trans*-Isomer **1** durch Chromatographie und Kristallisation erhältlich war (15.5% Ausb.). Die Ausführung der Wittig-Reaktion mit Natriumethylat in Ethanol lieferte **1** in geringerer Ausbeute, während beim Versuch der **1**-Synthese aus (4-Pentynyl)triphenylphosphoniumiodid¹⁷⁾ und Phthaldialdehyd (Natriumethylat, Dimethylformamid) laut ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts überwiegend die *cis,cis*-Verbindung neben wenig *cis,trans*-Isomer entstand.

Die Cyclisierung von **1** zu 7,8,9,10-Tetradehydro-5,6,11,12-tetrahydrobenzocyclotetradecen (**2**; Annulen-Bezifferung wie in der Formel angegeben) erfolgte analog Lit.⁵⁾ durch intramolekulare oxidative Kupplung mit wasserfreiem Kupfer(II)-acetat in Dimethylformamid; **2** wird in 48proz. Ausbeute als licht- und luftempfindliche Verbindung erhalten. Das Vorliegen des 14-gliedrigen Ringsystems in **2** wird außer durch übliche analytische Daten (s. exp. Teil) auch durch die katalytische Hydrierung zu Dodecahydrobenzocyclotetradecen **3** bewiesen, das auf unabhängigem Wege dargestellt worden war¹⁸⁾.

Die prototrope Isomerisierung von **2** mit Kalium-*tert*-butylat (*tert*-Butylalkohol/Benzol, 95°C , unter Stickstoff) lieferte nach Säulenchromatographie und Kristallisation Benzo[14]annulen (Benzocyclotetradecen), für das die beiden Isomere **4** und **5** möglich

sind, die sich in der Konfigurations-Sequenz der bei der Isomerisierung von **2** eingeführten Doppelbindungen unterscheiden (**4**: *cis,trans,trans,cis*; **5**: *cis,trans,cis,trans*). Bei der in 9proz. Ausbeute aus **2** erhaltenen Verbindung ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mit der symmetrischen Struktur **4** vereinbar, sondern es beweist die isomere Struktur **5** (s. unten). Die Bildung von **4**, bei dem doppelte $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen etwa von der Art der Behinderung der *o,o'*-Wasserstoffatome des Biphenyls die koplanare Anordnung des Ringsystems mehr erschweren sollten als bei **5**, konnte bisher bei der Isomerisierung von **2** nicht nachgewiesen werden. **5** ergibt ebenso wie seine Vorstufe **2** bei der katalytischen Hydrierung die Verbindung **3**.



Spektroskopische Eigenschaften: Im Vergleich zu dem offenkettigen **1** und der cyclischen Vorstufe **2**, die beide aufgrund des analogen Konjugationssystems eine sehr ähnliche Lichtabsorption zeigen, findet man beim Übergang zu dem cyclisch-konjugierten Bindungssystem **5** eine beträchtliche bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionen [**1**: λ_{max} 233.5 nm (lg ϵ 4.39), 260 (4.26), in Ethanol; **2**: 232 (4.36), 256 (Sch., 4.23), in Ethanol; **5**: 231 (3.95), 305 (4.70), 360 (Sch., 3.67), in Cyclohexan]. Auffallend ist in diesem Zusammenhang die große Ähnlichkeit zwischen der Lichtabsorption von **5** und den für das monocyclische [14]Annulen angegebenen Werten [λ_{max} 314 nm (lg ϵ 4.84), 374 (3.76), in Isooctan]¹⁹⁾. Der Vergleich mit entsprechenden offenkettigen konjugierten Polyenen²⁰⁾ zeigt allerdings, daß der Übergang zur „aromatischen“ Konjugation bei makrocyclischen Systemen nicht mit besonders charakteristischen Änderungen der Elektronenspektren verbunden ist.

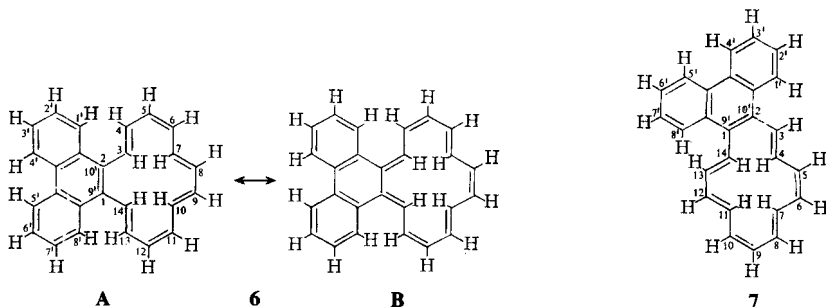
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** (CS_2 , 220 MHz)²¹⁾ fällt die Trennung in eine Multipllett-Gruppe bei höherer Feldstärke ($\delta = 4.4 - 5.2$) und eine zweite Gruppe von Signalen im Bereich $\delta = 6.25 - 7.75$ auf. Sie entsprechen 4 bzw. 12 Protonen, so daß es nahelag, die Hochfeld-Gruppe den inneren und die übrigen Signale den äußeren Protonen zuzuordnen. Dies wird durch eine genauere Analyse des Spektrums bestätigt: Den „aromatischen“ Protonen 6'-H, 3'-H und 4'-H/5'-H werden die beiden 1H-Signale um $\delta = 7.7$ und 7.4

