

Diepoxy[18]annulene(10.0)¹⁾: (Z,E,Z,E,Z)-Diepoxy[18]annulene(10.0) – ein hochdynamisches Annulene

von Gottfried Märkl*, Thomas Knott, Peter Kreitmeier, Thomas Burgemeister und Fritz Kastner

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

Diepoxy[18]annulenes(10.0): (Z,E,Z,E,Z)-Diepoxy[18]annulene(10.0) – a Highly Dynamic Annulene

The *McMurry* reaction of (all-*E*)-5,5'-([2,2'-bifuran]-5,5'-diyl)bis[penta-2,4-dienal] (**13**) only occurs intramolecularly to give a mixture of the diepoxy[18]annulenes(10.0) **6** and **7**. Tetraepoxy[36]annulene(10.0.10.0) resulting from an intermolecular *McMurry* reaction is not formed. According to spectroscopic data, **6** is (Z,E,Z,E,Z)- and **7** (Z,E,E,Z,E)-configured. The ¹H-NMR data confirm that in **6** the (*E*)-ethene-1,2-diyl bonds (C(11)=C(12) and C(15)=C(16)) rotate around the adjacent σ -bonds. Beginning at -70° , this rotation freezes, and **6** is becoming a diatropic aromatic ring system. Beside [18]annulene itself, (Z,E,Z,E,Z)-diepoxy[18]annulene(10.0) **6** is the only hitherto known [18]annulene derivative with dynamic properties.

1. Einleitung. – Die Synthese des [18]Annulens (**1**) durch *Sondheimer* und Mitarbeiter [1] war ein eindrucksvolles Beispiel für die Gültigkeit der *Hückel*-Regel; es war überdies das erste System, dessen Aromatizität temperaturabhängig ist. Bei Raumtemperatur verhindert die konfigurative und konformative Beweglichkeit (schnelle Rotation der (*E*)-Doppelbindungen um die benachbarten σ -Bindungen) die für die Aromatizität notwendige Planarität des Systems.

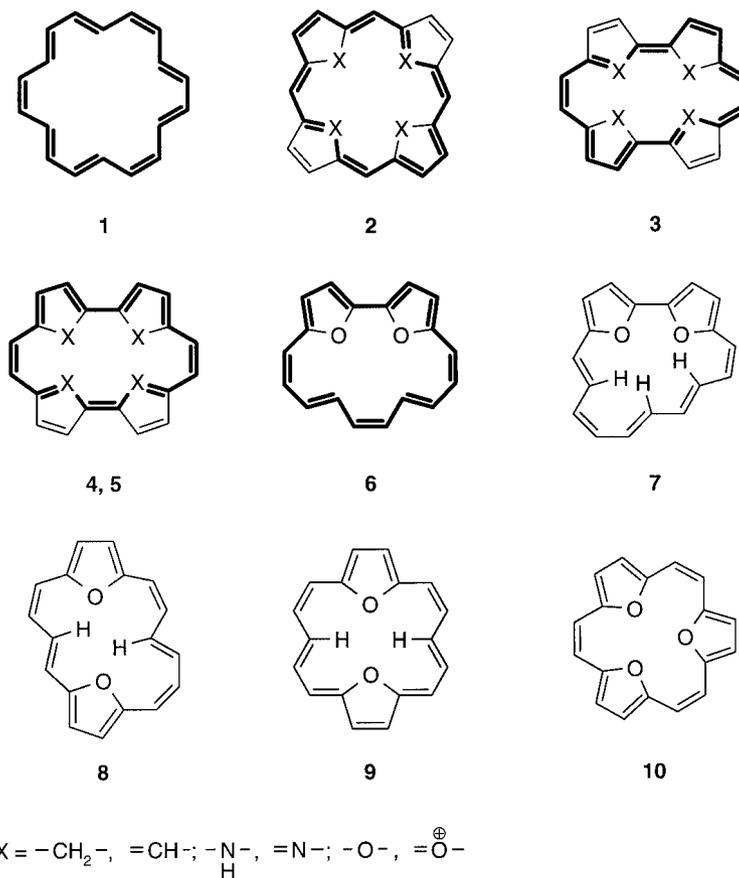
E. Vogel und Mitarbeiter [2] haben das [18]Annulene (**1**) über das bislang nicht bekannte verbrückte [18]Annulene **2** (X = –CH₂–, =CH–), das Porphyrin **2** (X = –N=, –NH–) und das Tetraoxa[18]porphyrin(1.1.1.1)-Dikation **2** (X = –O–, =O[⊕]–) über den Hauptkonjugationsweg miteinander verknüpft. Vom nicht bekannten [18]Annulene mit C_{2h}-Symmetrie leitet sich über **3** (X = –CH₂–, =CH–) in analoger Weise das [18]Porphyrin(2.0.2.0) (Porphycen) **3** (X = –N=, –NH–) und das Tetraoxaporphycen-Dikation **3** (X = –O–, =O[⊕]–) ab [2].

Eine unsymmetrische Überbrückung des ebenfalls nicht bekannten [18]Annulens mit C_{2v}-Symmetrie führt formal über den Kohlenwasserstoff **4** (X = –CH₂–, =CH–) zu den tautomeren Porphycenen **5** (X = –NH–, =N–; –O–, =O[⊕]–). Das hier beschriebene (Z,E,Z,E,Z)-Diepoxy[18]annulene **6** nimmt eine Zwischenstellung zwischen **4** und **5** ein.

Vom [18]Annulene **1** leiten sich das von *Ogawa et al.* [3] beschriebene Diepoxy[18]annulene(6.4) **8**, das Diepoxy[18]annulene(5.5) **9** [4] und das von *Elix* und Mitarbeitern [5] erstmals 1966 synthetisierte Triepoxy[18]annulene(2.2.2) **10** ab. Diese Diepoxy[18]annulene besitzen ausgeprägte diatropische Eigenschaften ($\Delta\delta^2$ (**8**) = 11,34; $\Delta\delta$ (**9**) = 15,89; δ (H)(**10**) = 8,66 und 8,68 ppm).

