

BENZO[18]ANNULEN ¹⁾

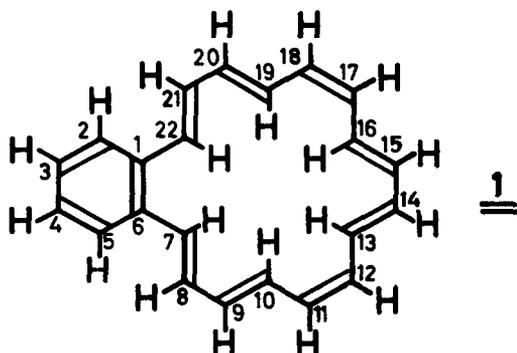
Ute E. Meissner, Annelies Gensler und Heinz A. Staab*

Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut

Jahnstrasse 29, D-69 Heidelberg

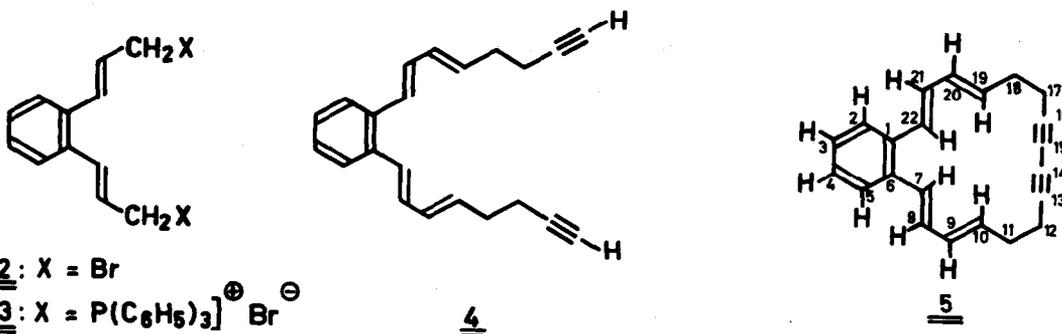
(Received in Germany 29 October 1976; received in UK for publication 25 November 1976)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Störung der Annulene-Konjugation durch Kondensation mit benzoiden Untereinheiten ^{1,2)} berichten wir über Synthese und spektroskopische Eigenschaften des Benzo[18]annulens (1), bei dem im Gegensatz zu den bisher untersuchten Benzo[4n]- und Benzo[4n+2]annulenen das Annulene-System weder durch größere Abweichungen von der Planarität noch durch Dreifachbindungen beeinflusst ist.



Zur Darstellung von 1 wurde 1,2-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzoldibromid ³⁾ in doppelter Wittig-Reaktion mit Acetaldehyd (Natriumäthanolat, Äthanol, 0° C) zu 1,2-Bis(1-propenyl)benzol ⁴⁾ umgesetzt (nach GC-Trennung und ¹H-NMR-Identifikation 45 % trans-trans-, 48.5 % cis-trans- und 6.5 % cis-cis-Isomere ⁵⁾). Reaktion mit N-Bromsuccinimid (CCl₄, 24 h, 76° C) ergab trans-trans-1,2-Bis(3-brom-prop-1-enyl)benzol (2, Schmp. 93-4° C, 40 % Ausb.) ⁴⁾, das mit Triphenylphosphan (sied. Acetonitril, 24 h) zu trans-trans-1,2-Bis(3-triphenylphosphonio-prop-1-enyl)benzoldibromid (3, Schmp. 264-7° C, 66 % Ausb.) ⁴⁾ umgesetzt wurde. Reaktion mit 4-Pentinal ⁶⁾ (n-Butyllithium, Äther/Tetrahydrofuran, 2 h, -50° C) führte zu einem cis-trans-Isomerengemisch von 1,2-Bis(octa-1,3-dien-7-inyl)benzol, aus dem chromatographisch (Kieselgel, CCl₄) das all-trans-Isomere 4 isoliert wurde (Schmp. 75-6° C, 18 % Ausb.) ⁴⁾.

Intramolekulare oxidative Kupplung (Kupfer(II)-acetat, Dimethylformamid, 2 h, 95° C) ergab das 18-gliedrige Ringsystem 13,14,15,16-Tetrahydro-11,12,17,18-tetrahydro-benzo[a]cyclooctadecen (5, Schmp. 112-3° C, 47 % Ausb.) ⁴⁾. ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): AA'BB' mit δ_A 2.34 (mc, 4 H, H-11,18) und δ_B 2.43 (mc, 4 H, H-12,17); ABCDX₂ mit δ_A 6.71 (H-7,22), δ_B 6.45 (H-8,21), δ_C 6.34 (H-9,20), δ_D 5.90 (H-10,19), $J_{AB} = 15.8$, $J_{BC} = 10.5$, $J_{CD} = 15.0$, $J_{AC} = 0.8$, $J_{BD} = 0.8$, $J_{CX} = 1.0$, $J_{DX} = 7.3$ Hz; AA'BB' mit δ_A 7.19 (mc, 2 H, H-3,4) und δ_B 7.30 (mc, 2 H, H-2,5).