sowie das 2H-Multipllett um 7.3 zugeordnet (für das symmetrische Isomer **4** wäre in diesem Bereich wie bei **1** und **2** ein AA'BB'-Multipllett zu erwarten gewesen). Für die Struktur **5** und zugleich aber auch für die getroffene Signalzuordnung zu inneren und äußeren Protonen-Gruppen spricht vor allem, daß in jeder dieser Gruppen, nämlich bei $\delta = 5.12$ und 7.05, ein 1H-„Dublett“ mit $J \approx 16$ Hz beobachtet wird. Es muß sich hier um die beiden Protonen in den α -Positionen zum Benzol-Ring handeln, von denen das eine (14-H) im Innern, das andere (3-H) an der Peripherie des 14-gliedrigen Ringes steht (bei **4** würden beide α -ständigen Protonen in äquivalenter Position im Ringinnern angeordnet sein). Die Differenz von 1.93 ppm zwischen den inneren und äußeren α -Protonen und die Hochfeld- bzw. Tieffeld-Verschiebung, die diese Protonen im Vergleich zu den α -Protonen der nicht cyclisch-konjugierten Vorstufe **2** erfahren ($\Delta\delta = -1.69$ ppm für das innere 14-H, $+0.24$ ppm für das äußere 3-H), sprechen für eine Diatropie des [14]Annulen-Systems, die schon durch die Trennung der ^1H -NMR-Absorptionen in die Hochfeld-Gruppe der vier inneren und die Tieffeld-Gruppe der 8 übrigen Protonen des „nicht-benzoiden“ Teils von **5** nahegelegt worden war. Die Hochfeld-Verschiebung der Signale der inneren Protonen ist um so signifikanter, als bei diesen Protonen ohne einen Diatropie-Effekt aufgrund der kurzen $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände eine Tieffeld-Verschiebung („van der Waals-Entschirmung“)⁽²²⁾ zu erwarten gewesen wäre.

Aus Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Absorption von **5** bis zu 110°C (Hexachlorbutadien, 220 MHz)⁽²¹⁾ ergeben sich keine Hinweise auf Konformations-Änderungen oder Konfigurations-Isomerisierungen im 14-gliedrigen Ringssystem, wie sie beim monocyclischen [14]Annulen beobachtet wurden⁽²³⁾. Bei der Temperaturerhöhung findet man nur, daß die Absorptionen aller äußeren Protonen geringfügig nach höherer Feldstärke, die der inneren Protonen deutlich stärker nach tieferer Feldstärke verschoben werden (bis zu -0.08 bzw. $+0.25$ ppm bei einer Temperaturerhöhung von 30 auf 110°C).

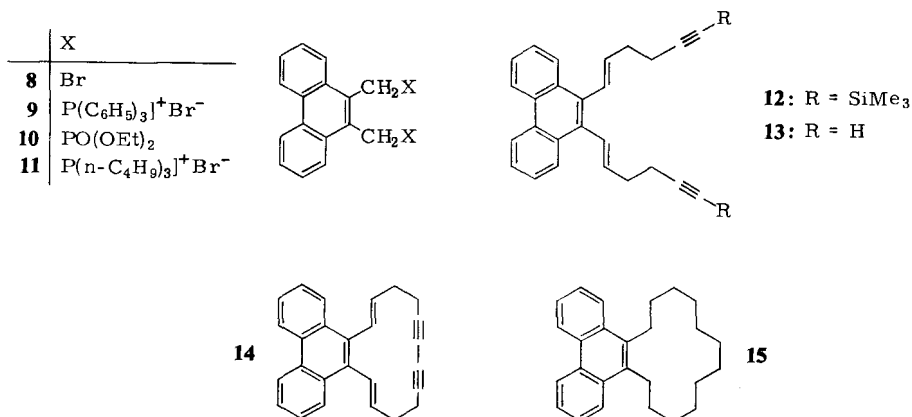
Phenanthro[9,10-a][14]annulen

Im Vergleich zu Benzo[14]annulen (**5**) interessierte Phenanthro[9,10-a][14]annulen, weil hier mit dem [14]Annulen ein benzoides System durch eine Bindung von besonders hoher π -Bindungsordnung anelliert sein würde. Da eine Annulen-Konjugation (vgl. **6A** \leftrightarrow **6B**) nur diese „olefin-artige“ 9,10-Bindung einschließen würde und im übrigen benzoiden Teil das Biphenyl-System unberührt ließe, sollte der Annulen-Charakter hier ausgeprägter sein. Dies würde unabhängig davon gelten, ob Phenanthro[9,10-a][14]-



annulen in der symmetrischen Struktur **6** oder in der **5** entsprechenden Struktur **7** vorläge²⁴⁾; voraussetzen war allerdings, daß der 14-gliedrige Ring trotz der im Vergleich zu **4** bzw. **5** verstärkten sterischen Hinderung noch eine angenähert koplanare Anordnung einnehmen könnte.

Synthese: Für die Darstellung des Phenanthro[9,10-*a*][14]annulens in Analogie zur **5**-Synthese war zunächst die Synthese des 9,10-Bis(brommethyl)phenanthrens (**8**)²⁵⁾ zu verbessern (s. exp. Teil). Bei der Wittig-Reaktion mit 4-Pentinal führte der Einsatz von 9,10-Bis(triphenylphosphoniomethyl)phenanthren-dibromid (**9**)²⁶⁾ nicht zum Erfolg, ebenso wenig die Horner-Variante mit dem zu diesem Zweck aus **8** dargestellten 9,10-Phenanthrendiylbis(methylphosphonsäure-diethylester) (**10**). Dagegen ergab 9,10-Bis(tributylphosphoniomethyl)phenanthren-dibromid (**11**) mit 5-(Trimethylsilyl)-4-pentinal, das aus 5-(Trimethylsilyl)-4-pentin-1-ol²⁷⁾ durch Oxidation dargestellt wurde, in einer Wittig-Reaktion in 23proz. Ausbeute 9,10-Bis[6-(trimethylsilyl)-1-hexen-5-ynyl]phenanthren (**12**). Durch Entsilylierung konnte 9,10-Di-1-hexen-5-ynylphenanthren (**13**) erhalten werden. IR- und ¹H-NMR-Spektren (Daten s. exp. Teil) beweisen für **12** und **13** die *trans,trans*-Konfiguration der beiden durch die Wittig-Reaktion eingeführten Doppelbindungen.