¹⁾ Die Ziffern in Klammern geben die Zahl der Atome zwischen den Furan-Ringen an.

²⁾ Differenz der höchsten und tiefsten δ -Werte der inneren und äusseren Perimeterprotonen.

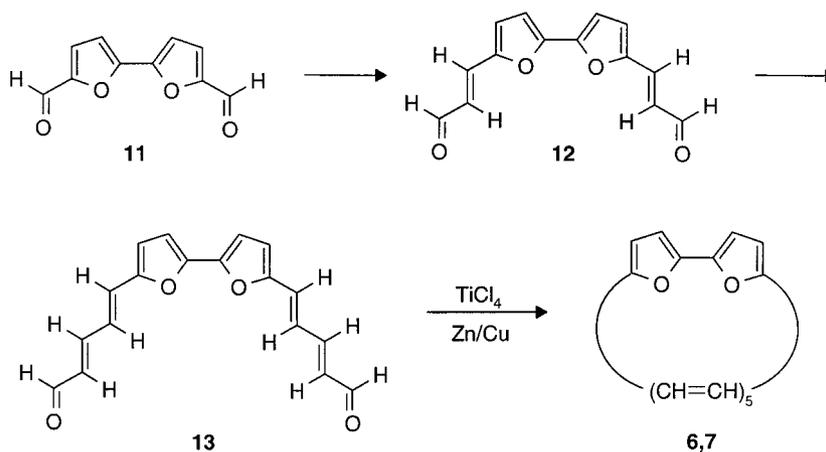


Mit dem Diepoxy[18]annulen(10.0) **6** und dem hierzu konfigurationsisomeren **7** werden hier zwei weitere Vertreter der Diepoxy[18]annulene beschrieben, so dass nun nur noch das Diepoxy[18]annulen(8.2) aussteht.

2. Ergebnisse. – 2.1. *Synthese der Diepoxy[18]annulene(10.0) 6 und 7.* Die Synthese von (all-*E*)-5,5'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[penta-2,4-dienal] (**13**) aus 2,2'-Bifuran-5,5'-dicarbaldehyd (**11**) [6] über den vinylogenen Dialdehyd **12** durch eine zweifache *Wittig*-Reaktion mit dem [(1,3-Dioxolan-2-yl)methyl]triphenylphosphonium-bromid [7] mit LiOMe/DMF, anschließende Hydrolyse (Ausbeute 62%) und Wiederholung dieser Sequenz (*Schema 1*) wurde von uns kürzlich beschrieben (Ausbeute 81%) [6]. Durch die intermolekulare Kupplung des Dialdehyds **13** nach *McMurry* sollte – analog der bereits beschriebenen Synthese von Tetraepoxy[28]annulen(6.0.6.0) [6] – das homologe Tetraepoxy[36]annulen (10.0.10.0) gebildet werden.

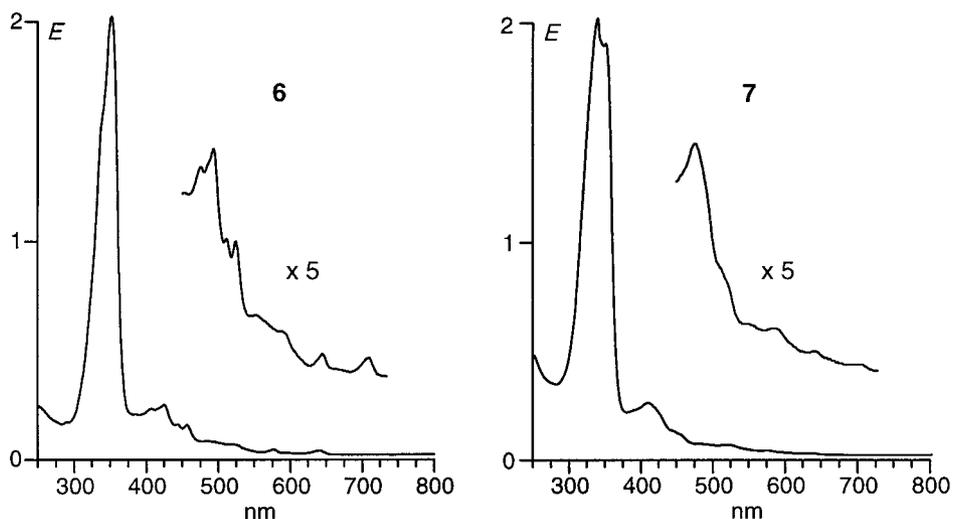
Zu dem durch Umsetzung von Zn-Pulver mit $TiCl_4$ in siedendem THF hergestellten *McMurry*-Reagens wird mit Hilfe eines *Mariott*'schen Rohres und eines Verdünnungsknies eine stark verdünnte Lösung des Dialdehyds **13** in THF unter striktem Lichtausschluss und bei Siedetemperatur innerhalb von 16 h getropft. Das nach der

Schema 1



hydrolysierenden Aufarbeitung erhaltene rote Öl wird chromatographiert (Kieselgel und CH_2Cl_2 , dann Kieselgel und AcOEt/Cyclohexan). Dabei werden aus zwei braunen Zonen jeweils metallisch glänzende, rotviolette Kristalle isoliert, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten nicht um das Tetraepoxy[36]annulen(10.0.10.0) sondern um die Annulene **6** und **7** der intramolekularen *McMurry*-Reaktion von **13** handelt (Schema 1).