Aus 5 entstand durch prototrope Isomerisierung (Kalium-tert.butanolat, tert. Butanol/Benzol, 2,5 h, 90° C) Benzo[18]annulen (1, "Benzo[a]cyclooctadecen", 8 % Ausb.), das nach Chromatographie (Aluminiumoxid, CCl₄) und Kristallisation aus Äther als licht- und luftempfindliche rotbraune Kristalle vom Schmp. 148° C ⁴⁾ erhalten wurde. Elektronenspektrum: λ_{\max} 341 nm (ϵ 64.565), 415 (7.762), in Cyclohexan [vgl. dazu die nicht cyclisch-konjugierte Vorstufe 5: λ_{\max} 263 nm (ϵ 47.863), 298 (14.454)].

Im ¹H-NMR-Spektrum von 1 (Abb. 1) ⁷⁾ absorbieren die 'aromatischen' Protonen als AA'XX'-System mit δ_A 8.05 (H-2,5) und δ_X 7.4 (H-3,4). Die Absorptionen der 'olefinischen' Protonen können mit Ausnahme des 6H-Multipletts δ 6.98 - 6.81 in guter Annäherung als Spektrum erster Ordnung ausgewertet werden; Entkopplungsexperimente führen zu folgenden Zuordnungen: δ 7.34 ('dd', 2 H, H-8,21), δ 6.64 ('dd', 2 H, H-9,20), δ 4.95 ('dd', 2 H, H-10,19), δ 4.80 ('d', 2 H, H-7,22), δ 4.75 ('dd', 2 H, H-13,16) mit $J_{7,8} = 15$, $J_{8,9} = 6.3$, $J_{9,10} = 15$ und $J_{10,11} = 10$ Hz. Bei 1 können nach den chemischen Verschiebungen also zwei Absorptionsgruppen unterschieden werden, die jedoch nicht