Aus **13** erhielt man mit wasserfreiem Kupfer(II)-acetat in Dimethylformamid in sehr befriedigender Ausbeute (61%) durch intramolekulare oxidative Kupplung das 14-gliedrige Ringsystem **14**; die Bildung eines intermolekularen Kupplungsprodukts mit doppelter Molmasse unter den angegebenen Bedingungen ließ sich nicht nachweisen. Entsprechend der Reaktion **2** → **5** konnte **14** durch prototrope Isomerisierung (Kalium-*tert*-butylat, *tert*-Butylalkohol/Benzol) in das Phenanthro[14]annulen **6** umgelagert werden (22% Ausb.), dessen Struktur durch Analyse, Massenspektrum und ¹H-NMR-Daten (s. unten) bewiesen ist. Aus **6** entsteht durch katalytische Hydrierung wie bei der entsprechenden Hydrierung der Vorstufe **14** das Dodecahydrocyclotetradeca[1]phenanthren **15**.

Spektroskopische Eigenschaften: Entgegen der Beobachtung beim Übergang von **2** zum Benzo[14]annulen **5** findet man beim Vergleich des Phenanthro[14]annulens **6** mit der nicht cyclisch-konjugierten Vorstufe **14** keine deutliche bathochrome Verschie-

bung der langwelligen Absorptionen. Dies weist darauf hin, daß in **6** die koplanare Anordnung des 14-gliedrigen Rings stärker behindert sein dürfte als bei **5**.

Am Raumtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 360 MHz, Abb. 1 c) fällt auf, daß **6** im Aromaten-Bereich das typische Absorptionsmuster der symmetrisch 9,10-disubstituierten Phenanthrene zeigt, was die **5** entsprechende, unsymmetrische Struktur **7** ausschließt: Man findet drei deutlich voneinander getrennte Signal-Gruppen, deren chemische Verschiebungen mit Ausnahme von 1',8'-H im Vergleich zu den Vorstufen **12**, **13** und **14** kaum verschieden sind, nämlich für 4', 5'-H ein 2 H-Signal ('d', $J \approx 8 \text{ Hz}$) bei $\delta = 8.68$ (**12**: 8.70; **13**: 8.71; **14**: 8.66) und für 2', 3', 6', 7'-H ein kompliziertes 4H-Multiplett um $\delta = 7.60$ (**12**: 7.61; **13**: 7.59; **14**: 7.54). Für 1',8'-H liegt das 2 H-Signal ('d', $J \approx 8 \text{ Hz}$) bei $\delta = 8.07$ gegenüber den Vorstufen (**12**: 8.29; **13**: 8.29; **14**: 8.43) deutlich hochfeld-verschoben und eher im Bereich der entsprechenden Protonen des Hydrierungsproduktes **15** (8.11). Der Vergleich dieser Werte für die 1',8'-Protonen ist insofern aufschlußreich, als es diese Protonen sind, deren Signale bei einer koplanaren Anordnung von **6** wegen der kurzen $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstände durch den van der Waals-Effekt tieffeld-verschoben sein sollten, ähnlich wie es im Vergleich zu den offenkettigen Verbindungen **12** und **13** ja tatsächlich bei der cyclischen Vorstufe **14** gefunden wird, bei der die starre Diacetylen-Gruppierung eine weitgehend koplanare Anordnung erzwingt. Daß diese Tieffeld-Verschiebung bei **6** nicht gefunden wird, spricht dafür, daß die beiden dem Phenanthren-Ring benachbarten Doppelbindungen des 14-gliedrigen Ringes aus der Phenanthren-Ebene herausgedreht sein müssen. Mit einer symmetrischen planaren Struktur **6** sind auch die Absorptionen der „olefinischen“ Protonen nicht in Übereinstimmung. Während diese Resonanz im Benzo[14]annulen (**5**) in den getrennten Bereichen $\delta = 4.4 - 5.2$ für die vier inneren und $\delta = 6.25 - 7.1$ für die acht äußeren Protonen erfolgt, fallen bei **6** die Absorptionen aller 12 nicht-aromatischen Protonen in den Bereich von etwa 5.8 bis 7.2, so daß auf eine Diatropie im [14]Annulen-System nicht geschlossen werden kann. Bei Raumtemperatur sind die Signale der olefinischen Protonen im Vergleich zu denen der Phenanthren-Protonen außerordentlich stark verbreitert, so daß auf Koaleszenz-Verbreiterungen geschlossen wurde. Tatsächlich erhält man bei der Abkühlung auf -20°C (in CDCl_3) reversibel ein scharfes, sehr kompliziertes Spektrum (Abb. 1 a), das offensichtlich nicht einer **6** entsprechenden symmetrischen Struktur zugeordnet werden kann, zumal sich auch im Bereich der Phenanthren-Protonen zusätzliche Aufspaltungen ergeben. Eine Analyse dieses Spektrums, aufgrund dessen offenbar sämtliche 20 Protonen von **6** als nicht-äquivalent anzunehmen sind, war bisher nicht möglich. Im Zusammenhang mit der Diatropie-Frage ist jedoch die Beobachtung wichtig, daß das Tieftemperatur-Spektrum keine wesentlichen Änderungen der chemischen Verschiebungen für die einzelnen Signal-Gruppen zeigt. Bei Temperaturerhöhung auf $+50^\circ\text{C}$ deutet sich gegenüber dem Raumtemperatur-Spektrum eine Verschärfung der Absorptionen in Richtung auf ein vereinfachtes Spektrum an (Abb. 1 d). Höhere Temperaturen (z. B. in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei $+100^\circ\text{C}$) geben zwar eine weitere Verschärfung, doch treten jetzt Zersetzungsprodukte von **6** auf, die die Interpretation erschweren. Obwohl daher das Problem der **6**-Konformation und ihrer temperaturabhängigen Änderung bisher nicht gelöst werden konnte, lassen die bisherigen ^1H -NMR-Daten den Schluß zu, daß bei **6** kein koplanares [14]Annulen-System vorliegen kann und daß – damit zweifellos zusammenhängend – eine Diatropie im Annulen-System nicht beobachtet wird.