Das dunkelrotviolette Produkt **7** aus der schnell laufenden Zone zeigt im UV-Spektrum *Soret*-Banden bei 338 nm und 349 nm, sowie schwache Q-Banden bei 407, 455 und 526 nm (Fig. 1). Das zweite, ebenfalls rotviolette Produkt **6** weist eine gegenüber **7** um ca. 15 nm bathochrom verschobene *Soret*-Bande bei 352 nm und Q-Banden bei 407, 425, 443, 456, 576 und 640 nm auf (Fig. 1). In den Massenspektren von

Fig. 1. UV/VIS-Spektren von **6** und **7** in CHCl_3

6 und **7** erscheinen die Molekülpeaks bei m/z 262, es hat also ausschliesslich die intramolekulare Reaktion des Dialdehyds **13** zu den Epoxy-verbrückten [18]Annulenen stattgefunden.

2.2. *(Z,E,Z,E,Z)*-Diepoxy[18]annulen(10.0) **6**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **6** bei Raumtemperatur (Fig. 2) zeigt im Gegensatz zu **7** nur 5 Signalgruppen: ein *AB*-System, das den Furan-Protonen zugeordnet werden kann (δ 8,62; 8,26), ein *d* mit einer Kopplungskonstante von 12,3 Hz sowie zwei breite Banden bei 7,99 und 8,44, die auf eine schnelle Rotation der (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Bindungen um die benachbarten σ -Bindungen im Molekül deuten. Die geringe Zahl von Signalen für die Furan-Protonen lässt auf das Vorhandensein eines Moleküls mit C_{2h} - bzw. C_{2v} -Symmetrie schliessen.

Nach Abkühlen der CDCl_3 -Lösung von **6** auf $T < -50^\circ$ treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei hohem Feld bei δ ca. -1 neue Signale auf, die auf den aromatischen Charakter von **6** bei tiefen Temperaturen hinweisen. Von $T = -70^\circ$ an werden 7 Signale beobachtet, die erlauben, **6** der symmetrischen (*Z,E,Z,E,Z*)-Konfiguration zuzuordnen (Fig. 3). Die δ -Werte des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **6** bei -80° sind in Tab. 1 aufgeführt.

Neben den bei -80° zu beobachtenden $^1\text{H-NMR}$ -Signalen von **6** treten weitere 14 Signalgruppen geringer Intensität auf, die sich mit dem Vorhandensein einer unsymmetrischen Verbindung **6'** mit C_1 -Symmetrie erklären lassen. Es handelt sich hierbei um ein Konformationsisomeres von **6**, das durch Rotation einer der beiden (*E*)-Ethen-diyl-Doppelbindungen entsteht, die schliesslich ab -40° eingeschränkt wird (Schema 2). Die Verbindung **6'** zeigt ebenfalls aromatischen diatropen Charakter. Die inneren Perimeterprotonen sind deutlich zu hohem Feld ($\delta = -1,45$ bzw. $-1,65$ für $\text{H-C}(12)$ und $\text{H-C}(16)$), die äusseren Perimeterprotonen sowie die Furan-Protonen zu tiefem Feld verschoben ($\delta = 9,17, 9,09$ für $\text{H-C}(3)$ und $\text{H-C}(6)$; $\delta = 8,78, 8,58$ für $\text{H-C}(2)$ und $\text{H-C}(7)$). Eine eindeutige Zuordnung der dabei auftretenden Signalgruppen gelingt wegen der sehr geringen Separation nicht.

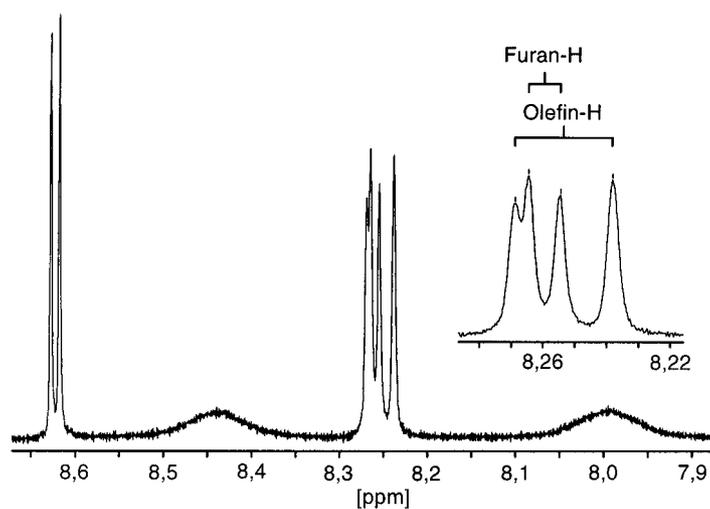
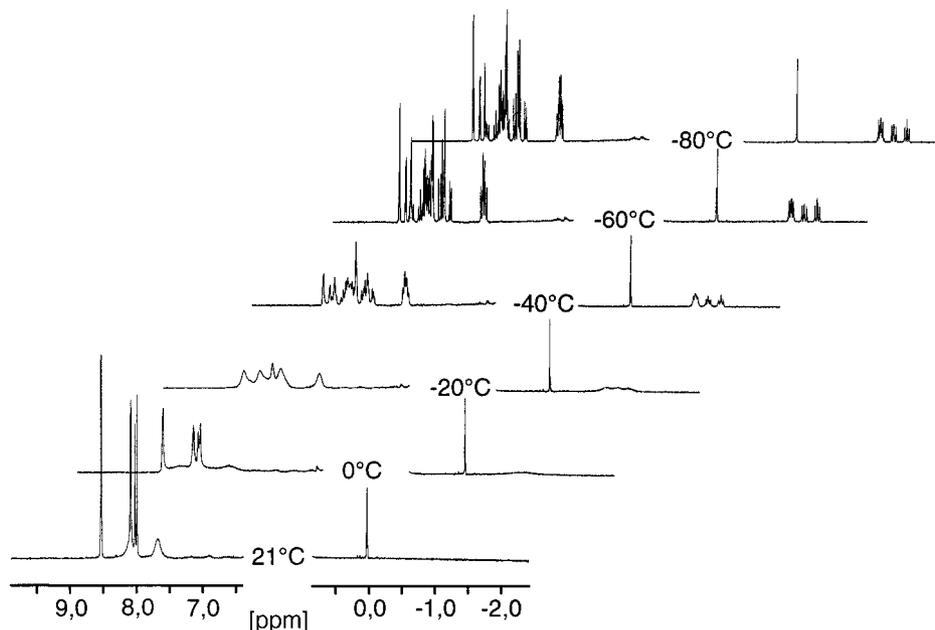