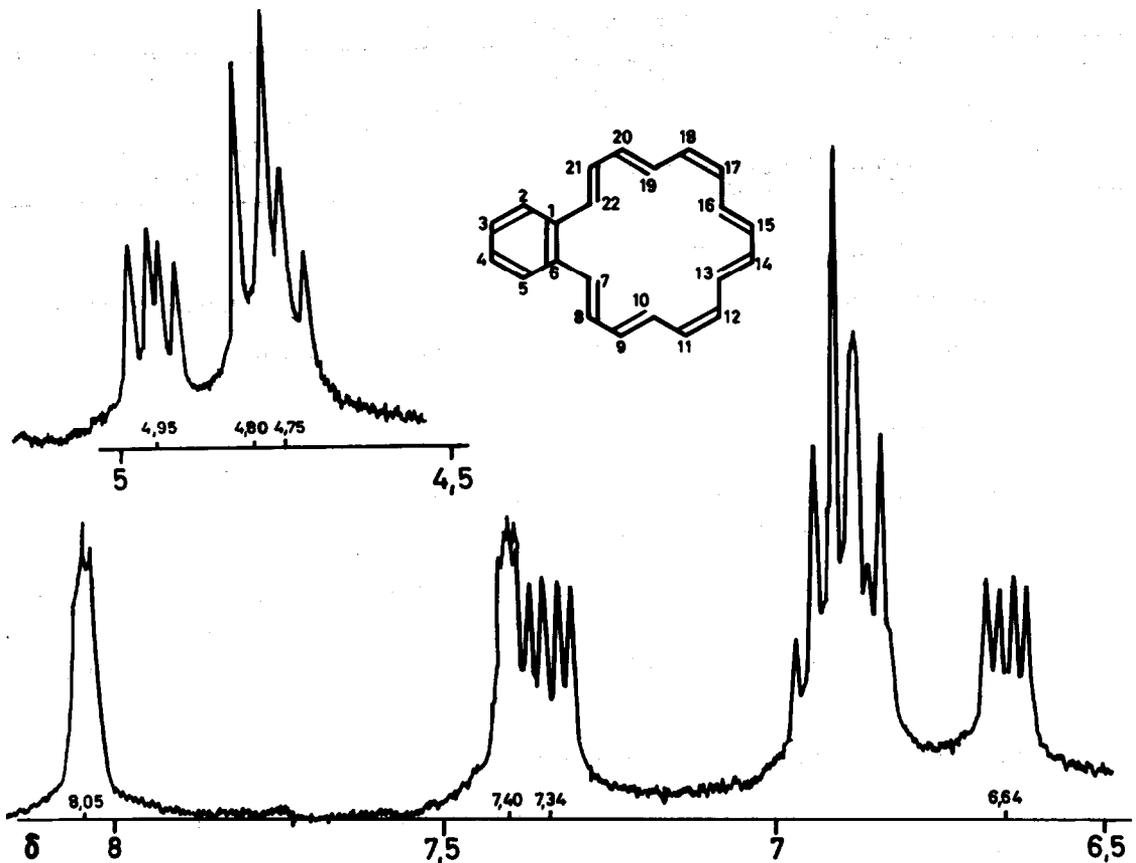


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ von 1 (360 MHz, $\text{CS}_2/\text{d}_6\text{-Aceton}$)

den 'aromatischen' und 'olefinischen' Protonen, sondern den 14 äußeren Protonen (δ 6.64 - 8.05) und den sechs inneren Protonen (δ 4.75 - 4.95) zuzuordnen sind. Der Unterschied von 2.54 ppm zwischen den inneren Protonen H-7,22 und ihren äußeren Nachbarn H-8,21 ist hierfür charakteristisch. Abb. 2 zeigt die Hoch- und Tieffeldverschiebungen im Vergleich zu den entsprechenden Protonen in der nicht cyclisch-konjugierten Vorstufe 5.

Die 360 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 1 beweisen durch die sehr weitgehende Absorptionszuordnung klar den diatropen Charakter des [18]Annulens-Systems in 1; sie zeigen jedoch in Übereinstimmung mit früheren Befunden ^{1,2)}, daß der diamagnetische Ringstrom des monocyclischen [18]Annulens durch Benzo-Anellierung beträchtlich geschwächt wird ⁸⁾.

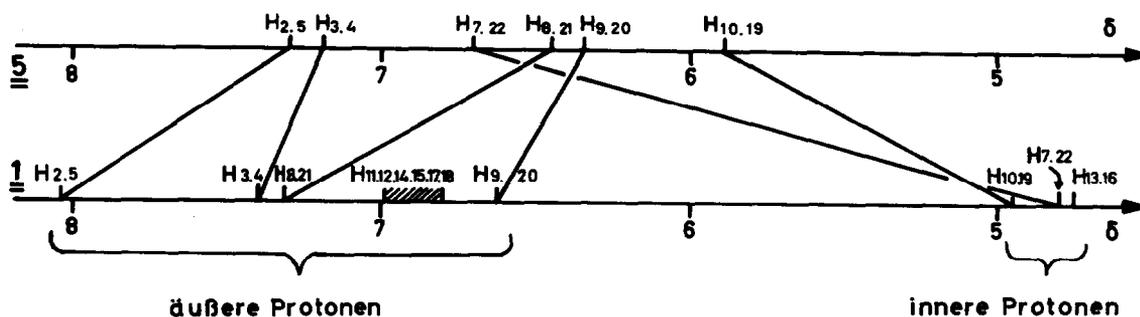


Abb.2. Vergleich der ^1H -NMR-Absorptionen von 1 und 5

- 1 Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, 26. Mitteil. - 25. Mitteil.: H.A.Staab und H.J.Shin, Chem. Ber. (im Druck).
- 2 U.E.Meissner, B.Meissner und H.A.Staab, Angew.Chem. 85, 957 (1973); Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 12, 916 (1973); Chem.Ber. (im Druck); U.E.Meissner, A.Gensler und H.A.Staab, Angew.Chem. 88, 374 (1976); Angew.Chem.Int.Ed. Engl. 15, 365 (1976).
- 3 C.E.Griffin, K.R.Martin und B.E.Douglas, J.Org.Chem. 27, 1627 (1962).
- 4 Elementaranalysen, Molekulargewichte und spektroskopische Daten bestätigen die angenommenen Strukturen.
- 5 Siehe H.Heimgartner, L.Ullrich, H.-J.Hansen und H.Schmid, Helv.Chim.Acta 54, 2313 (1971).
- 6 F.Bohlmann und R.Miethe, Chem.Ber. 100, 3861 (1967).
- 7 Wir danken Herrn Professor J.Dabrowski und Herrn D.Griebel aus unserem Institut für ihre Unterstützung bei dem ^1H -NMR-Teil dieser Arbeit.
- 8 Vgl. die theoret. Berechnungen von G.Ege und H.Vogler, Tetrahedron 31, 569 (1975); s.a. D.Cremer und H.Günther, Liebigs Ann.Chem. 763, 87 (1972).