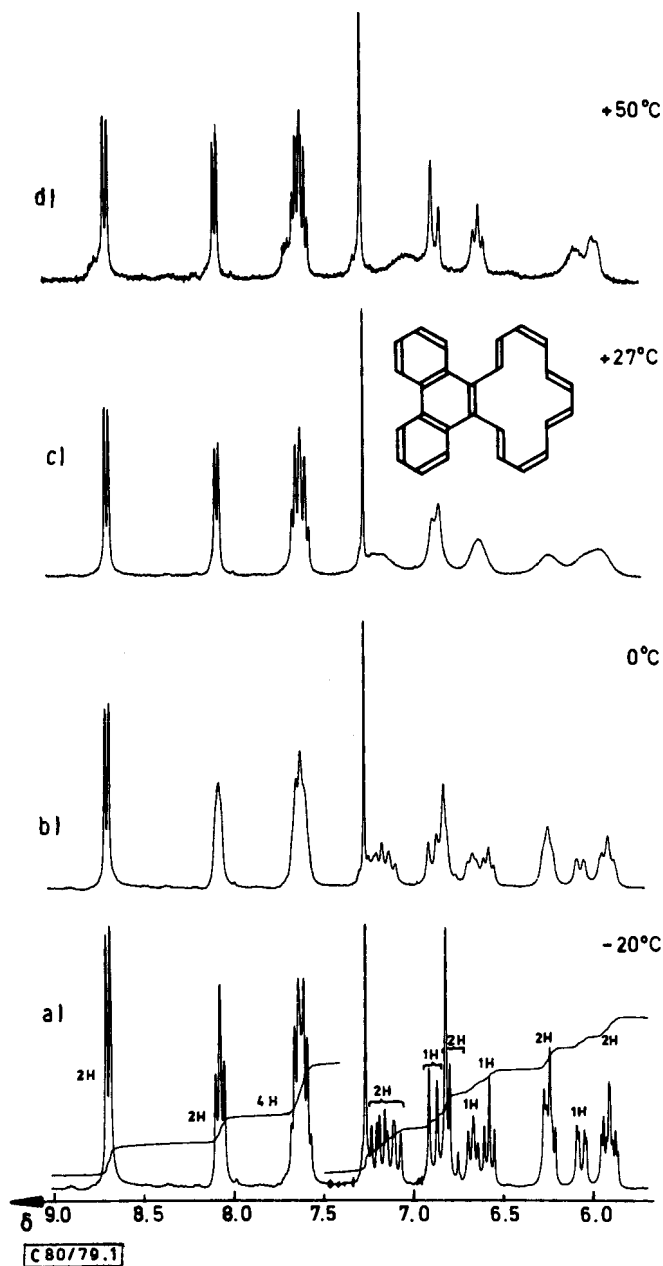


Abb. 1. ^1H -NMR-Absorption von **6** (360 MHz, CDCl_3) bei -20°C (a), 0°C (b), $+27^\circ\text{C}$ (c) und $+50^\circ\text{C}$ (d)

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

trans,trans-1,2-Di-1-hexen-5-ynylbenzol (1)

a) Unter Stickstoff wurden zu einer Suspension von 39.4 g (50 mmol) 1,2-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dibromid¹⁵⁾ in 400 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Rühren bei -30 bis -40°C langsam 58.8 ml (100 mmol) einer 1.7 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan, verdünnt mit 40 ml Ether, getropft. Nach 90 min Rühren bei -35°C tropfte man dazu innerhalb 30 min eine Lösung von 10.3 g (126 mmol) 4-Pentinal¹⁶⁾ in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, rührte 18 h bei Raumtemp., gab 35 ml Wasser zu, engte i. Vak. auf etwa 100 ml ein, versetzte mit 200 ml Wasser und extrahierte viermal mit je 100 ml Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$). Man trocknete den Extrakt über Natriumsulfat, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt aus dem Rückstand durch Chromatographie aus Tetrachlormethan an Kieselgel 1.8 g (15.5%) 1 als gelbes Öl, das beim Stehenlassen kristallisierte; Umkristallisation aus Methanol ergab Kristalle vom Schmp. $31-32^{\circ}\text{C}$, identisch mit dem Produkt nach b).