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **6** bei Raumtemperatur

Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, (D_8) THF) von **6** von 21° bis -80° Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz, (D_8) THF) von **6** bei -80°

δ [ppm]	Multiplizität	3J (H,H) [Hz] ³⁾	Zuordnung ³⁾
9,27	<i>d</i>	$J(2,3) = J(6,7) = 3,9$	H–C(3), H–C(6)
8,88–8,79	<i>m</i>	–	H–C(11), H–C(16)
8,76	<i>d</i>	$J(2,3) = J(6,7) = 3,9$	H–C(2), H–C(7)
8,58	<i>d</i>	$J_{\text{cis}}(9,10) = J_{\text{cis}}(17,18) = 13,1$	H–C(9), H–C(18)
7,98	<i>dd</i>	$J(12,13) = J(14,15) = 9,5, J_{\text{cis}}(13,14) = 13,6$	H–C(13), H–C(14)
7,94	<i>dd</i>	$J(10,11) = J(16,17) = 9,1, J_{\text{cis}}(9,10) = J_{\text{cis}}(17,18) = 13,2$	H–C(10), H–C(17)
–1,26	<i>dd</i>	$J(12,13) = J(14,15) = 9,6, J_{\text{trans}}(11,12) = J_{\text{trans}}(15,16) = 14,8$	H–C(12), H–C(15)

Das zweite mögliche Rotationsisomere **6''** kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht nachgewiesen werden. Diese Tatsache lässt die Schlussfolgerung zu, dass nach der Rotation einer (*E*)-Doppelbindung in **6** zum Konformationsisomeren **6'** die Rotation der zweiten (*E*)-Doppelbindung zu **6''** nicht möglich ist, d.h. die Rotation der beiden (*E*)-Doppelbindungen ist voneinander abhängig. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 110° werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die für **6** zu erwartenden 7 Signale beobachtet. Erhöht man die Temperatur auf $> 110^\circ$, tritt allmählich eine Isomerisierung zu dem thermodynamisch begünstigten (*Z,E,E,Z,E*)-Diepoxy[18]annulen(10.0) **7** ein (Fig. 4 und Tab. 2)⁴⁾.

2.3. (*Z,E,E,Z,E*)-Diepoxy[18]annulen(10.0) **7**. Sowohl im $^1\text{H-NMR}$ - als auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7** treten jeweils 14 Signalgruppen mit gleicher Intensität auf,

³⁾ Numerierung willkürlich; für systematische Namen, s. *Exper. Teil*.

⁴⁾ In Tab. 2 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **6** bei 135° aufgelistet, von den Signalen des entsprechenden Isomers **7** (Fig. 4) wurde subtrahiert.

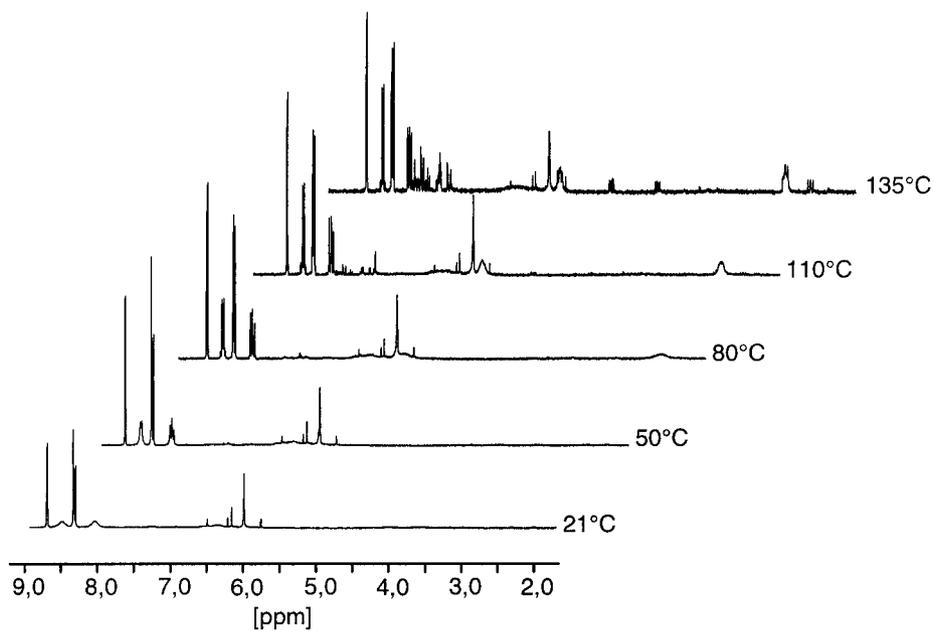
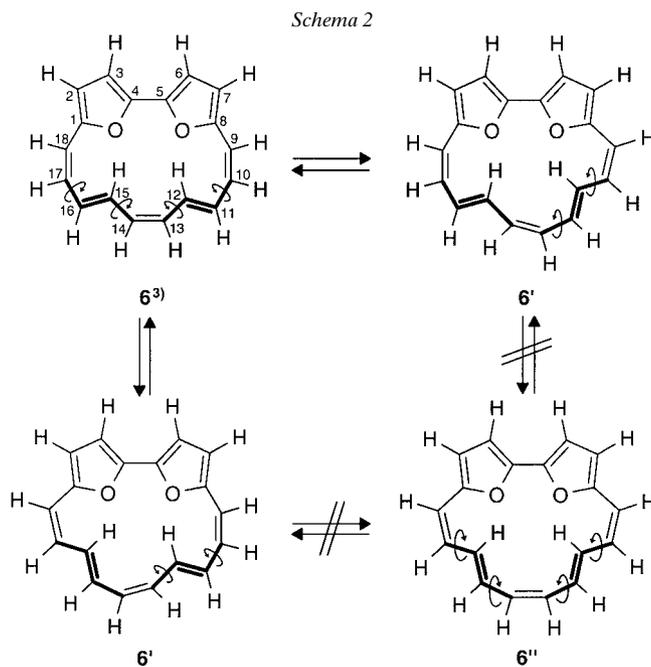
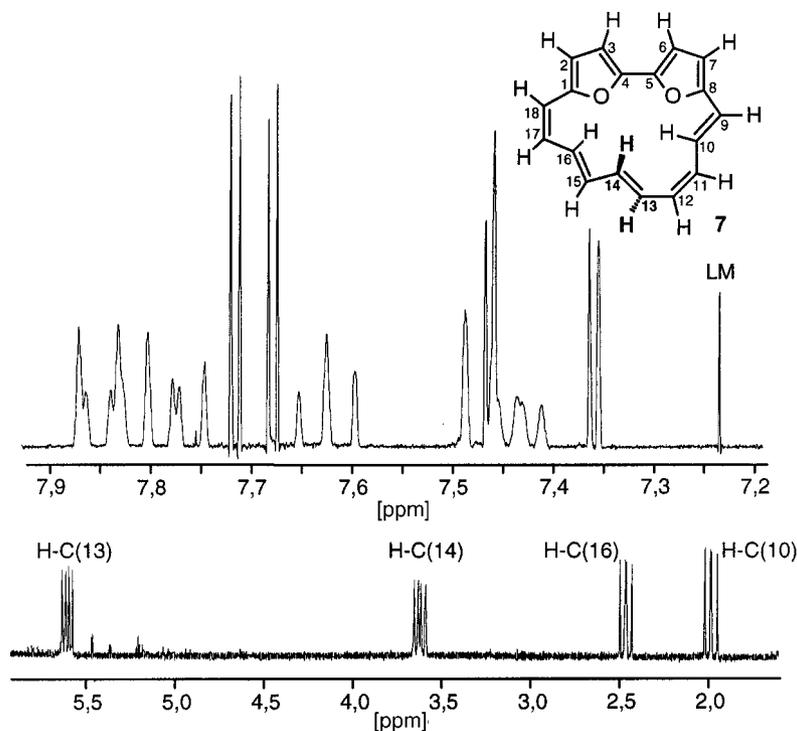


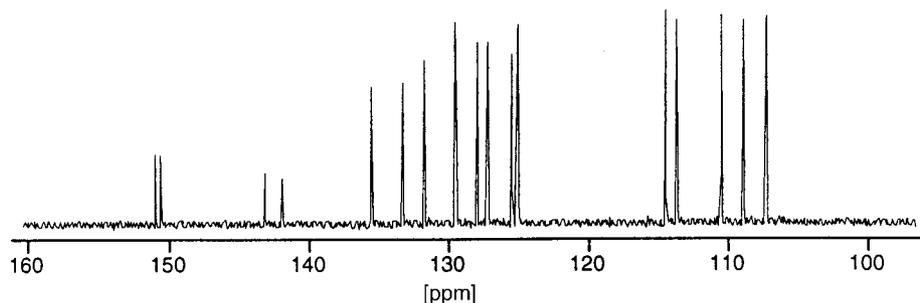
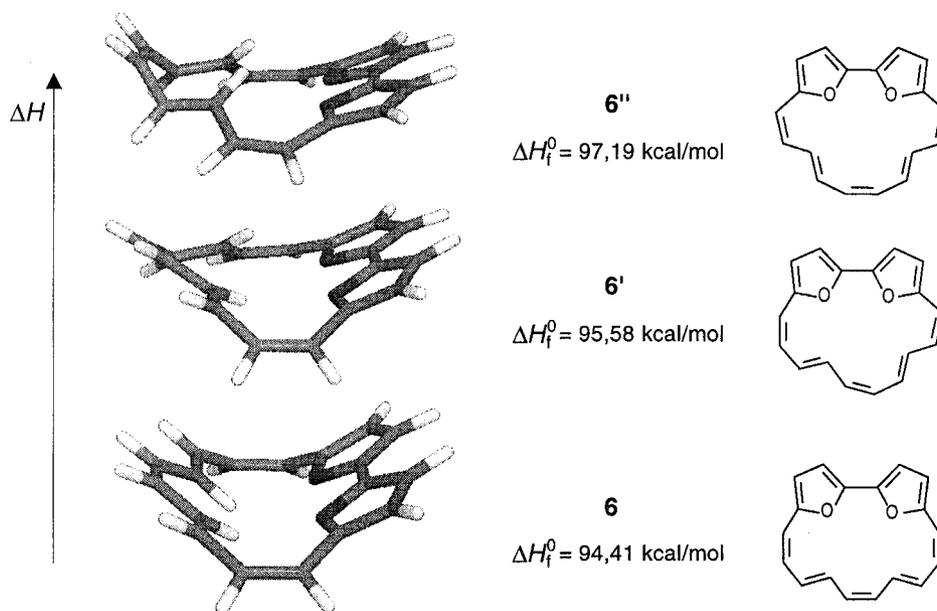
Fig. 4. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄) von **6** von 21° bis 135°