b) Zu 39.4 g (50 mmol) 1,2-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dibromid¹⁵⁾ und 10.2 g (125 mmol) 4-Pentinal¹⁶⁾ in 300 ml Ethanol tropfte man bei 20°C eine Lösung von 7.5 g (110 mmol) Natriumethylat in 70 ml Ethanol und rührte 2 h unter Stickstoff. Nach Zusatz von 50 ml Wasser engte man i. Vak. auf 100 ml ein, setzte 200 ml Wasser zu und führte die Aufarbeitung durch Extraktion und Chromatographie wie oben aus. Nach 1-(1-Hexen-5-ynyl)-2-methylbenzol erhielt man bei der Chromatographie als zweite Fraktion 4.45 g (38%) eines DC-einheitlichen Produktes, das jedoch aus 1, dem *cis,trans*-Isomer und wenig *cis,cis*-Isomer bestand ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). Nach erneuter Chromatographie aus Tetrachlormethan konnte die letzte Fraktion (750 mg) zur Kristallisation gebracht und aus Methanol mehrmals umkristallisiert werden: 445 mg (3.8%) 1, Schmp. $35-36^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 3260 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$), 2120 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 962 cm^{-1} (*trans*-CH=CH), 757 und 742 cm^{-1} (aromat. $\gamma\text{-C-H}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 220 MHz): $\delta = 1.84$ (t, $J = 2.5\text{ Hz}$, 2 H), $2.15-2.60$ (m, 8 H), 5.98 (dt, $J = 15.5$ und 7 Hz , 2 H), 6.63 (d, $J = 15.5\text{ Hz}$, 2 H), $7.02-7.28$ (mc um 7.13 , AA'BB', 4 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.15 H 7.73 Molmasse 234 (M^+ , MS)

9,10,11,12-Tetradehydro-7,8,13,14-tetrahydrobenzocyclotetradecen (2): Zu 10 g wasserfreiem Kupfer(II)-acetat in 100 ml Dimethylformamid wurde unter Stickstoff bei 92°C innerhalb von 75 min unter Rühren eine Lösung von 1.8 g (7.7 mmol) 1 in 100 ml Dimethylformamid getropft. Nach weiteren 30 min Rühren bei dieser Temp. kühlte man ab, goß in 300 ml Wasser und extrahierte mit $4 \times 100\text{ ml}$ Tetrachlormethan. Den Extrakt engte man nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand aus Tetrachlormethan an Kieselgel (0.05–0.2): gelbliches Öl, das sich aus Ethanol kristallisieren ließ: 860 mg (48%), Schmp. 115 bis 117°C (Zers.). — IR (KBr): 2260 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 961 cm^{-1} (*trans*-CH=CH), 750 cm^{-1} (aromat. $\gamma\text{-C-H}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 220 MHz): $\delta = 2.0-2.6$ (m, 8 H), 5.79 (dt, $J = 16$ und 7.5 Hz , 2 H), 6.81 (d, $J = 16\text{ Hz}$, 2 H), $7.04-7.32$ (mc um 7.18 , AA'BB', 4 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94

Gef. C 92.98 H 6.85 Molmasse 232 (M^+ , MS)

Benzo[14]annulen (Benzocyclotetradecen) (5): Zu einer aus 15 g Kalium in 300 ml *tert*-Butylalkohol bereiteten Kalium-*tert*-butylat-Lösung tropfte man unter Stickstoff bei 95°C (Ölbadt.) innerhalb von 1 h eine Lösung von 600 mg (2.6 mmol) 2 in 300 ml Benzol. Nach weiteren 45 min bei 95°C kühlte man ab, verdünnte mit 600 ml Benzol, extrahierte mit Wasser ($7 \times 150\text{ ml}$) und engte die organische Phase i. Vak. ein. Den dunkelroten Rückstand chromatographierte man aus Tetrachlormethan an Aluminiumoxid (Brockmann II–III) und isolierte die gelbe Zone. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde aus Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$) kristallisiert (bei -20°C):

54 mg (9%), Schmp. 106–108°C (Zers.). Alle Operationen zur Darstellung und Reinigung von **5** führte man unter Argon aus. — IR (KBr): 955 cm⁻¹ (*trans*-CH=CH), 745 (aromat. γ-C-H). — ¹H-NMR: s. allg. Teil.

C₁₈H₁₆ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94

Gef. C 92.95 H 6.93 Molmasse 232 (M⁺, MS)

Hydrierung von 2 und 5 zu 5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16-Dodecahydrobenzocyclotetradecen (3):

a) 100 mg (0.43 mmol) **2** in 340 ml Benzol hydrierte man bei 50°C in Gegenwart von Palladium (10%)/Aktivkohle bis zur merklichen Verlangsamung der Wasserstoffaufnahme. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus Ethanol umkristallisiert: 55 mg (52.5%) **3**, Schmp. 57.5–58°C (Lit.¹⁸⁾ 58–59°C).

C₁₈H₂₈ (244.4) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.49 H 11.33

b) Die entsprechende Hydrierung von 40 mg (0.17 mmol) **5** in 140 ml Benzol bei 50–60°C ergab 22 mg (52%) **3**, Schmp. 58.5–59°C, Misch.-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 58–58.5°C (nach ¹H-NMR-Spektrum besteht auch das beim Umkristallisieren aus der Mutterlauge erhaltene Öl zu mindestens 80% aus **3**, so daß die Gesamtausbeute von **3** aus **5** 80–90% beträgt).