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) von **6** bei 135°

δ [ppm]	Multiplizität	$^3J(\text{H,H})$ [Hz] ³⁾	Zuordnung ³⁾
8,41	<i>d</i>	$J(2,3) = J(6,7) = 3,8$	H–C(3), H–C(6)
8,19	<i>dd</i>	$J(12,13) = J(14,15) = 10,3$	H–C(13), H–C(14)
8,05	<i>d</i>	$J_{\text{cis}}(9,10) = J_{\text{cis}}(17,18) = 12,4$	H–C(9), H–C(18)
8,05	<i>d</i>	$J(2,3) = J(6,7) = 3,8$	H–C(2), H–C(7)
7,82	<i>dd</i>	$J(10,11) = J(16,17) = 10,7, J_{\text{cis}}(9,10) = J_{\text{cis}}(17,18) = 12,3$	H–C(10), H–C(17)
5,73	<i>dd</i>	$J(10,11) = J(16,17) = 10,1, J_{\text{trans}}(11,12) = J_{\text{trans}}(15,16) = 14,8$	H–C(11), H–C(16)
2,65	<i>dd</i>	$J(12,13) = J(14,15) = 10,2, J_{\text{trans}}(11,12) = J_{\text{trans}}(15,16) = 14,8$	H–C(12), H–C(15)

was auf eine unsymmetrische Verbindung mit C_1 -Symmetrie schliessen lässt. Die eindeutige Zuordnung von **7** zur (*Z,E,E,Z,E*)-Konfiguration gelingt durch NOESY-, COSY- und C,H-Korrelationsexperimente. Die experimentellen Befunde sprechen für das Vorliegen eines aromatischen Systems, allerdings ist der diamagnetische Ringstrom relativ schwach ausgeprägt. Die inneren Perimeterprotonen (H–C(10), H–C(14), H–C(16)) zeigen die für aromatische Systeme charakteristische Hochfeldverschiebung, während die äusseren Perimeterprotonen ebenso wie die Furan-Protonen zu tiefem Feld verschoben werden (Fig. 5). Bemerkenswert ist die Verschiebung von H–C(13) zu hohem (δ 5,60) und die von H–C(14) (im Vergleich zu H–C(10) (δ 1,98) und H–C(16) (δ 2,46)) zu tiefem Feld (δ 3,62), was auf eine fast senkrechte Stellung

Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **7**³⁾

Fig. 6. ^{13}C -NMR-Spektrum (100,6 MHz, CDCl_3) von **7**Fig. 7. Semiempirisch berechnete Geometrien der Konformationsisomeren **6**, **6'** und **6''**

der (*E*)-Doppelbindung zwischen den beiden Protonen zur Molekülebene schliessen lässt. Der schwach ausgeprägte diamagnetische Ringstrom bestätigt dies ebenso wie semiempirische Berechnungen auf AM1-Niveau (s. unten).

Nach diesen Ergebnissen besitzt **7** offenbar keine dynamischen Eigenschaften. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten 14 Signalgruppen, wobei die Peaks bei 114,53 und 114,49 zusammenfallen (Fig. 6).

2.4. *Quantenmechanische Rechnungen von 6 auf AM1-Niveau.* Die quantenmechanischen Rechnungen auf semiempirischem Niveau (AM1) [8] mit dem Programm MOPAC [9] bestätigen die experimentellen Ergebnisse. Das Rotationsisomere **6** besitzt mit 94,41 kcal/mol die niedrigste Standardbildungsenthalpie. Das Isomere **6'** liegt um 1,17 kcal/mol energetisch höher, der Energieunterschied von **6** zu **6''** beträgt 2,78 kcal/mol (Fig. 7).

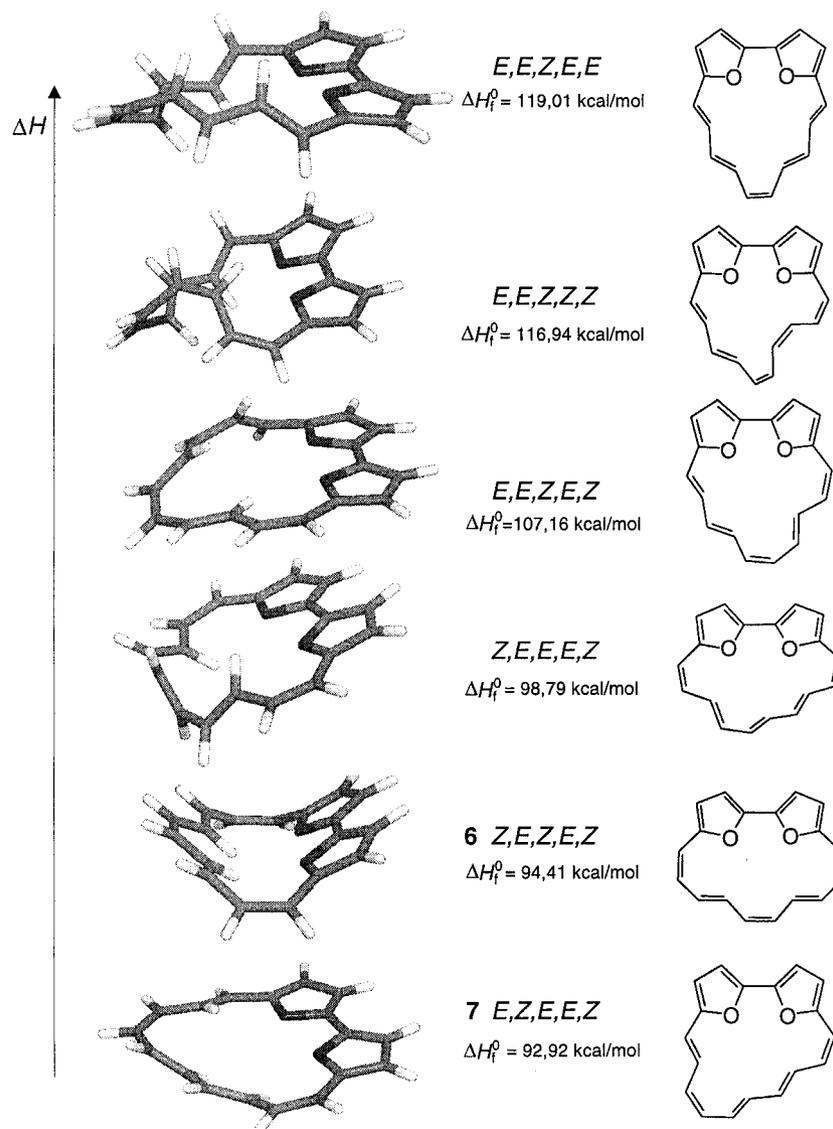


Fig. 8. Vergleich semiempirisch berechneter Konfigurationsisomere der Diepoxy[18]annulene(10.0)