9,10-Bis(brommethyl)phenanthren (8): Zu 40 g (170 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-dihydroxy-9,10-dimethylphenanthren²⁸⁾ in 250 ml Ether wurden innerhalb 30 min 48.3 ml (135.3 g, 500 mmol) Phosphortribromid getropft. Nach 15 h bei 40°C gab man unter Eiskühlung 85 ml Wasser zu, saugte den Niederschlag ab, wusch ihn mit Wasser und trocknete i. Vak. bei 60°C: 40 g eines Gemisches, das nach ¹H-NMR-Analyse im Verhältnis von etwa 2:1 aus 9-(Brommethyl)-10-methylphenanthren und 9,10-Dimethylphenanthren bestand. Aus dem wäßrigen Filtrat erhielt man durch Ether-Extraktion, Trocknen des Extraktes und Abdampfen des Ethers weitere 2.3 g nahezu reines 9,10-Dimethylphenanthren. Die vereinigten Reaktionsprodukte löste man in 1500 ml Tetrachlormethan, gab entsprechend dem aus den ¹H-NMR-Daten ermittelten Anteil der Brommethyl-Verbindung 47 g (264 mmol, d. h. etwa 14% Überschuß) *N*-Bromsuccinimid hinzu und erhitze unter Bestrahlung (300-W-Osram-Tageslichtlampe) 2 h zum Sieden. Nach Einengen i. Vak. auf ein Drittel des Volumens und Abkühlen wurde das Gemisch aus **8** und Succinimid abgesaugt. **8** erhielt man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform: 46.4 g (76.5%), Schmp. 229–231°C (Lit.²⁵⁾ 231.5–232°C, Zers.).

9,10-Bis(triphenylphosphoniomethyl)phenanthren-dibromid (9)²⁶⁾ 10.5 g (28.8 mmol) **8** erhitze man mit 16 g (61 mmol) Triphenylphosphan in 200 ml Acetonitril 4 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen der Lösung gab man Ether bis zur bleibenden Trübung der Lösung hinzu und fällte das auskristallisierte **9** aus siedendem Dichlormethan mit Essigester um: 19.5 g (86.5%), Schmp. 276–278°C (Zers.).

C₅₂H₄₂Br₂P₂ (888.9) Ber. C 70.26 H 4.76 Br 17.98 P 6.99

Gef. C 69.95 H 5.02 Br 17.77 P 6.99

9,10-Phenanthrendiylbis(methylphosphonsäure-diethylester) (10): Zu einer siedenden Lösung von 27 g (74 mmol) **8** in 300 ml Toluol tropfte man innerhalb von 6 h 30 g (180 mmol) Triethylphosphit, wobei entstehendes Ethylbromid abdestilliert wurde. Nach Beendigung des Zutropfens erhitze man noch 1 h unter Rückfluß, wusch nach Abkühlen mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den Rückstand kristallisierte man aus Ethanol um: 31 g (88%), Schmp. 134–135°C.

C₂₄H₃₂O₆P₂ (478.5) Ber. C 60.25 H 6.74 P 12.95 Gef. C 60.30 H 6.67 P 13.09

9,10-Bis(tributylphosphoniomethyl)phenanthren-dibromid (11): 27.8 g (76.4 mmol) **8** wurden mit 31.5 g (156 mmol) Tributylphosphan in 600 ml Acetonitril unter Stickstoff 3 h unter Rückfluß

erhitzt. Nach Abkühlen setzte man unter Rühren Ether bis zur Trübung der Lösung hinzu, ließ auskristallisieren, saugte ab und wusch mehrfach mit Ether. Nach Umfällen aus Chloroform/Ether und Trocknen bei 150°C i. Vak.: 51.5 g (88%), Schmp. 238–239°C (aus Ethanol).

$C_{40}H_{66}Br_2P_2$ (768.7) Ber. C 62.50 H 8.65 Br 20.79 P 8.06
Gef. C 62.65 H 8.68 Br 20.83 P 7.96

5-(Trimethylsilyl)-4-pentin-1-ol: Darstellung entsprechend Lit.²⁷⁾, jedoch in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel. Nach Destillation bei 102–105°C/22 Torr (Lit.²⁷⁾ 66°C/1.5 Torr) Ausb. 52.8 g (66%) (in Lit.²⁷⁾ keine Ausbeuteangabe).

5-(Trimethylsilyl)-4-pentinal: Zu einer siedenden Lösung von 82.63 g (530 mmol) 5-(Trimethylsilyl)-4-pentin-1-ol und 329 g (1.595 mol) Dicyclohexylcarbodiimid in 950 ml Ether tropfte man innerhalb 1 h eine Lösung von 26.4 g kristallisierter Phosphorsäure in 120 ml Dimethylsulfoxid. Nach weiterem 5stdg. Kochen gab man unter Eiskühlung 150 ml verd. Schwefelsäure hinzu und saugte vom ausgefallenen Dicyclohexylharnstoff ab. Nach Trennen der Phasen und Ether-Extraktion der wäßrigen Phase wusch man die vereinigten Ether-Lösungen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknete, trennte den Ether durch Destillation über eine kurze Kolonne ab und erhielt bei 74–75°C/15 Torr 47.8 g (58%) 5-(Trimethylsilyl)-4-pentinal.

$C_8H_{14}OSi$ (154.3) Ber. C 62.28 H 9.15 Gef. C 62.00 H 9.22

9,10-Bis[6-(trimethylsilyl)-1-hexen-5-ynyl]phenanthren (12): Zu einer eisgekühlten Lösung von 31.5 g (41 mmol) 11 in 500 ml Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff eine Lösung von 10.23 g (88 mmol) Kalium-*tert*-butylat (97proz.) in 120 ml Tetrahydrofuran gegeben und innerhalb von 10 min mit 27.75 g (280 mmol) 5-(Trimethylsilyl)-4-pentinal in 75 ml Tetrahydrofuran versetzt, wobei die tiefrote Ylid-Lösung entfärbt wurde. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. engte man ein, filtrierte aus Toluol durch eine kurze Kieselgel-Säule und dampfte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das als Rückstand erhaltene Öl wurde mit 80 ml Ethanol versetzt und 1 h bei 20°C gerührt, wobei sich farblose Kristalle abschieden: 4.54 g (23%), Schmp. 91–97°C; nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan Schmp. 104.5–106°C. — IR (KBr): 2170 cm^{-1} (C≡C), 970 (*trans*-CH=CH). — ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 0.23 (s, 18 H), 2.53–2.65 (mc um 2.59, 8 H), 5.91 (dt, *J* = 16.3 und 6.6 Hz, 2H), 6.79 (d, *J* = 16.3 Hz, 2H), 7.56–7.66 (m, 4H), 8.29 (d', *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.70 (d', *J* = 6.9 Hz, 2H).