Semiempirische Berechnungen der verschiedenen Konfigurations- und Rotationsisomeren stimmen mit den experimentellen Befunden überein. So ist das (*E,Z,E,E,Z*)-Isomere **7** um 1,49 kcal/mol energieärmer als das (*Z,E,Z,E,Z*)-Isomere **6**, was sich möglicherweise auch im Produktverhältnis der beiden Isomeren widerspiegelt. Weitere denkbare konfigurationsisomere Diepoxy[18]annulene(10.0) befinden sich in der Energieskala auf höherem Niveau und besitzen keine auch nur annähernd planaren Strukturen (Fig. 8).

3. Schlussfolgerung. – Als Ergebnis lässt sich zusammenfassen, dass von allen bislang beschriebenen Diepoxy[18]annulenen **6–9** nur das (*Z,E,Z,E,Z*)-Diepoxy-[18]annulen **6** dem [18]Annulen (**1**) vergleichbare dynamische Eigenschaften besitzt⁵). In **6** sind die rotierenden (*E*)-Ethendiyl-Bindungen von (*Z*)-Ethendiyl-Bindungen flankiert. Offenbar sind eine planare (*Z,E,Z*)-Einheit und eine niedrige Ringspannung Voraussetzung für die Dynamik des Systems. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass das Diepoxy[18]annulen(6.4) **8** trotz der (*Z,E,Z*)-Brücke wegen der Ringspannung des Systems (Ergebnis von AM1-Rechnungen) keine dynamischen Eigenschaften aufweist.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Synthese von 2-(Furan-2-yl)-1,3-dioxolan und die nachfolgende Hydrolyse zum Dialdehyd **11** erfolgt auf bekanntem Weg [6]. NMR-Spektren: *Bruker-ARX-400*-Spektrometer (¹H bei 400,13 MHz, ¹³C bei 100,61 MHz und ³¹P bei 162 MHz) und *Bruker-AC-250* Spektrometer (¹H bei 250,13 MHz) δ in ppm bzgl. SiMe₄ (¹H und ¹³C) bzw. bzgl. externer 85% H₃PO₄-Lsg.

Berechnungen. Die semiempirischen quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programm MOPAC 6.00 [9] durchgeführt. Alle berechneten Strukturen wurden mit der AM1-Methode [8] als 'closed-shell'-Systeme mit der RHF-Näherung ohne Symmetrie-Restriktionen optimiert, die gefundenen Minimumstrukturen und Übergangszustände wurden durch Schwingungsanalysen charakterisiert.

(all-*E*)-5,5'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[penta-2,4-dienal] (**13**). Zur Lsg. von 2,31 g (10,0 mmol) (*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[*prop*-2-enal] (**12**) und 9,40 g (22,0 mmol) [(1,3-Dioxan-2-yl)methyl]triphenylphosphonium-bromid [7] in 100 ml abs. DMF tropft man unter N₂ bei 90° unter Rühren eine aus 0,23 g (32,0 mmol) Li-Sand und 100 ml abs. MeOH frisch bereitete LiOMe-Lsg. innerhalb von 90 min zu. Nach weiteren 12 h bei 90° lässt man auf RT. abkühlen, giesst die braune Lsg. auf ca. 200 ml H₂O und schüttelt mit Et₂O aus. Die vereinigte organische Phase wird 3 × mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Aus dem erhaltenen dunkelbraunen Öl scheiden sich hellbraune Kristalle ab. Zur Entfernung des Triphenylphosphin-oxids wird chromatographiert (Kieselgel, AcOEt). Das nach Eindampfen als dunkelrotes Öl erhaltene Bis-dioxolan wird in 50 ml THF gelöst und mit 50 ml 10% HCl-Lsg. hydrolysiert. Nach 2 h Rühren bei RT. wird auf 250 ml H₂O gegossen und der ausfallende braune Niederschlag abfiltriert, mit H₂O gewaschen und 10 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Umkristallisation aus Nitromethan liefert 2,38 g (81%) **13**. Hellbraune Nadeln. Schmp. 241–243° (Zers.). ¹H-NMR (400,13 MHz, (D₆)DMSO): 9,58 (*d*, ³*J* = 8,1, 2 H, H–C(1,1')); 7,50 (*dd*, ³*J* = 9,4, 14,9, 2 H, H–C(3,3')); 7,16–7,04 (*m*, 2 H, H–C(4,4')); 7,10 (*d*, ³*J* = 15,1, 2 H, H–C(5,5')); 7,03 (*d*, ³*J* = 3,6, 2 H, H–C(4'',4''')); 6,99 (*d*, ³*J* = 3,6, 2 H, H–C(3'',3''')); 6,33 (*dd*, ³*J* = 8,1, 15,1, 2 H, H–C(2,2')). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO): 193,83 (C(1,1')); 152,06 (C5'',5'''); 151,94 (C(3,3')); 146,14 (C(2'',2''')); 131,43 (C(2,2')); 127,85 (C(4,4')); 125,25 (C(5,5')); 116,24 (C(3'',3''')); 110,43 (C(4'',4''')). EI-MS (70 eV): 294 (100, *M*⁺), 147 (24, *M*²⁺), 277 (15, [*M* – OH]⁺), 265 (16, [*M* – CHO]⁺). Anal. ber. für C₁₈H₁₄O₄ (294,29): C 73,46, H 4,79; gef.: C 73,25, H 5,01.