$C_{32}H_{38}Si$ (478.8) Ber. C 80.27 H 8.00 Gef. C 80.50 H 8.25

9,10-Di-1-hexen-5-ynylphenanthren (13): Unter Stickstoff tropfte man zu einer Suspension von 4.5 g (9.4 mmol) 12 in 30 ml Ethanol innerhalb von 15 min eine Lösung von 8.5 g (50 mmol) Silbernitrat in 60 ml Wasser/Ethanol (≈2:5) und gab nach weiteren 15 min eine Lösung von 15.7 g (241 mmol) Kaliumcyanid in 25 ml Wasser hinzu. Nach 2stdg. Rühren bei 20°C wurde abgesaugt und das farblose Produkt aus *n*-Hexan umkristallisiert: 2.0 g (64%), Schmp. 79–81°C. — IR (KBr): 3305 cm^{-1} (≡C–H), 2120 (C≡C), 974 und 963 (*trans*-CH=CH). — ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 2.05 (t, *J* = 2.5 Hz, 2H), 2.44–2.62 (mc um 2.53, 8 H), 5.89 (dt, *J* = 15.8 und 6.8 Hz, 2H), 6.78 (d, *J* = 15.8 Hz, 2H), 7.54–7.64 (m, 4H), 8.29 (dd, *J* = 7.2 und ca. 1 Hz, 2H), 8.71 (dd, *J* = 7.9 und ca. 1 Hz, 2H).

$C_{26}H_{22}$ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63

Gef. C 93.39 H 6.71 Molmasse 334 (M⁺, MS)

13,14,15,16-Tetradehydro-11,12,17,18-tetrahydrocyclotetradeca[1]phenanthren (14): Zu einer Suspension von 10 g (41 mmol) wasserfreiem Kupfer(II)-acetat in 100 ml Dimethylformamid tropfte man unter Argon bei 95°C innerhalb 1 h eine Lösung von 1.8 g (5.4 mmol) 13 in Dimethylformamid und rührte anschließend weitere 30 min bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen goß man in 600 ml Wasser und extrahierte mit Ether. Nach Trocknen des Ether-Extraktes mit Natrium-

sulfat und Behandeln mit Aktivkohle wurde das Lösungsmittel abgedampft, wobei **14** auskristallisierte: 1.1 g (61%). Nach Umkristallisieren aus Ethanol Schmp. 171–172°C (Zers.). – IR (KBr): 2250 cm⁻¹ (C≡C), 970 (*trans*-CH=CH). – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 2.33–2.70 (m, 8 H), 5.92 (dt, *J* = 15.8 und 7.2 Hz, 2 H), 6.90 (d, *J* = 15.8 Hz, 2 H), 7.48–7.60 (m, 4 H), 8.43 ('dd', *J* ≈ 8.4 und 1 Hz, 2 H), 8.66 ('dd', *J* ≈ 8.4 und 1 Hz, 2 H).

C₂₆H₂₀ (332.4) Ber. C 93.94 H 6.06

Gef. C 94.12 H 6.05 Molmasse 332 (M⁺, MS)

Phenanthro[9,10-a][14]annulen (*Cyclotetradeca[1]phenanthren*) (**6**): Unter Argon tropfte man zu einer siedenden Lösung von 38 g (340 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 250 ml *tert*-Butylalkohol innerhalb 1 h eine Lösung von 500 mg (1.5 mmol) **14** in 250 ml Benzol und erhitze weitere 30 min unter Rückfluß. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit 200 ml Wasser versetzt und mehrfach mit Ether extrahiert. Den Ether-Extrakt trocknete man mit Natriumsulfat, engte durch Abdestillieren des Lösungsmittels ein und chromatographierte aus Tetrachlormethan an Kieselgel: 110 mg (22%); nach Kristallisation aus Petrolether bei –18°C: gelbe Nadeln, Schmp. 183 bis 184°C. – IR (KBr): 947, 975 cm⁻¹ (*trans*-CH=CH). – ¹H-NMR-Daten s. allg. Teil.

C₂₆H₂₀ (332.4) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.78 H 6.27

Massenfeinbestimmung: M⁺ Ber. 332.1564, Gef. 332.1541

Hydrierung von 14 und 6 zu 9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20-Dodecahydrocyclotetradeca[1]-phenanthren (**15**)

a) 200 mg (0.6 mmol) **14** hydrierte man in 300 ml Benzol mit Palladium (10%)/Aktivkohle bei 20°C. Nach Abfiltrieren engte man ein und kristallisierte die ausgefallenen farblosen Kristalle (190 mg, 95% Ausb.) aus Ethanol um: Schmp. 171–173°C.

C₂₆H₃₂ (344.4) Ber. C 90.64 H 9.36

Gef. C 90.42 H 9.65 Molmasse 344 (M⁺, MS)

b) Die Hydrierung von 500 mg **6** wie unter a) ergab in entsprechender Ausb. ebenfalls **15** (Schmp. 171–173°C).