(*Z,E,Z,E,Z*)- und (*Z,E,E,Z,E*)-1,4:5,8-Diepoxy[18]annulene(10.0) (= 1*Z*,3*Z*,5*Z*,7*Z*,9*E*,11*E*,13*Z*,15*Z*,17*Z*)- bzw. (1*Z*,3*Z*,5*Z*,7*E*,9*Z*,11*E*,13*E*,15*Z*,17*Z*)-19,20-Dioxatricyclo[14.2.1.1^{2,5}]jicosa-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonen; **6** bzw. **7**). Zu 2,62 g (40 mmol) Zn-Pulver und 1 ml abs. Pyridin in 200 ml abs. THF unter N₂ werden bei RT. 3,79 g (20 mmol, 2,2 ml; *d* = 1,73) TiCl₄ mit der Spritze zugegeben und 30 min zum Sieden erhitzt (grünliche Suspension → schwarz). Alle folgenden Reaktionsschritte werden unter Lichtausschluss durchgeführt. Bei einer Ölbadtemp. von 100–110° wird über ein Verdünnungsknie mit aufgesetztem *Mariott*'schen Rohr eine Lsg. von 0,54 g (1,83 mmol) **13** in 450 ml abs. THF innerhalb von 18 h zugetropft. Nach weiteren 6 h bei 100–110° kühlt man ab und hydrolysiert unter kräftigem Rühren mit 200 ml 10% wässr. K₂CO₃-Lsg. Das abgeschiedene Produkt wird abfiltriert und das Filtrat mit insgesamt 350 ml Et₂O ausgeschüttelt. Die org. Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Das erhaltene rote Öl wird 3 × chromatographiert (1 × Kieselgel und CH₂Cl₂, 2 × Kieselgel und AcOEt/Cyclohexan 1:3). Aus der 1. Zone werden 43 mg (9%) **7** und aus der 2. Zone 11 mg (3%) **6** isoliert.

⁵) Für das 1,16:10,13-Diepoxy-4,6-didehydro[18]annulen wurde bereits eine Rotation der (*E*)-Doppelbindung beschrieben, die bei –53,5° eingefroren ist: 'mobiles Dehydroannulen' [10].

Daten von 7: Dunkelrotviolette Kristalle. Schmp. 135° (Zers.). ¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃)³: 7,85 (*d*, ³*J* = 15,6, H–C(9)); 7,83 (*dd*, ³*J* = 10,0, 14,7, H–C(15)); 7,77 (*dd*, ³*J* = 10,2, 12,6, H–C(11)); 7,71 (*d*, ³*J* = 3,6, H–C(6)); 7,67 (*d*, ³*J* = 3,6, H–C(3)); 7,62 (*t*, ³*J* = 11,2, H–C(17)); 7,47 (*d*, ³*J* = 11,7, H–C(18)); 7,46 (*d*, ³*J* = 3,6, H–C(2)); 7,43 (*dd*, ³*J* = 7,7, 9,5, H–C(12)); 7,35 (*d*, ³*J* = 3,6, H–C(7)); 5,60 (*dd*, ³*J* = 7,3, 15,7, H–C(13)); 3,62 (*dd*, ³*J* = 10,0, 16,0, H–C(14)); 2,46 (*dd*, ³*J* = 11,9, 14,8, H–C(16)); 1,98 (*dd*, ³*J* = 12,7, 15,6, H–C(10)). ¹³C-NMR (100,61 MHz, CDCl₃): 150,97, 150,52, 143,13, 141,94 (C(1), C(4), C(5), C(8)); 135,51 (C(14)); 133,31 (C(16)); 131,74 (C(15)); 129,56 (C(12)); 127,95 (C(11)); 127,25 (C(10)); 125,43 (C(13)); 125,05 (C(17)); 114,53 (C(18)); 114,49 (C(9)); 113,70 (C(2)); 110,46 (C(7)); 108,87 (C(6)); 107,26 (C(3)). EI-MS (70 eV): 262 (100, *M*⁺). Anal. ber. C₁₈H₁₄O₂ (262,29): C 82,42, H 5,38, gef.: C 82,06, H 6,30.

Daten von 6: Dunkelrotviolette Kristalle. Schmp. 165° (Zers.). ¹H-NMR: *Tab. I*. EI-MS (70 eV): 262 (100, *M*⁺).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky, A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4307; J. Gilles, J. F. M. Oth, F. Sondheimer, E. P. Woo, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2177; M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274; F. Sondheimer, R. Wolovsky, *ibid.* **1962**, *84*, 260; F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.* **1963**, *7*, 363.
- [2] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 445; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 406; W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 448; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 409.
- [3] H. Ogawa, C. Fukuda, T. Imoto, I. Miyamoto, Y. Taniguchi, T. Koga, Y. Nogami, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1045.
- [4] H. Ogawa, N. Sadakari, T. Imoto, I. Miyamoto, H. Kato, Y. Taniguchi, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 417.
- [5] G. M. Badger, J. A. Elix, G. E. Lewis, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 1221.
- [6] G. Märkl, Th. Knott, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11763.
- [7] T. M. Cresp, M. V. Sargent, P. Vogel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 37.
- [8] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [9] Victor Lobanov, 'MOPAC PC-Version 6.00', University of Florida, 1996.
- [10] H. Ogawa, J. Mukae, Y. Taniguchi, H. Kato, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *46*, 4929.

Eingegangen am 13. November 1999