Literatur

- XXVII. Mitteil.: F. Diederich und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **90**, 383 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 372 (1978).
- S. hierzu R. C. Haddon, V. R. Haddon und L. M. Jackman, *Fortschritte der Chemischen Forschung/Topics in Current Chemistry*, Bd. 16, Heft 2, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1971; P. J. Garratt, *Aromaticity*, McGraw-Hill, London 1971; F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **5**, 81 (1972).
- H. A. Staab und F. Binnig, *Chem. Ber.* **100**, 293 (1967).
- H. A. Staab und H. Bräunling, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 45; H. A. Staab, H. Bräunling und K. Schneider, *Chem. Ber.* **101**, 879 (1968); zu ähnlichen Ergebnissen kamen K. Endo, Y. Sakata und S. Misumi [*Tetrahedron Lett.* **1970**, 2557]; vgl. a. H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker und E. Vogel, *Angew. Chem.* **85**, 261 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 243 (1973).
- U. Meissner, B. Meissner und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **85**, 957 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 916 (1973); H. A. Staab, U. E. Meissner und B. Meissner, *Chem. Ber.* **109**, 3875 (1976).
- G. Ege und H. Vogler, *Tetrahedron* **31**, 569 (1975); s. a. H. Vogler und G. Ege, ebenda **32**, 1789 (1976).
- M. Iyoda, M. Morigaki und M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3677; M. Morigaki, M. Iyoda und M. Nakagawa, ebenda **1975**, 2311, 2315; M. Iyoda und M. Nakagawa, *Chem. Lett.* **1975**, 815.

- ⁸⁾ R. T. Weavers und F. Sondheimer, *Angew. Chem.* **86**, 167 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 141 (1974); R. H. Wightman und F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4179; R. R. Jones, J. M. Brown und F. Sondheimer, ebenda **1975**, 4183; N. Darby, T. M. Cresp und F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* **42**, 1960 (1977); T. C. Walsgrove und F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2719; H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmickler, F. Sondheimer, N. Darby und T. M. Cresp, *Chem. Ber.* **112**, 71 (1979).
- ⁹⁾ J. Ojima, T. Yokomachi und A. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 2840 (1976); J. Ojima, M. Enkaku und Ch. Uwai, ebenda **50**, 933 (1977); J. Ojima, Y. Yokoyama und M. Enkaku, ebenda **50**, 1522 (1977); J. Ojima, M. Ishiyama und A. Kimura, ebenda **50**, 1584 (1977); J. Ojima und Y. Shiroishi, ebenda **51**, 1204 (1978).
- ¹⁰⁾ R. H. Mitchell und J. Shue-Hen Yan, *Can. J. Chem.* **55**, 3347 (1977); R. H. Mitchell, R. J. Caruthers und L. Mazuch, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1007 (1978).
- ¹¹⁾ T. Otsubo, R. Gray und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2449 (1978).
- ¹²⁾ Zum analogen Einfluß der Benzoanellierung auf die Paratropie von [4n]Annulenen vgl. H. A. Staab und P. Günther, *Chem. Ber.* **110**, 619 (1977); H. A. Staab und H. J. Shin, ebenda **110**, 631 (1977); dort weitere Literaturangaben.
- ¹³⁾ H. A. Staab, U. E. Meissner und A. Gensler, *Chem. Ber.* **112**, 3907 (1979), nachstehend.
- ¹⁴⁾ Vorläufige Mitteilung: U. E. Meissner, A. Gensler und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **88**, 374 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 365 (1976).
- ¹⁵⁾ C. E. Griffin, K. R. Martin und B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* **27**, 1627 (1962).
- ¹⁶⁾ F. Bohlmann und R. Miethe, *Chem. Ber.* **100**, 3861 (1967).
- ¹⁷⁾ K. Sato, S. Inoue und S. Ota, *J. Org. Chem.* **35**, 565 (1970).
- ¹⁸⁾ J. Dale, A. J. Hubert und G. S. D. King, *J. Chem. Soc.* **1963**, 73.
- ¹⁹⁾ F. Sondheimer und Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5765 (1960).
- ²⁰⁾ Vgl. u. a. J. H. Merz, P. A. Straub und E. Heilbronner, *Chimia* **19**, 302 (1965).
- ²¹⁾ Wir danken Herrn Dr. W. Brügel, BASF Ludwigshafen/Rhein, für die Aufnahme dieser Spektren.
- ²²⁾ C. W. Haigh, R. B. Mallion und E. A. G. Armour, *Mol. Phys.* **18**, 751 (1970).
- ²³⁾ J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **25**, 573 (1971); vgl. a. F. Sondheimer, ebenda **7**, 363 (1963); *Proc. R. Soc., London, Ser. A* **297**, 173 (1967); *Acc. Chem. Res.* **5**, 81 (1972).
- ²⁴⁾ Die Bezifferung in 6 und 7 wurde so gewählt, daß für den Phenanthren-Teil wegen der besseren Vergleichbarkeit die übliche Phenanthren-Bezifferung erhalten bleibt.
- ²⁵⁾ Vgl. S. Hauptmann, *Chem. Ber.* **93**, 2604 (1960); P. D. Gardner und H. Sarrafizadeh R., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4287 (1960).
- ²⁶⁾ H. A. Staab und D. Coffinet, unveröffentlicht.
- ²⁷⁾ J. S. Cochrane und J. R. Hanson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 361.
- ²⁸⁾ D. M. Hall, J. E. Ladbury, M. S. Lesslie und E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3475; J. Rouzaud, G. Cauquil und J. Boyer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 583.